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[1], Н.В. Ивченко[1], Н.А. Никитина[1], Т.Б. Починок[2]

[1]Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
пл. Свободы 4, Харьков, Украина, 61022; reshetnyak@univer.kharkov.ua
[2]Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская 149, Краснодар, Россия, 350040

Поступила: 18 июня 2012 г / Принята к публикации: 29 декабря 2012 г.

Для фотометрического и визуально-тестового 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-} предложено использовать коммерческие фотопленки с иммобилизованными металлоиндикаторами: 4-(2-пиридилазо)-резорцином, нитрозо-Р-солью, эриохромцианином R, ализариновым красным S, пирокатехиновым фиолетовым и нитхромазо. Найдены оптимальные условия иммобилизации реагентов и металлокомплексов в пленке. Результаты микроскопических исследований показали, что металлоиндикаторы иммобилизуются только в желатиновом слое фотопленки, структура и морфология которого не меняется после модифицирования. Методом вискозиметрии определено значение pH в изоэлектрической точке отвержденного желатина (4.46 ± 0.04). Оценены метрологические характеристики фотометрических и визуальных определений с использованием индикаторных пленок; правильность определений доказана независимыми методами.

E.A. RESHETNYAK, N.V. IVCHENKO, N.A. NIKITINA, T.B. POCHINOK. *INDICATOR FILMS BASED ON GELATIN GEL FOR DETERMINATION OF Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) AND SO_4^{2-}. The commercial photographic films with immobilized metal indicators 4-(2-pyridylazo)resorcinol, nitroso-R-salt, eriochrome cyanine R, alizarin red S, pyrocatechol viole, nitchromazo are recommended to use for the photometric and visual-test determination of Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) and SO_4^{2-}. The optimal conditions for reagent and metal complexes immobilization are founded. The results of microscopic investigations shown that metal indicators are immobilized only in photo film gelatin layer; the structure and morphology of gelatin layer don't change after modification. The pH value of isoelectric point of hardened gelatin (4.46 ± 0.04) was determined by the viscometry method. The metrological characteristics for photometric and visual determination using transparent solid-phase reagents were evaluated; the accuracy of the determinations was confirmed by independent methods.*

Ключевые слова: желатиновые пленки, изоэлектрическая точка, металлоиндикатор, иммобилизация, ионы металлов, сульфат-ион, фотометрия, визуальная колориметрия.

Keywords: gelatin films, isoelectric point, metal indicator, immobilization, metal ions, sulfate ion, photometry, visual colorimetry.

Иммобилизация известных аналитических реагентов на сорбентах различной природы лежит в основе разработки новых методик анализа для контроля загрязнителей в объектах окружающей среды.

В ряде случаев для проведения индикаторных реакций более удобными могут быть оптически прозрачные полимерные материалы: полиметакрилатные матрицы [1], триацетилцеллюлоза [2-4], этилцеллюлоза [5], желатиновые пленки [6-11].

Полимерная среда может оказывать влияние на оптические, кислотно-основные и комплексообразующие свойства реагентов [6, 12-15], это расширяет их аналитические возможности. Чувствительные элементы обычно изготавливают в виде матриц, которые фотометрируют или используют для визуальной колориметрии.

Перспективность применения пленок на основе отвержденного желатинового геля, нанесенного на прозрачную полимерную подложку, обусловлена их механической прочностью, эластичностью, высокой емкостью по отношению к вводимым реагентам. Гидрофильность геля, наличие в макромолекулах желатина большого числа заряженных групп обеспечивают эффективное проникновение ионных форм реагентов из водных растворов в

 © Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок

массив полимера, что приводит к десятикратному (и более) концентрированию реагента в объеме геля и сохранению химических свойств, которые реагент проявляет в водном растворе [8, 12].

С другой стороны, наличие неполярных фрагментов в макромолекулах желатина позволяет вводить в пленки умеренно гидрофобные соединения. Путем зондирования среды отвержденного желатинового геля фотопленок сольватохромными индикаторами Райхардта было показано [16], что полярность указанной среды занимает промежуточное положение между ацетоном и этанолом и приближается к полярности таких растворителей как нитрометан, пентанол-2, пропиленкарбонат.

Желатин — амфолит, изоэлектрическая точка (pI) щелочного желатина находится в интервале pH 4.8-5.1, при pH<pI суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при pH>pI — отрицательный [9]. На примере ксантеновых, сульфофталеиновых и азокрасителей было установлено [6, 12], что при pH ниже изоэлектрической точки среда отвержденного желатина, нанесенного на прозрачную подложку в коммерческих фотопленках, усиливает кислотные свойства индикаторов, т.е. желатин проявляет свойства катионного поверхностно-активного вещества. При pH выше pI усиливаются основные свойства красителей, иммобилизованных в пленке, т.е. влияние отрицательно заряженной желатиновой матрицы подобно влиянию мицеллярных растворов анионных ПАВ.

Такое поведение желатиновой пленки позволило авторам работ [7, 8, 16-20] оптимизировать условия иммобилизации реагентов в желатиновой матрице, учитывая заряд реагентов, их кислотно-основные свойства и гидрофобность. Описаны процессы одностадийной иммобилизации ряда металлоиндикаторов [8, 17-19], ароматических аминов [7] и реакции синтеза в желатиновом слое азокрасителей [20]. В ряде случаев для улучшения извлечения в пленку гидрофобных органических соединений предлагается введение сопутствующих компонентов, например, додецилсульфата натрия [7].

Цель данной работы — исследовать реакции взаимодействия Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) с металлоиндикаторами, иммобилизованными в отвержденном желатиновом геле коммерческих фотопленок, и изучить возможности применения прозрачных комплексообразующих твердофазных реагентов для фотометрического и визуально-тестового определения перечисленных аналитов.

В качестве металлоиндикаторов выбраны 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), нитрозо-Р-соль (НРС), эриохромцианин R (ЭХЦ), ализариновый красный S (АК), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) и нитхромазо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики исследований

Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Концентрацию исходных растворов солей металлов устанавливали методом титриметрии [21]. По точной навеске готовили исходные водные растворы: 0.03 моль/л НРС, 0.005 моль/л ПАР, $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л нитхромазо, 0.005 моль/л АК, 0.005 моль/л ПКФ, 0.5 моль/л цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), 0.05 моль/л Na_2SO_4, 1 моль/л NaF и 0.33% $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор ЭХЦ с массовой концентрацией 0.7 мг/л готовили по методике, приведенной в [22]. Требуемые значения pH в растворах создавали добавками кислот (HCl, HNO_3) или ацетатным буфером.

Для изготовления чувствительных элементов применяли фотографическую пленку для офсетной печати фирмы Agfa; из желатинового слоя фотопленки предварительно полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium). Бесцветные и прозрачные образцы пленок размером 2.5×3.5 см погружали на 20-45 мин в растворы реагентов, извлекали из растворов с помощью пинцета и сушили на воздухе. Окрашенные образцы хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте.

Пленки фотометрировали на фотоколориметре КФК-3, закрепляя непосредственно в кюветном отделении прибора. Светопоглощение пленок с реагентом измеряли относительно бесцветной пленки, а пленок с металлокомплексами — относительно пленки с реагентом.

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

Значение pH в изоэлектрической точке отвержденного желатина устанавливали методом вискозиметрии. С этой целью образцы фотопленки выдерживали длительное время в теплой дистиллированной воде, набухший желатиновый слой механически снимали и готовили растворы с массовой долей желатина 0.3% и различным значением pH (от 3.7 до 5.8). Для измерения вязкости приготовленных растворов использовали капиллярный вискозиметр Оствальда ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0.56 мм. Фиксировали время истечения из капилляра вискозиметра 10 мл раствора желатина и, для сравнения, 10 мл воды. Относительную вязкость вычисляли по формуле:

$$\eta_{отн} = t_i / t_0,$$

где t_0 и t_i — время истечения воды и раствора желатина соответственно.

Строили графическую зависимость относительной вязкости от pH раствора и находили значение pH, которому соответствовало минимальное значение $\eta_{отн}$.

Пробы подземной и колодезной воды готовили к анализу следующим образом: в случае определения Al(III) с ЭХЦ пробы воды объемом 500 мл концентрировали в 10-20 раз путем упаривания и разлагали с персульфатом аммония [23]; остаток раствора переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляли аскорбиновую кислоту, ЦПХ и доводили до метки буферным раствором с pH 5.5; в случае определения Sr(II), Ba(II) и сульфатов воду фильтровали, при необходимости разбавляли, отбирали аликвоту в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли этанол, аликвоты растворов $BaCl_2$, HCl, NaF и доводили дистиллированной водой до метки.

Для определения массовой концентрации металлов в уксуснокислом растворе, контактирующем длительное время с пищевой посудой [24, 25], образцы эмалированной, алюминиевой посуды и посуды, изготовленной из синего стекла, наполняли раствором уксусной кислоты (4%) и оставляли на сутки.

Растворы сливали, упаривали в 10-20 раз, 5-10 мл полученного раствора вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, буфером или кислотой устанавливали нужное значение pH, добавляли маскирующие реагенты и доводили дистиллированной водой до метки. При анализе водопроводной и колодезной воды подготовку проб проводили аналогичным способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам вискозиметрических исследований была получена зависимость от pH относительной вязкости растворов, приготовленных из желатинового геля фотопленки (рис. 1).

Эксперимент повторили трижды, задавая в каждой серии измерений по 10 значений pH. На основании полученной зависимости оценили величину pH, соответствующую минимальной относительной вязкости, а, следовательно, изоэлектрической точке отвержденного желатинового геля — pI=4.46±0.04.

Найденное значение pI оказалось немного ниже диапазона pH, ограничивающего значения pI водных растворов щелочного желатина [9]. Изучение микроструктуры фотопленок с помощью инвертированного оптического микроскопа в режиме 60-ти кратного увеличения показало, что после введения модификаторов (реагентов и металлокомплексов) структура и морфология отвержденного желатинового геля не меняются; размеры включений, образовавшихся при формировании геля на подложке, остаются неизменными и не превышают 5-8 мкм (рис. 2 (2, 3)).

Образцы модифицированных пленок равномерно окрашены. Поперечное электронное сканирование фотопленок (рис. 2 (1)) показало, что реагенты распределены только в желатиновом слое, толщина которого составляет 20-25 мкм.

Неоднородность микроструктуры отвержденного желатинового геля не является мешающим фактором для применения фотопленок в фотометрическом и визуально-тестовом анализе [6-8, 12, 16, 19, 27], для проведения темплатного синтеза в желатиновом слое фотопленки [9].

Выбирая условия иммобилизации реагентов и комплексов в пленке, мы учитывали установленное значение pI отвержденного желатина, электростатический характер взаимодействия заряженных частиц с желатиновой матрицей и оптимальные условия комплексообразования в растворе (табл. 1). Анионные формы реагентов АК, НРС и нитхромазо вводили в пленку при pH<4.5, незаряженную форму пиридилазорезорцина — при pH 5-6. При оптимальных условиях взаимодействия Al(III) с ЭХЦ и ПКФ (pH 5-6) [26] анионные формы красителей и комплексы вымывались из пленки.

Введение катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида резко изменило свойства комплексов ионов Al^{3+} с ЭХЦ и ПКФ как в растворе, так и в желатиновой плёнке. В обоих случаях изменился цвет продуктов реакции в результате образования ионных ассоциатов [27, 28], усилилась контрастность реакций — от 85 до 100 нм в случае ЭХЦ и от 135 до 160 нм в случае ПКФ.

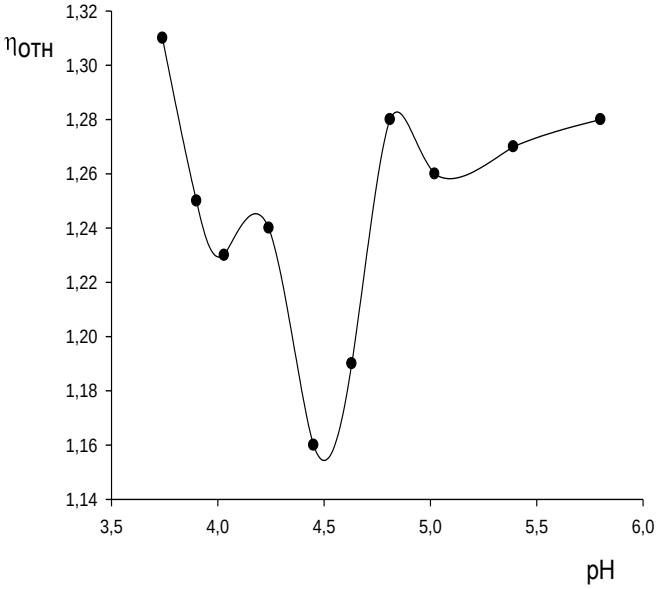


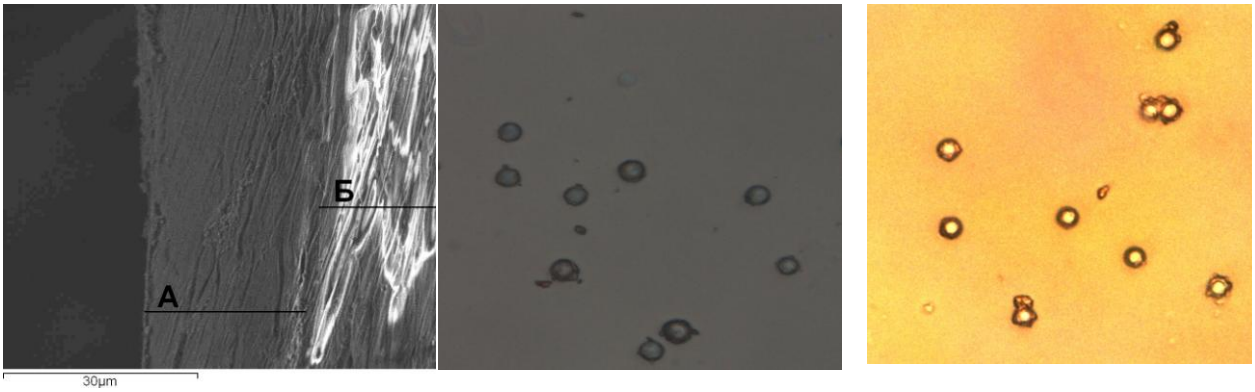
Рис. 1. Зависимость от pH относительной вязкости 0.3%-ого раствора желатина, приготовленного из отвержденного геля

Введение в пленку ЦПХ привело, с одной стороны, к гидрофобизации желатиновой матрицы (катионы ПАВ частично экранировали отрицательно заряженные функциональные группы макромолекул желатина), с другой стороны, привело к нейтрализации заряда реагентов и комплексов, а, следовательно, к их стабилизации в желатиновой матрице в нужном диапазоне pH.

При переходе из раствора в пленку оптические характеристики всех индикаторов и металлокомплексов практически не изменились, смещение максимумов поглощения для них либо отсутствовало, либо не превышало 10 нм.

Интенсивность окраски модифицированных пленок при хранении не менялась в течение длительного времени (более года).

Способность желатиновых пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами извлекать из растворов и удерживать ионы металлов свидетельствует о перспективности их использования в качестве оптически прозрачных аналитических твердофазных реагентов.



1 2 3

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

Таблица 1. Условия иммобилизации реагентов и металлокомплексов в желатиновой пленке

Реагент	c, 10^{-3} моль/л	pH	Преобладающая форма	t, мин	Цвет (λ_{max}, нм)	M^{n+}	pH	t, мин	Цвет (λ_{max}, нм)
ПАР	1.0	5-6	H_2R	45	желтый (410)	Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}	5	15	красный (520)
НРС	1.5	2	HR^{2-}	20	желтый (370)	Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}	2	20	коричнев (490)
ЭХЦ (ЦПХ)	0.5	5.5	H_2R^{2-}, HR^{3-}	20	оранжев. (510)	Al^{3+}	5.5	20	синий (610)
ПКФ (ЦПХ)	0.5	6.0	H_3R^{-}	20	св.-зел. (440)	Al^{3+}	6,0	20	сине-зел. (680)
АК	0.5	2.0	H_2R^{-}	20	оранжев. (435)	Al^{3+}	3.5	20	красный (505)
Нитхромазо	0.3·	1.5	H_2R^{4-}	20	синий (590)	Ba^{2+}, Sr^{2+}	3.5	5	бирюзов. (675)

Применение индикаторных пленок для фотометрического и визуально-тестового определений

Для всех изученных систем интенсивность поглощения комплексов в пленке пропорционально увеличивалась с ростом концентрации металлов в растворе, закон светопоглощения выполнялся. Это позволило применить индикаторные пленки для фотометрического и визуального определения металлов в водных средах, используя градуировочную зависимость и цветовую шкалу соответственно.

В табл. 2 приведены метрологические характеристики методик анализа — диапазоны линейности градуировочных зависимостей и значения пределов определения аналитов (c_{lim}). Оценку c_{lim} по градуировочному графику проводили согласно рекомендациям [29], значение предела визуального определения оценивали по цветовой шкале статистическим методом [30].

Найденные значения пределов определения сопоставимы со значениями c_{lim} известных твердофазно-спектроскопических и тестовых методик анализа с использованием модифицированных сорбентов, не требующих предварительного концентрирования пробы.

Например, предел определения Co(II) с нитрозо-Р-солью, иммобилизованной на поверхности силикагеля, методом спектроскопии диффузного отражения составил 10 мг/л [31]; значения пределов тестового определения Al(III) с использованием твердофазных реагентов на основе хромазурола S, закрепленного в ксерогеле [32], на хроматографической бумаге [33] и тканевых полосах [34], составили 0.3 мг/л, 0.05 мг/л и 0.1 мг/л соответственно.

Нами было установлено, что на результаты всех определений с использованием предлагаемых твердофазных реагентов мешающее влияние ионов K^+, Na^+, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} начинает проявляться при их 2000-4000-кратном молярном избытке, ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-} — при 200-500-кратном избытке, ионов Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} — при 200-300-кратном избытке (в случае НРС, ЭХЦ, ПКФ и АК).

Существенное мешающее влияние на сигнал индикаторных пленок с ЭХЦ, ПКФ и АК оказывают ионы Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, поэтому при определении Al(III) в анализируемые растворы вводили маскирующие компоненты (аскорбиновую кислоту, NaF, тиомочевину, $Na_2S_2O_3$).

Образцы пленок с иммобилизованным пиридилазорезорцином могут быть использованы только для определения суммарного содержания Co(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II), т.к. спектры поглощения комплексов перекрываются, значения λ_{max} соответствуют области длин волн 510-530 нм. Результаты фотометрического и визуального определения суммы металлов в пробах колодезной воды приведены в табл. 3.

Используя метод атомно-абсорбционной спектроскопии, доказали правильность определений.

Индикаторные пленки с иммобилизованными ЭХЦ, АК и ПКФ применили для определения Al(III) в природных объектах разной сложности: в пробах подземной воды, в пробах водопроводной воды и в уксуснокислых растворах, контактировавших длительное время с алюминиевой посудой (табл. 3).

Отсутствие систематических погрешностей в результатах определений подтвердили независимым фотометрическим методом с алюминоном [35].

Желатиновые пленки с иммобилизованной нитрозо-Р-солью могут быть использованы как для раздельного фотометрического определения Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III), так и для оценки их суммарного содержания.

Как видно из рис. 3, в длинноволновой области спектры поглощения комплексов Co(II), Cu(II) и Ni(II) не перекрываются со спектром поглощения комплекса Fe(III).

Это позволяет определить Fe(III) в присутствии остальных металлов, не применяя дополнительных приемов маскирования и разделения; пленки после погружения в исследуемый раствор фотометрируют при 720 нм.

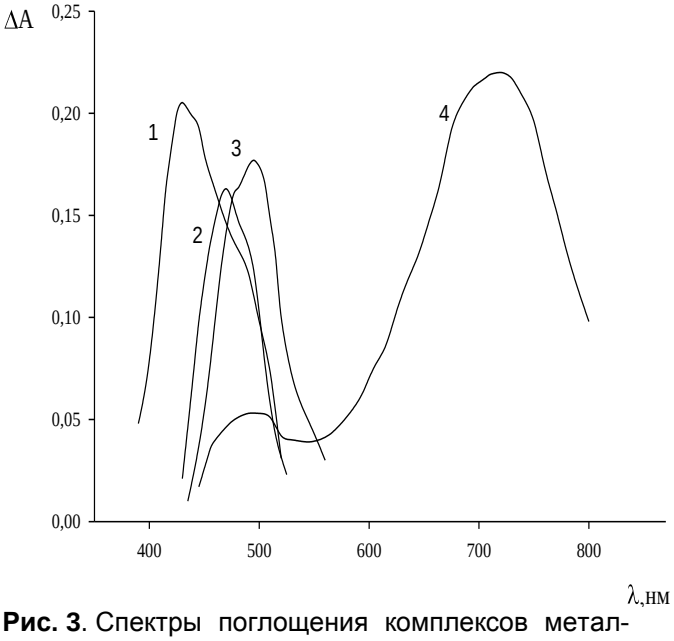


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов металлов с НРС, иммобилизованных в желатиновой пленке: 1 — Co^{2+}, 2 — Ni^{2+}, 3 — Cu^{2+}, 4 — Fe^{3+}. (в растворах $c(Cu^{2+})=c(Ni^{2+})=c(Fe^{3+})=1\cdot10^{-4}$ моль/л, $c(Co^{2+})=5\cdot10^{-5}$ моль/л; pH = 2)

Таблица 2. Метрологические характеристики методик анализа с использованием индикаторных пленок

Реагент	Аналит	Диапазон определяемого содержания, мкмоль/л	c_{lim}, мкмоль/л (мг/л)	
			СФ	тест-метод
ПАР	$^{*}\Sigma M^{2+}$	3 – 250	3.0	0.22
НРС	Co^{2+}	5 – 100	4.5 (0.26)	0.40 (0.24)
НРС	Fe^{3+}	6– 100	5.0 (0.28)	0.54 (0.30)
НРС	Cu^{2+}	8 – 150	6.7 (0.42)	0.49 (0.31)
НРС	Ni^{2+}	8 – 250	7.5 (0.44)	0.68 (0.40)
НРС	$^{*}\Sigma M^{n+}$	8 – 150	7.2	0.53
ЭХЦ (ЦПХ)		5 – 40	3.3 (0.09)	4.2 (0.11)
АК	Al^{3+}	15 – 320	13 (0.35)	11 (0.30)
ПКФ (ЦПХ)		17 – 160	15 (0.41)	22 (0.59)
Нитхромазо	$^{*}(Ba^{2+}+ Sr^{2+})$	2500 – 20000	2400	-
	SO_4^{2-}	16 – 24	10 (0.97)	-

Примечание. * — в каждом растворе все ионы металлов имели равные молярные концентрации

Таблица 3 . Результаты определения Al(III) и суммы металлов Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), в водных средах

Объект анализа		Индикаторные пленки		Контрольный метод (N=3, P=0.95)
		СФ (N=3, P=0.95)	Тест-метод (интервал разброса результатов, N=10)	
c(Al(III)), мг/л				
ЭХЦ				
Водопроводная вода		0.077 ± 0.009	0.075 (0.055–0.110)	0.068 ± 0.004
Подземная вода		0.0125 ± 0.0011	0.013 (0.010–0.030)	0.0128 ± 0.0007
Уксуснокислые вытяжки		АК		0.58 ± 0.04
		0.48 ± 0.08	0.5 (0.4–0.8)	
		ПКФ		
		0.55 ± 0.10	0.5 (0.3–1.0)	
c(ΣM^{2+}), мкмоль/л				
ПАР				
Колодезная вода	№1	1.18 ± 0.08	1.1 (0.8–1.5)	1.31 ± 0.07
	№2	0.95 ± 0.10	1.0 (0.8–1.5)	0.96 ± 0.06
	№3	< 0.4	< 0.3	0.095 ± 0.010

Содержание Co(II), Cu(II) и Ni(II) в том же объекте оценивают, используя следующий алгоритм:

1) пленки с иммобилизованными комплексами всех металлов фотометрируют при длине волны 490 нм, соответствующей их максимальному суммарному поглощению:

$$A_{\Sigma}^{490} = A_{Cu}^{490} + A_{Co}^{490} + A_{Ni}^{490} + A_{Fe}^{490} = k_{Cu}^{490}c_{Cu} + k_{Co}^{490}c_{Co} + k_{Ni}^{490}c_{Ni} + k_{Fe}^{490}c_{Fe}$$

где k_{Cu}^{490}, k_{Co}^{490}, k_{Ni}^{490}, k_{Fe}^{490} — коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей, полученных предварительно для Cu(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III) при λ=490 нм;

2) в отдельной порции анализируемого раствора при pH 2 маскируют Fe(III) и Cu(II) добавками NaF и тиомочевины; пленки с реагентом после 20-минутного выдерживания в растворе сушат и фотометрируют при двух длинах волн, соответствующих максимальному поглощению комплексов Co(II) и Ni(II) — 430 и 470 нм соответственно; вычисляют концентрацию металлов, решая систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} A_{\Sigma}^{430} &= k_{Co}^{430}c_{Co} + k_{Ni}^{430}c_{Ni} \\ A_{\Sigma}^{470} &= k_{Co}^{470}c_{Co} + k_{Ni}^{470}c_{Ni} \end{aligned}\right\}$$

где k_{Co}^{430}, k_{Ni}^{430}, k_{Co}^{470}, k_{Ni}^{470} — коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей, полученных для Co(II) и Ni(II);

3) содержание Cu(II) вычисляют по формуле:

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

Результаты анализа модельной смеси представлены в табл. 4.

Стандартное отклонение найденной концентрации Cu(II) самое большое по величине, поскольку зависит от неопределенности оценок концентрации других металлов.

Таблица 4. Результаты фотометрического определения ионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} в модельном растворе с HPC, иммобилизованной в пленке (n=3, P=0.95)

M^{n+}	Значения коэффициентов чувствительности	c(M^{z+}), мкмоль/л		S_r, %
		Введено	Найдено	
*Co^{2+}	k_{Co}^{490}=2300, k_{Co}^{430}=4350, k_{Co}^{470}=2840	20	22 ± 4	4.2
*Ni^{2+}	k_{Ni}^{490}=990, k_{Ni}^{430}=540, k_{Ni}^{470}=340	20	18 ± 4	5.2
Cu^{2+}	k_{Cu}^{490}=1590	20	18 ± 7	9.0
Fe^{3+}	k_{Fe}^{490}=420, k_{Fe}^{720}=2200	50	52 ± 4	1.8

Примичание. *c(NaF)=$5\cdot10^{-4}$ моль/л, c($(NH_2)_2CS$)=$1\cdot10^{-4}$ моль/л

Таблица 5. Результаты определения Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в уксуснокислых растворах, контактировавших со стеклянной и эмалированной посудой (n=3, P=0.95)

Аналит	c(M^{z+}), мг/л				ПДК, мг/л [36]
	Индикаторные пленки (СФ)		ААС		
	эмаль	стекло	эмаль	стекло	
Fe(III)	0.23 ± 0.04	< 0.04	0.22 ± 0.02	0.023 ± 0.004	0.30
Ni(II)	< 0.06	< 0.06	< 0.005	0.056 ± 0.005	0.10
Cu(II)	< 0.05	< 0.05	0.0025± 0.0006	0.0064 ± 0.0011	1.00
Co(II)	< 0.03	< 0.03	< 0.005	< 0.005	0.10

Таблица 6. Результаты фотометрического определения сульфатов и суммы Ba(II) и Sr(II) в пробах подземной воды (P=0.95, n=3)

Проба	Индикаторные пленки	Контрольный метод
	c(SO_4^{2-}), ммоль/л	
№1	2.4 ± 0.5	2.19 ± 0.13
№2	0.83 ± 0.11	0.88 ± 0.04
№3	14.3 ± 1.3	14.4 ± 0.2
	c(Ba(II), Sr(II)), ммоль/л	
№4	51 ± 5	50 ± 3
№5	20 ± 9	23 ± 2

Индиаторные пленки с НРС применили для определения металлов в уксуснокислом растворе, контактировавшим с эмалированной и стеклянной посудой (табл. 5), а также для определения Fe(III) в водопроводной воде.

Найденная массовая концентрация железа в воде по предлагаемой методике составила 0.32 ± 0.07 мг/л (n=3, P=0,95), а результат фотометрического определения Fe(III) с фенантролином в этой же пробе – 0.28 ± 0.03 мг/л (n=3, P=0.95).

Индикаторные пленки с нитхромазо применили для фотометрического определения суммы Ba(II) и Sr(II) и для косвенного определения сульфатов. Спектры поглощения иммобилизованных в пленке комплексов бария и стронция с нитхромазо перекрываются, максимумы поглощения соответствуют 665-670 нм. Попытки отделения Ba(II) от Sr(II) путем осаждения его в виде $BaCrO_4$ не привели к желаемому результату из-за неполного осаждения бария и соосаждения стронция.

Косвенное фотометрическое определение сульфатов основано на оценивании избытка ионов бария, оставшихся в растворе после образования сульфата бария, по реакции с иммобилизованным в пленке нитхромазо.

Согласно ранее разработанной методике [19], готовили градуировочные водно-этанольные растворы с постоянной (и избыточной) концентрацией бария ($2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и переменной концентрацией сульфатов ($(1.6–9.4) \cdot 10^{-5}$ моль/л при pH 1.5; одновременно готовили раствор сравнения, не содержащий сульфатов.

Желатиновые пленки с нитхромазо выдерживали 15 мин в растворах и фотометрировали при λ_{max}=640 нм относительно бесцветной пленки. Вычисляли разности светопоглощений комплексов в пленках, выдержанных в растворе сравнения и в градуировочных растворах: $\Delta A_i = A_{BaR,max} – A_{BaR,i}$. Получали градуировочную зависимость ΔA_i от c(SO_4^{2-}).

Результаты фотометрического определения сульфатов, Ba(II) и Sr(II) в пробах подземной воды представлены в табл. 6. Пробы фильтровали, при необходимости разбавляли. Правильность определений доказали методом атомно-эмиссионной спектроскопии в случае Ba(II) и Sr(II), фотометрическим методом — в случае сульфатов [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в работе исследования показали, что иммобилизованные в отвержденном желатиновом геле фотопленок металлоиндикаторы (4-(2-пиридилазо)-резорцин, нитрозо-Р-соль, эриохромцианин R, ализариновый красный S, пирокатехиновый фиолетовый и нитхромазо) могут быть использованы как прозрачные твердофазные реагенты для визуально-тестового и фотометрического 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-}.

Пределы определения аналитов согласно предложенных методик сопоставимы со значениями c_{lim} для известных твердофазно-спектроскопических и тестовых методик анализа без предварительного концентрирования пробы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны сотрудникам лаборатории биолого-химического факультета Белгородского государственного университета за помощь в проведении измерений на инвертированном оптическом микроскопе Nikon Digital Eclipse Ti-E, сотрудникам лаборатории диагностики структуры и свойств наноматериалов научно-образовательного центра Кубанского государственного университета за помощь в проведении измерений на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7500F, профессору Ю.В. Холину (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина) за интерес к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофото-метрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу. *Журн. аналит. хим*. 2010, 65(2), 153-157.

2. Rastegarzadeh S., Rezaei V. Optical sensor for silver based on 5(p-dimethyl-aminobenzylidene)rhodamine immobilized on a triacetylcellulose membrane. *Журн. аналит. хим*. 2008, 63(9), 985-989.

3. Joshi J.M., Pathak P.N., Pandey A.K., Manchanda V.K. Optode for uranium(IV) determination in aqueous medium. *Talanta*. 2008, 76(1), 60-65.

4. Ensafi A.A., Isfahani Z.N. A simple optical sensor for cadmium ions assay in water samples using spectrophotometry. *Журн. аналит. хим*. 2011, 66(2), 155-161.

5. Choi Martin M.F. Fluorimetric optode membrane for sulfide detection. *Analyst*. 1998, 123(7), 1631-1634.

6. Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrossyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films. *J. Braz. Chem. Soc*. 2011, 22(5), 855-864.

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

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

9. Михайлов О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. Москва: Научный Мир, 2004, С. 236.

10. Geethakrishman T., Palanisamy P.K. Generation of phase-conjugate wave in acid blue 7 dye-doped gelatin film. *Current Science*. 2005, 89(11), 1894-1898.

11. Bagal-Kestwal D., Kestwal R.M., Chiang B.H., Karve M.S. Development of dip-strip sucrose sensors: applications of plant invertase immobilized chitosan-guar gum, gelatin and polyacrylamide films *Sens. Actuators, B*. 2011, 160(1), 1026-1033.

12. 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.* 2005, №669. Химия. Вып. 13(36), 67-82.

13. Hashemi P., Zarjani R.A. A wide range pH optical sensor with mixture of Neutral Red and Thionin immobilized on an agarose film coated glass slide. *Sens. Actuators, B.* 2008, 135(1), 112-115.

14. Kuznetsov V.V, Yakunina I.V. Peculiarities of thermodynamic behavior of immobilized acid-base indicators in membrane optodes. *Sens. Actuators, B.* 1997, 42(2), 85-88.

15. Yari A., Papi F. Ultra trace mercury(II) detection by a highly selective new optical sensor. *Sens. Actuators, B*, 2011, 160(1), 698-704.

16. Коновалова О.Ю. Індикаторні плівки на основі желатинового гелю для виявлення та визначення лікарських органічних речовин: *Автореф. Дис. Канд. Хім. Наук: 02.00.02. ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків,* 2009.

17. Нікітіна Н.О. Тест-методи хімічного аналізу з візуальною індикацією: метрологічне забезпечення, нові тест-системи: *Автореф. Дис. Канд. Хім. Наук: 02.00.02. ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків,* 2006.

18. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Кармазина В.Э. Влияние материала носителя на предел обнаружения при визуальном тестировании. *Вестн. Харьк. нац. Ун-та.* 2007, №770. Химия. Вып. 15(38), 119–125.

19. 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.* 2010, №895. Химия. Вып. 18(41), 74–81

20. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Реакции синтеза азокрасителей в отвержденном желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитритов. *Журн. аналит. химии*. 2007, 62(4), 357-363.

21. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вьюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика. Москва: Мир, 1975. С. 536.

22. Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2 т. Т. 1. Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», 2001. С. 260.

23. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Т. 1. Основные методы. Москва, 1987. С. 592.

24. ГОСТ 24788-2001. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Москва: Издательство стандартов, 1990. С. 14.

25. ГОСТ 30407-96. Посуда и декоративные изделия из стекла. Москва: Издательство стандартов, 2002. С. 28.

26. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. Москва: Наука, 1971. С. 267.

27. Решетняк Е.А., Ивченко Н.В., Шевченко В.Н., Никитина Н.А.. Чувствительный элемент на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованным эриохромцианином Р для фотометрического и тестового определения алюминия в водных средах. *Научное наследие Н.П. Комаря и современные проблемы.* Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2012, с. 311-333.

28. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. Москва: Наука, 1991. С. 251

29. Lloyd A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Purres Appl. Chem*. 1995, 67(10), 1699-1723.

30. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики. *Журн. аналит. хим*. 2004, 59(10), 1101-1108.

31. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. Palladium(II) and and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt. *Mendeleev Commun.* 2009, 19(3), 167-169.

32. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г. Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуролом S. *Журн. аналит. химии.* 2004, 59(5), 475–479.

33. Наджафова О.Ю., Лагодзинская С.В., Сухан В.В. Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах. *Журн. аналит. химии*. 2001, 56(2), 201–205.

34. 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*. 2007, 62(3), 318–323.

35. ГОСТ 18165-81. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации алюминия. Москва: Издательство стандартов, 1990. С. 7.

36. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами: Гигиенические нормативы 2.3.3.972-00. Москва: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава Росси, 2000. С. 55

37. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Москва: Издательство стандартов, 2003. С. 6.