

УДК 543.422+543.067.5+546.62

Е. А. Решетняк, Н. В. Ивченко, В. Н. Шевченко, Н. А. Никитина
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, г. Харьков

ЖЕЛАТИНОВАЯ ПЛЕНКА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ЭРИОХРОМЦИАНИНОМ R – ТВЕРДОФАЗНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ(III)

Предложен оптически прозрачный твердофазный аналитический реагент для фотометрического и визуально-тестового определения алюминия(III) в водных средах. Индикаторная пленка получена путем физической иммобилизации металлоиндикатора эриохромцианина R в желатиновом слое фотопленки. Показано, что индикаторную реакцию нужно проводить при pH 5,5 в присутствии катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида. Установлен состав продукта реакции и оценены количественные характеристики процесса комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка: степень извлечения и коэффициент распределения Al(III) между фазами, условная константа устойчивости комплекса. Определены метрологические характеристики фотометрического и визуального определения Al(III) с использованием предложенного твердофазного реагента.

Ключевые слова: алюминий(III), желатиновая пленка, эриохромцианин R, иммобилизация, твердофазные аналитический реагент, фотометрия, визуальная колориметрия.

Введение. Модифицирование сорбентов путем иммобилизации реагентов или закрепления функционально-аналитических групп на их поверхности лежит в основе получения разнообразных твердофазных аналитических реагентов. Применение твердофазных реагентов в первую очередь связано с необходимостью концентрирования и отделения аналитов, что позволяет существенно повысить чувствительность и селективность аналитических определений [1]. Процедура анализа с использованием твердофазного реагента предполагает извлечение определяемого элемента или вещества в фазу модифицированного сорбента за счет его взаимодействия с реагентом-модификатором, т.е. проведение твердофазной экстракции, и дальнейшее определение выделенного компонента непосредственно в фазе сорбента [1, 2].

Перспективными для анализа объектов окружающей среды и биологических проб считают оптически прозрачные полимерные материалы с иммобилизованными реагентами. Их можно фотометрировать, использовать в визуальной колориметрии или использовать в качестве чувствительных элементов в сенсорных устройствах. К таким материалам относят, например, полиметакрилатные матрицы [3], триацетилцеллюлозу [4, 5], этилцеллюлозу [6], желатиновые пленки, в частности, готовые слои отвержденного желатинового геля коммерческих фотографических пленок [7–11]. Такие пленки эластичны, обладают высокой механической, химической и термической устойчивостью; отвержденный желатиновый гель имеет пористую структуру и высокую степень гидратации. В результате высокой «оводненности» желатинового геля поведение реагентов в пленке подобно их поведению в водных растворах, при этом растворимость реагентов в геле может в десятки раз превышать их растворимость в воде [10]. В желатиновых слоях индикаторных пленок были изучены аналитические реакции разного типа, в том числе реакции комплексообразования [9, 12–14]. При выборе оптимальных условий извлечения реагентов в желатиновую матрицу авторы учитывали заряд частиц, их гидрофобность, а также значение pH в изоэлектрической точке полимера (pI), равное $4,5 \pm 0,1$ [14] (при $\text{pH} < 4,5$ суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при $\text{pH} > 4,5$ — отрицательный).

Цель данной работы – изучить особенности протекания цветной реакции взаимодействия Al(III) с комплексообразующим индикатором эриохромцианином R в среде отвержденного желатинового геля, выбрать условия и оценить возможности фотометрического и визуально-тестового определения Al(III) в водных растворах с использованной индикаторной пленки.

Объекты и методы исследования. Для изготовления твердофазного реагента использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм [15], из которого полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium). Для извлечения эриохромцианина R (ЭХЦ) в желатиновую матрицу бесцветные и прозрачные образцы пленок размером $2,5 \times 3,5$ см погружали в раствор реагента с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и pH 5,5 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.

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (ч.), катионное поверхностно активное вещество (ПАВ) цетилпиридиний хлорид (ЦПХ, Merck) с массовой долей основного вещества 96 %, индикатор эриохромцианин R (Сhemapol) квалификации «ч.д.а.». Концентрацию ионов Al^{3+} в исходном растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ устанавливали обратным комплексонометрическим титрованием [16]. Раствор ЭХЦ с массовой концентрацией 0,7 мг/л готовили по методике, приведенной в [17]. Тре-

буемое значения pH в растворах создавали ацетатным буфером, приготовленным из одномолярных растворов уксусной кислоты и щелочи.

Светопоглощение 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. Состав и устойчивость комплекса, образующегося в двухфазной системе вода/желатиновая пленка, устанавливали методом молярных отношений (насыщения) согласно методике, описанной в работах [12, 14]. Для получения кривой насыщения готовили 10–14 растворов с переменной концентрацией Al^{3+} от $7 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, постоянными значениями $c(ЦПХ)=1 \cdot 10^{-4}$ 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. Остаточную концентрацию ЭХЦ в растворе контролировали фотометрически при $\lambda_{max}=510$ нм. Молярную концентрацию реагента в среде желатинового геля вычисляли по формуле:

$$\overline{c(R)} = V(c_1(R) - c_2(R)) / (V_{жс} \cdot k), \quad (1)$$

где $c_1(R)$ и $c_2(R)$ – концентрации ЭХЦ в растворе до и после погружения в него пленок; $V_{жс}$ – объем желатиновой фазы, вычисленный из геометрических размеров пленки; k – количество образцов пленок; $V=25$ мл – объем раствора. Общую концентрацию металла в фазе желатинового геля $\overline{c(M)}$ находили из соотношения (заряд иона металла опущен):

$$\overline{c(M)} = V(c_1(M) - c_2(M)) / (V_{жс} \cdot k), \quad (2)$$

где $c_1(M)$ и $c_2(M)$ – начальная и остаточная концентрации иона Al^{3+} в растворе до и после погружения в него пленок с реагентом. Остаточную концентрацию ионов Al^{3+} определяли, добавляя в растворы после извлечения пленок эриохромцианин и фотометрируя растворы при $\lambda_{max}=610$ нм. По кривой насыщения, представляющей зависимость поглощения комплекса в пленке от величины $\overline{c(M)}$, находили значение $\overline{c(M)'}'$, соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к линейным участкам графика. Эта концентрация отвечает максимальной концентрации комплекса, который может образоваться в выбранных условиях в желатиновой матрице. Соотношение металл : реагент в составе комплекса приравнивали соотношению $\overline{c(M)'}' : \overline{c(R)}$.

Результаты и их обсуждение. Выбор оптимальных условий иммобилизации металлоиндикатора и комплекса в желатиновой пленке. Эриохромцианин R (2-сульфо-3,3-диметил-4-оксифлуксон-5,5-дикарбоновая кислота) – один из наиболее известных металлоиндикаторов, которые применяют для фотометрического определения $Al(III)$ в объектах окружающей среды [18–21].

В молекулу реагента входят заместители, способные участвовать в кислотно-основных равновесиях. В зависимости от кислотности среды индикатор может существовать в различных протонированных формах согласно схемам протолитических равновесий и долевой диаграммы (рис. 1).

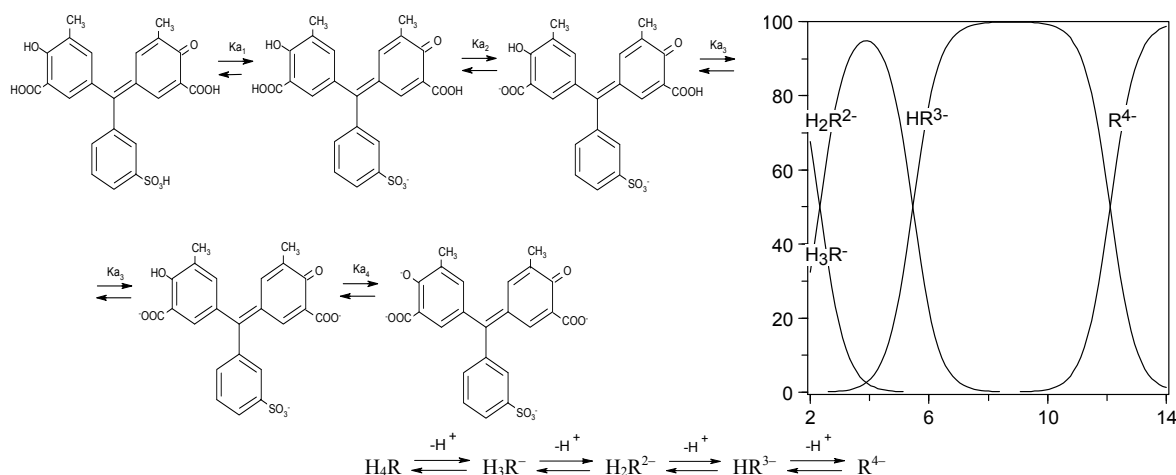


Рис. 1. Схемы протолитических равновесий [22] и долевая диаграмма распределения протонированных форм эриохромцианина R в зависимости от pH раствора ($K_{a1}>0,1$, $K_{a2}=10^{-2,32}$, $K_{a3}=10^{-5,45}$, $K_{a4}=10^{-12,1}$ ($I = 0,1$ моль/л) [23])

Протонированные формы ЭХЦ по-разному окрашены: H_3R – оранжево-красная ($\lambda_{\max}=480$ нм, рН 1), H_2R^{2-} – розово-красная ($\lambda_{\max}=515$ нм, рН 4), HR^{3-} – желтая ($\lambda_{\max}=430$ нм, рН 8), R^{4-} – сине-фиолетовая ($\lambda_{\max}=580$ нм, рН 13) [24].

Эриохромцианин с ионами алюминия образует в водных растворах, в основном, комплексы красно-фиолетового цвета состава 1:1. В справочном издании [23] приведены константы устойчивости комплексов: $\lg K(AlR^+)=13,66$, $\lg K(AlHR)=18,25$, $\lg K(AlH_2R^+)=22,29$. Тихонов В. Н. указывает [24], что при рН 4,1 устойчив комплекс 1:1 ($\lg K=7,62$), а при рН 6,3 может образовываться комплекс с соотношением алюминия к реагенту 1:2. Фотометрическое определение $Al(III)$ в водных объектах ведут при рН 6 и $\lambda_{\max}=535$ нм [20] или при рН 5,4 и $\lambda_{\max}=536-540$ нм [18].

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 рН \geq 4,5 (рН \geq pI) пленка остается бесцветной, т.к. ЭХЦ и его комплекс с $Al(III)$ не проникают в желатиновый слой. Такое поведение металлоиндикатора согласуется с электростатической природой взаимодействия заряженных частиц с желатиновой матрицей: анионные формы реагента эффективно сорбируются только положительно заряженной желатиновой матрицей при рН<pI. Введение катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида в растворы $Al(NO_3)_3$ и ЭХЦ привело к стабилизации реагента и комплекса в желатиновой пленке в нужном диапазоне рН (>4,5). Это произошло, с одной стороны, в результате гидрофобизации желатиновой матрицы — катионы ПАВ частично экранируют отрицательно заряженные функциональные группы макромолекул желатина, с другой стороны, в результате нейтрализации в пленке заряда реагента и комплекса. При погружении в водно-мицеллярный раствор $Al(NO_3)_3$ оранжевые ЭХЦ-ЦПХ-пленки становятся синими. Оптимальное время иммобилизации реагента и комплекса в желатиновой пленке установили на основании кинетических зависимостей, оно составляет 20 мин.

Оптические характеристики иммобилизованных в желатиновой пленке эриохромцианина R и металлокомплекса. Известно [22], что введение катионного ПАВ в растворы фенолкарбоновых кислот, в частности в растворы эриохромцианина R, всегда приводит к сдвигу максимумов поглощения протонированных форм ($\Delta\lambda$) и к небольшому росту интенсивности их поглощения. Эти изменения в спектрах обусловлены образованием ионных ассоциатов анионных форм ЭХЦ с катионом ПАВ, например с цетилпиридиний-ионом ЦП $^+$: 1) $H_3R^+ : ЦП^+ = 1:1$, $\lambda_{\max}=466$ нм, $\Delta\lambda=-(8-14)$ нм; 2) $H_2R^{2-} : ЦП^+ = 1:2$, $\lambda_{\max}=505$ нм, $\Delta\lambda=-(9-10)$ нм; 3) $HR^{3-} : ЦП^+ = 1:3$, $\lambda_{\max}=429$ нм, $\Delta\lambda=-(1-5)$ нм; 4) $R^{4-} : ЦП^+ = 1:4$, $\lambda_{\max}=586$ 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. Присутствие ЦПХ в растворе ЭХЦ приводит к батохромному сдвигу суммарной полосы поглощения ассоциатов с 450 нм до 510 нм, т.е. на 60 нм. После извлечения ЭХЦ в желатиновую пленку при рН 5,5 из раствора, содержащего ЦПХ, вид спектра поглощения и значение его максимума не изменились – $\lambda_{\max}=510$ нм (рис. 2, спектр 1).

Присутствие ЦПХ влияет и на оптические характеристики комплекса ионов Al^{3+} с ЭХЦ как в растворе, так и в отвержденном желатиновом геле. Максимум спектра поглощения комплекса в растворе смещается на 80 нм в длинноволновую область (от 535 до 610 нм); значение λ_{\max} иммобилизованного в пленке комплекса соответствует 610 нм (рис. 2, спектр 2), т.е. не меняется по сравнению с раствором. После введения ЦПХ повышается контрастность индикаторной реакции от 85 до 100 нм.

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

Состав иммобилизованного в желатиновом геле металлокомплекса устанавливаем по кривой насыщения (рис. 3), построенной по данным фотометрических измерений (было получено три кривых насыщения, для каждой серии измерений готовили новые растворы и новые индикаторные образцы). Общую кон-

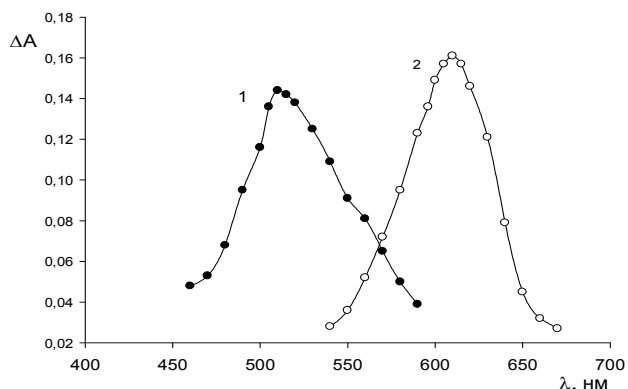


Рис. 2. Спектры поглощения при рН 5,5 ЭХЦ (1) и металлокомплекса (2), иммобилизованных в желатиновой пленке (в растворах: 1 – $c(ЭХЦ)=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(ЦПХ)=0,01$ моль/л; 2 – $c(Al^{3+})=1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(ЦПХ)=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

центрацію Al(III) в пленке $\overline{c(M)}$ вычисляем по формуле (2), а общую концентрацию иммобилизованного реагента $\overline{c(R)}$ – по формуле (1).

По графику (рис. 3) находим значение $\overline{c(M)}$, соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к линейным участкам графика и равное $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение $\text{Al} : \text{ЭХЦ}$ в составе комплекса приравняем соотношению $\overline{c(M)}' : \overline{c(R)} = 3.8 \cdot 10^{-3} : 8.1 \cdot 10^{-3} \approx 1:2$.

Как отмечено выше, в водных растворах исследуемый реагент может образовывать с ионами Al^{3+} комплексы двух видов (1:1 и 1:2), однако в желатиновом геле стабилизируется один вид комплекса с максимальным числом лигандов. Такое же соотношение $\text{Al} : \text{R}$ было установлено в составе ассоциата, образующегося в домицеллярном растворе ЦПХ – $\text{Al} : \text{ЭХЦ} : \text{ЦП} = 1 : 2 : 2$ [22]. Таким образом, число координируемых частиц реагента ионами Al^{3+} в присутствии ПАВ увеличивается как в растворе, так и в пленке. Увеличение числа лигандов в составе комплексов алюминия(III) с другими представителями фенолкарбоновых кислот – силохромом и хромазуролом S – наблюдали при иммобилизации этих комплексов при pH 4–6 в присутствии ПАВ на тонко-слоистых матрицах-тканях: бязи, вискозе, шелке [25].

Количественные характеристики процесса комплексобразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка. Исходя из полученных кривых насыщения, оцениваем значение коэффициента распределения (D) ионов Al^{3+} в двухфазной системе вода/желатиновая пленка, значение степени извлечения металла (R) одним образцом индикаторной пленки площадью $\sim 9 \text{ см}^2$ ($V_{\text{ж}} \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3$) из 25 мл раствора и условную константу (β') равновесия комплексобразования в гетерогенной системе (заряд частиц опущен): $\text{Al} + 2\overline{\text{R}} \Leftrightarrow \overline{\text{AlR}_2}$. Исходные данные для вычисления D, R и β' приведены в таблице.

Таблица

Пример экспериментальной оценки условной константы устойчивости комплекса в желатиновом геле ($k=10$)

№	$\overline{c(R)}$, 10^{-3} моль/л	$c(\text{Al}^{3+})$, 10^{-5} моль/л		$\overline{c(\text{Al}^{3+})} = \overline{c(\text{AlR}_2)}$, 10^{-3} моль/л	$\overline{c^*(R)}$, 10^{-3} моль/л	$\lg \beta'$
		начальная	остаточная			
1	8,1	1,0	0,36	1,14	5,82	6,97
2	8,1	1,5	0,52	1,74	4,62	7,19
3	8,1	2,0	0,63	2,45	3,20	7,58
4	8,1	2,5	1,02	2,65	2,80	7,52
5	8,1	3,0	1,47	2,74	2,62	7,43

Условную константу устойчивости комплекса в желатиновом геле определяем как:

$$\beta' = \overline{c(\text{AlR}_2)} \left\{ \overline{c^*(R)} \right\}^{-2} c^{-1}(\text{Al})$$

где $c(\text{Al})$ – остаточная концентрация алюминия в растворе после извлечения пленок с реагентом, $\overline{c(\text{AlR}_2)}$ и $\overline{c^*(R)}$ – молярные концентрации комплекса и несвязанного в комплекс реагента в объемной фазе желатинового геля, которую находим по формуле: $\overline{c^*(R)} = \overline{c(R)} - 2\overline{c(\text{AlR}_2)}$. Среднее значение логарифма условной константы устойчивости комплекса $\text{Al}(\text{ЭХЦ})_2$ в желатиновой пленке составляет: $\lg \beta' = 7.3 \pm 0.3$. Судя по найденному значению β' , при иммобилизации ЭХЦ в отвержденном желатиновом геле устойчивость комплекса с Al(III) , по сравнению с раствором, существенно понижается, но значение константы остается достаточно высоким. Это согласуется с результатами, полученными разными авторами, исследовавшими равновесие комплексобразования на различных сорбентах [12, 14, 26, 27].

Желатиновые пленки не относятся к высоко концентрирующим сорбентам, однако концентрация Al(III) в желатиновой матрице увеличивается по сравнению с водным раствором примерно в сто раз (таблица). На основании этих данных можно оценить количественные характеристики D и R как:

$$D = \overline{c(\text{Al})} / c(\text{Al}), \quad R = D / (D + 1/r),$$

где $c(\text{Al})$ – концентрация алюминия в растворе после извлечения одной пленки с реагентом, $r = V_{\text{ж}} / V_{\text{п-па}}$. Усредненные значения характеристик составляют: $D = 128 \pm 13$, $R = (8,2 \pm 0,8) \%$.

Полученные результаты показывают, что, несмотря на «кажущееся» снижение устойчивости комплекса при переходе из раствора в желатиновую матрицу, индикаторная пленка с иммобилизованным

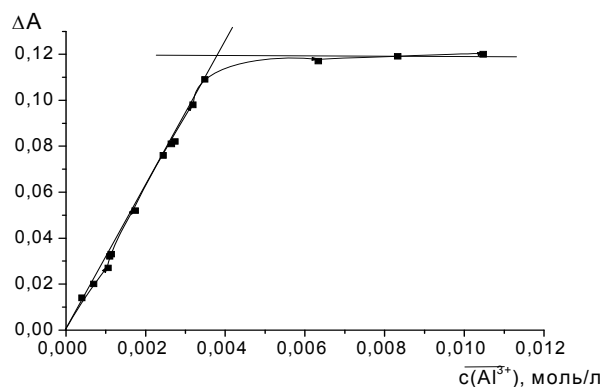


Рис. 3. Зависимость поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ нм}$ иммобилизованного комплекса от общей концентрации алюминия(III) в желатиновой пленке ($\overline{c(R)} = 8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

ЭХЦ способна эффективно извлекать и удерживать ионы Al^{3+} , что свидетельствует о перспективности ее использования в качестве оптически прозрачного твердофазного реагента.

Применение индикаторной пленки для фотометрического и визуально-тестового определений $Al(III)$. Погружение ЭХЦ-пленки в раствор, содержащий ионы Al^{3+} , сопровождается изменением ее цвета от оранжевого к синему; при этом интенсивность окраски комплекса в пленке пропорционально увеличивается с ростом концентрации алюминия в растворе. Это позволяет применить индикаторную пленку для фотометрического и визуального определения $Al(III)$ в водных средах, используя градуировочную зависимость или цветовую шкалу соответственно.

Границы диапазона линейности градуировочного графика для твердофазно-фотометрического определения $Al(III)$ соответствуют концентрациям $(0,5-4,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 3, наклонный линейный участок). Значение предела определения c_{lim} , оцененное по градуировочному графику согласно рекомендациям [28], составляет $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л или 0,09 мг/л.

Построение цветовой шкалы можно начинать с концентрации $Al^{3+} 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, увеличивая затем содержание алюминия в два раза. Окрашенные пленки следует разложить на белом листе бумаги в порядке возрастания концентрации. Значение предела визуального определения, оцененное по цветовой шкале статистическим методом [29], составляет: $c_{lim}=4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л или 0,11 мг/л. Найденные значения пределов сопоставимы с метрологическими характеристиками методик определения $Al(III)$ с использованием других твердофазных аналитических реагентов, если в методике не предусмотрено предварительное концентрирование анализируемого раствора на специальных устройствах [25, 30–32].

Существенное мешающее влияние на аналитический сигнал исследуемой индикаторной пленки оказывают ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , поэтому при определении $Al(III)$ в анализируемые растворы необходимо вводить маскирующие компоненты (аскорбиновую кислоту, NaF , тиомочевину или $Na_2S_2O_3$). Примеры определений $Al(III)$ в водных средах разного состава приведены в наших публикациях [33, 34].

Выводы. Выполненные в работе исследования показали, что иммобилизованный в отвержденном желатиновом геле фотопленки металлоиндикатор эриохромцианин R может быть использован как прозрачный твердофазный реагент для визуально-тестового и фотометрического определения $Al(III)$. Пределы определения алюминия(III) по предложенным методикам сопоставимы со значениями c_{lim} для известных твердофазно-спектрофотометрических и тестовых методик анализа (без предварительного концентрирования пробы на специальных устройствах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
2. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М.: Изд. «Эдиториал УРСС», 2002. – 302 с.
3. Гавриленко Н. А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н. А. Гавриленко, Н. В. Саранчина. // Журн. аналит. хим. – 2010. – Т. 65, № 2. – С. 153–157.
4. Optode for uranium(IV) determination in aqueous medium / J. M. Joshi, P. N. Pathak, A. K. Pandey, V.K. Manchanda // Talanta. – 2008. – Vol. 76, No 1. – P. 60–65.
5. Ensafi A. A. A simple optical sensor for cadmium ions assay in water samples using spectrophotometry / A. A. Ensafi, Z. N. Isfahani // Журн. аналит. хим. – 2011. – Т. 66, № 2. – С. 155–161.
6. Choi M. M. F. Fluorimetric optode membrane for sulfide detection / M. F. M. Choi // Analyst. – 1998. – Vol. 123, No 7. – P. 1631–1634.
7. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films / N. A. Nikitina, E. A. Reshetnyak, N. V. Svetlova, N. O. Mchedlov-Petrosyan // J. Braz. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 22, No 5. – P. 855–864.
8. Коновалова О. Ю. Особенности протекания индикаторной реакции на первичные ароматические амины в желатиновой пленке / О. Ю. Коновалова, Л. П. Логинова // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, №2. – С. 147–156.
9. Кузнецов В. В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле / В. В. Кузнецов, С. В. Шереметьев // Журн. аналит. хим. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 910–919.
10. Михайлов О. В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы / О. В. Михайлов. – М.: Научный мир, 2004. – 236 с.
11. Geethakrishnan T. Generation of phase-conjugate wave in acid blue 7 dye-doped gelatin film / T. Geethakrishnan, P.K. Palanisamy // Current Science. – 2005. – Vol. 89, No 11. – P. 1894–1898.
12. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина, Л. П. Логинова и др. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. – 2005. – Вып. 13(36), № 669. – С. 67–82.
13. Оптический сенсор на основе отвержденного желатинового геля для фотометрического определения сульфатов в водных средах / Е. А. Решетняк, В. Е. Асмолов, Н. Н. Немец, Н. А. Никитина // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. – 2010. – Вып. 18(41), № 895 – С. 74–81.
14. Reshetnyak E. A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E. A. Reshetnyak, N. V. Ivchenko, N. A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 10, No 5. – P. 1617–1623.
15. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Ленинград: Химия, 1980. – 672 с.

16. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: МИР, 1975. – 499 с.
17. Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2 т. Том 1. За ред. В. І. Іванова. – Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», 2001. – 260 с.
18. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть 1. / Л. А. Кульский, И. Т. Горонский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 680 с.
19. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
20. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. – Москва, 1987. – 592 с.
21. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / Г. С. Фомин. – М.: Госстандарт России, 1995. – 618 с.
22. Савин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Савин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
23. Hulanicki L. Complexometric indicators: characteristics and application / L. Hulanicki, S. Glab, G. Ackermann // Pure Appl. Chem. – 1983. – Vol. 7, No 55. – P. 1137–1230.
24. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия / В. Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 268 с.
25. Амелин В. Г. Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах / В. Г. Амелин, О. Б. Чернова // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 873–879.
26. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталейових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 56–70.
27. Yari A. Ultra trace mercury(II) detection by highly selective new optical sensor / A. Yari, F. Papi // Sensors and Actuators B: Chem. – 2011. – Vol. 160. – P. 698–704.
28. Compendium of analytical nomenclature, 3rd edition, edited by J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1998. – 964 p.
29. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В. М. Островская, Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина и др. // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, №10. – С. 1101–1108.
30. Наджафова О. Ю. Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах / О. Ю. Наджафова, С. В. Лагодзинская, В. В. Сухан // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 2. – С. 201–205.
31. Амелин В. Г. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ / В. Г. Амелин, О. Б. Ганькова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 3. – С. 318–323.
32. Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуолом S / Р. К. Чернова, Л. М. Козлова, И. В. Мызникова, Ю. Г. Чуднова // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 475–479.
33. Пат. на корисну модель 64666 Україна. Спосіб визначення алюмінію(III) в водних середовищах з еріохромціаніном-R, іммобілізованим в желатиновій плівці / О. А. Решетняк, Н. В. Івченко, В. М. Шевченко, Н. А. Нікітіна. – № U 2011 05606, заявл. 04.05.2011, опубл. 10.11.2011, Бюл. № 2.
34. 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 SO₄²⁻ / Е. А. Решетняк, Н. В. Івченко, Н. А. Никитина, Т. Б. Починок // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192–201.

Поступила в редакцію 15.04.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано оптично прозорий твердофазний аналітичний реагент для фотометричного і візуально-тестового визначення алюмінію(III) у водних середовищах. Індикаторна плівка отримана шляхом фізичної іммобілізації металоіндикатору еріохромціаніну R у желатиновому шарі фотоплівки. Показано, що індикаторну реакцію необхідно проводити при рН 5,5 у присутності катіонної ПАВ цетилпіридиній хлориду. Встановлено склад продукту реакції і оцінені кількісні характеристики процесу комплексоутворення в гетерогенній системі вода/желатинова плівка: ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу Al(III) між фазами, умовна константа стійкості комплексу. Оцінені метрологічні характеристики фотометричного і візуального визначення Al(III) з використанням запропонованого твердофазного реагенту.

Ключові слова: алюміній(III), желатинова плівка, еріохромціанін R, іммобілізація, твердофазний аналітичний реагент, фотометрія, візуальна колориметрія.

SUMMARY

The optical transparent solid-phase complexing reagents are recommended for the photometric and visual-test determination of Al(III) in water media. Indicator film is obtained by the physical immobilization of indicator eriochromecyanine R in gelatin layers of photographic film. It is shown that the indicator reaction should be conducted at pH 5.5 in the presence of cationic surfactants cetylpyridinium chloride. The composition of the reaction product and quantitative characteristics of the complexation process were determined in a heterogeneous system water/gelatin film: the degree of extraction and Al(III) distribution coefficient between the phases, the conditional stability constant of the complex. The metrological characteristics for photometric and visual determination of aluminium(III) using recommended solid-phase reagents were estimated.

Keywords: aluminium(III), gelatin film, eriochromecyanine R, solid-phase analytical reagent, immobilization, photometry, visual colorimetry.