

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb(II) С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ В ОТВЕРЖДЕННЫЙ ЖЕЛАТИНОВЫЙ ГЕЛЬ

Т.Б. Починок¹, П.В. Анисимович¹, З.А. Темердашев¹, Е.А. Решетняк²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кубанский государственный университет»
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Российская Федерация
pochinokt@chem.kubsu.ru

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина
reshetnyak@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 16 сентября 2013 г.

Для разработки высокочувствительных методик, сочетающих концентрирование и последующее определение аналита в твердой фазе, особый интерес представляет желатиновый отвержденный гель, нанесенный на прозрачную полимерную матрицу. В данной работе исследована реакция бромпирогаллолового красного с ионами Pb(II) в среде отвержденного желатинового геля и разработана методика сорбционно-спектроскопического определения свинца на основе этой реакции. Оптимальное значение pH раствора 4.5, время контакта индикаторных пленок с раствором 60 минут. Исследовано мешающее влияние посторонних ионов на величину аналитического сигнала свинца. Зависимость оптической плотности пленок от концентрации свинца имеет линейный характер в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М. Правильность методики определения свинца проверена на реальных объектах.

Ключевые слова: бромпирогаллоловый красный, сорбция, желатин, прозрачный оптический сенсор, свинец, сорбционно-спектроскопический метод анализа

Починок Татьяна Борисовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: химические тест-методы анализа, сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия. Автор более 50 опубликованных статей и патентов.

Анисимович Полина Владимировна – аспирант факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

Автор 3 опубликованных статей.

Темердашев Зауаль Ахлоевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, разработка аналитических схем контроля.

Автор более 200 опубликованных работ, в том числе ряда монографий и патентов.

Решетняк Елена Александровна — кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической метрологии ХНУ им. В.Н. Каразина.

Область научных интересов — метрология ионометрического и визуально-тестового анализа, химические равновесия в гетерогенных системах, многокомпонентный анализ.

Автор более 40 опубликованных статей, 2 патентов, монографии.

Одним из наиболее опасных загрязнителей жизнеобеспечивающих природных сред является свинец, поскольку его техногенное накопление в окружающей среде идет высокими темпами. С другой стороны, токсичность соединений свинца и его способность накапливаться в организме человека требует обеспечения контроля и оценки его содержания в объектах окружающей среды.

Из многообразия методов прямого определения свинца в объектах окружающей среды наиболее распространенными и доступными являются спектрофотометрические методы [1]. Предложенные известные спектрофотометрические методики определения свинца заключаются в использовании различных органических реагентов, в число которых входят 4-(2-пиридилазо)-резорцин [2], ксиленоловый оранжевый [3], бромпирогаллоловый красный [4] и др. Данные методики не отличаются высокой чувствительностью и избирательностью, предполагают стадии концентрирования свинца с использованием токсичных органических экстрагентов [5].

Использование комбинированных методик, позволяющих сочетать концентрирование и последующее определение свинца в твердой фазе, приводит к увеличению чувствительности и селективности определения металла. Применяемые для этих целей методики должны быть простыми, дешевыми и экспрессными, а также должны обеспечивать возможность проведения тест-анализа в полевых условиях [6].

Указанным требованиям удовлетворяют сорбционные методики определения элементов с использованием органических реагентов, иммобилизованных в твердую фазу. Интересны с этой точки зрения прозрачные полимерные материалы, позволяющие сочетать спектрофотометрический или визуальный тестовый анализ с предварительным концентрированием аналита. Зависимость оптических, кислотно-основных и комплексообразующих свойств реагентов от природы полимерной среды заметно расширяет их аналитические возможности [7]. Наибольшее распространение имеют системы с использованием в качестве матриц полистирола [8], триацетилцеллюлозы [9], полиметакрилата и этилцеллюлозы [10]. Однако при создании оптических сенсоров с указанными матрицами возникают проблемы, касающиеся как способа иммобилизации органических реагентов, так и способности сохранения прозрачности твердой фазы при проведении аналитической реакции с возникновением оптического эффекта.

В ряде публикаций [11-13] в качестве твердой фазы для проведения аналитических реакций обсуждается возможность использования отвержденного желатинового геля и экспериментально подтверждается перспективность его использования в химическом анализе. Как среда для проведения аналитических реакций, желатиновый отвержден-

ный гель, нанесенный на оптически прозрачную полимерную подложку, изготовленную из эфиров целлюлозы, имеет ряд преимуществ и является достойным конкурентом уже существующим материалам. Наличие в структуре желатина различных функциональных групп кислотной и основной природы, в частности, amino-, гидрокси- и карбоксигрупп, а также фенольных и серосодержащих остатков аминокислот способствует иммобилизации различных аналитических реагентов [14]. Изучению свойств желатина как среды для иммобилизации реагентов посвящены публикации [15-17]. Гидрофильные свойства желатина, а также наличие в его структуре большого числа заряженных групп обеспечивают эффективное проникновение ионных форм реагентов из водных растворов в массив полимера, что приводит к концентрированию реагента в объеме геля и сохранению химических свойств, которые реагент проявляет в водном растворе [18, 19]. Прозрачность твердого носителя позволяет не только разрабатывать чувствительные оптические сенсоры для тест-определения веществ, но и применять желатиновые пленки для разработки чувствительных методик твердофазной спектроскопии [20-23].

Весьма перспективным аналитическим реагентом при определении свинца является бромпирогаллоловый красный (БПГК), относящийся к триоксифлуоронам. Спектрофотометрические и кислотно-основные свойства этого реагента изучены рядом авторов [24, 25]. Наличие гидрофильных групп в молекуле БПГК обеспечивает хорошую сорбцию красителя в желатиновый слой [26], что позволяет повысить чувствительность определения свинца за счет концентрирования реагента. Окрашенный сорбат может выступать тест-формой в химических тест-методах, а также концентратом для других методов после положительного предварительного тестирования в форме сорбата.

Целью данной работы является изучение взаимодействия свинца с бромпирогаллоловым красным в слое твердого носителя – желатинового геля – и разработка на основе этой индикаторной реакции методики сорбционно-спектроскопического определения свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реагенты. В работе использовали бромпирогаллоловый красный квалификации «чда» фирмы «Нева Реактив», хлорид натрия «х.ч», гидроксид натрия «х.ч», калия нитрат «х.ч», фосфат калия 2-замещенный «чда», бромид калия «чда», сульфат калия «чда», хлорид кальция 6-водный «чда», нитрат магния «чда», нитрат цинка 6-водный «чда», хлорид никеля(II) «х.ч», сульфат меди(II) 5-водный, нитрат кадмия 4-водный «х.ч», нитрат свинца «х.ч», нитрат алюминия «ч.д.а», сульфат железа 7-водный «чда». Для регулирования кислотности использовали хлороводородную

кислоту «х.ч»; ацетат натрия тригидрат «х.ч»; уксусную кислоту «х.ч»; серную кислоту «х.ч»; азотную кислоту «осч».

Раствор БПГК с концентрацией $8.5 \cdot 10^{-5}$ М (при более высокой концентрации реагента постепенно выпадает осадок) готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде.

Раствор свинца (0.1 М) готовили растворением навески нитрата свинца в дистиллированной воде и стандартизовали комплексонометрически [27]. Растворы с меньшей концентрацией свинца готовили в день работы последовательным разбавлением исходного раствора. Исходные растворы Ca(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Al(III) и Fe(III) готовили по точной навеске соответствующих солей, концентрацию растворов устанавливали методом титриметрии [27].

В качестве твердого носителя использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя 20 мкм. Из пленок были предварительно полностью удалены галогениды серебра. Образцы пленок были бесцветными, прозрачными и механически прочными.

Иммобилизацию БПГК в слой твердого носителя осуществляли путем выдерживания листа размером 24×14 см в течение 50 минут в титановой кювете, заполненной раствором красителя. Предварительно было установлено, что в течение 50 минут выдерживания в растворе оптическая плотность окрашенных пленок достигает максимального постоянного значения [26]. После высушивания прозрачную пленку, имеющую красноватую окраску, с помощью трафарета разрезали на реagentные полоски размером 1×3 см. Окрашенные пленки хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Пленки сохраняли свои свойства в течение двух лет.

Для исследования взаимодействия иммобилизованного в желатиновый слой красителя с Pb(II) предварительно иммобилизованные пленки погружали в растворы свинца с разной концентрацией и выдерживали в течение определенного времени. В зависимости от концентрации свинца пленки приобретали синюю окраску различной интенсивности. Спектры растворов и прозрачных пленок снимали на спектрофотометре UV-1800 фирмы Shimadzu, помещая их непосредственно в кюветное отделение прибора. Светопоглощение комплекса измеряли относительно пленки с реагентом. Оптическую плотность пленок измеряли при длине волны максимума поглощения комплекса 610 нм (рис. 1).

Для выбора оптимального значения pH среды при проведении реакции индикаторные пленки погружали в растворы с постоянным содержанием ионов Pb^{2+} и различным pH и после выдерживания в течение 60 мин измеряли их оптическую плотность. Значения pH определяли с помощью pH-метра – иономера «Эксперт – 001» с комбинированным электродом, предварительно програду-

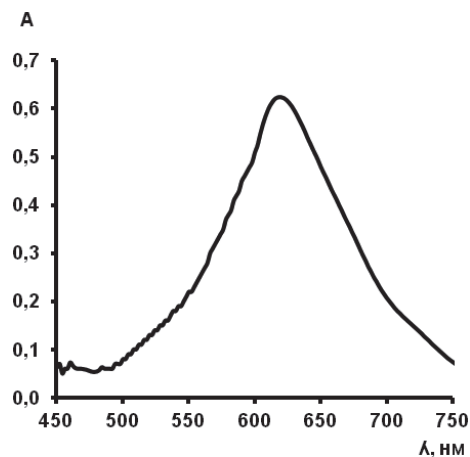


Рис. 1. Спектр поглощения комплекса БПГК – свинец, иммобилизованного в желатиновую пленку

ированным по стандартным буферным растворам. Кислотность среды регулировали добавлением разных количеств гидроксида калия или хлороводородной кислоты к исходному раствору. Эксперимент проводили для двух серий растворов с постоянной концентрацией свинца $2.5 \cdot 10^{-5}$ М (серия 1) и $5.0 \cdot 10^{-5}$ М (серия 2).

Состав комплекса свинца с БПГК и константы его устойчивости устанавливали методами Асмуса и изомольных серий [28].

Поверхностный слой желатина с иммобилизованным бромпирогаллоловым красным и его комплексом со свинцом изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SSM-7500F.

Проверку правильности разработанной методики определения свинца проводили на реальном объекте, в качестве которого использовали воздух рабочей зоны типографии ООО «Биотех-Юг» (г. Краснодар) и завода ЗАО «КубаньЦветмет» (п. Холмский Краснодарского края).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия сорбции реагента в желатиновый слой были оптимизированы ранее [26]. Полученные пленки имеют равномерную интенсивную красноватую окраску, стабильную при длительном хранении. При погружении в раствор Pb(II) пленки приобретают синюю окраску за счет образования комплексного соединения. Интенсивность поглощения комплекса в пленке пропорционально увеличивается с возрастанием концентрации свинца в растворе, закон светопоглощения выполняется.

Экспериментально установлено, что стехиометрическое отношение Pb-БПГК в составе комплекса равно 1:1. Образующийся в растворе комплекс обладает средней прочностью: логарифм условной константы устойчивости равен 6.8 ± 0.1 .

Данные, полученные при изучении поверхностного слоя желатина, показывают, что поверхность желатиновых пленок однородна, сам реагент и его комплекс со свинцом равномерно распределяются в желатиновой матрице, что способствует

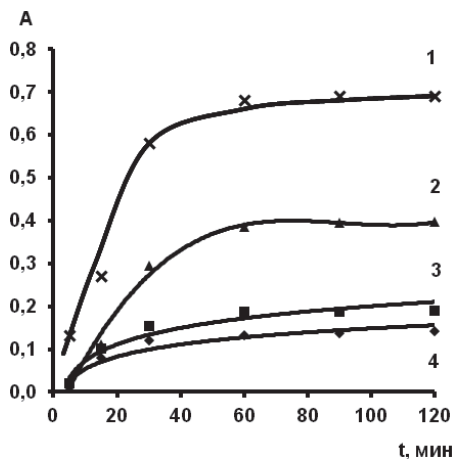


Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленок от времени контакта с раствором свинца при pH = 4.5. C(Pb²⁺), M: 1 – 1·10⁻⁴; 2 – 5·10⁻⁵; 3 – 2·10⁻⁵; 4 – 1·10⁻⁵

равномерной окраске образцов. Поперечное сканирование пленки позволяет сделать вывод, что реагент и его комплекс иммобилизованы только в желатиновом слое (толщина желатинового слоя примерно 20 мкм, поперечное сечение самой пленки около 100 мкм).

После 40 минут контакта желатиновой матрицы с раствором свинца ее светопоглощение меняется незначительно; через 60 минут контакта фаз оптическая плотность индикаторных пленок достигает предельного постоянного значения (рис. 2).

pH раствора может оказывать заметное влияние и на поведение самих реагентов-лигандов, и на структуру полимерной сетки желатиновых матриц [14]. Как видно из рис. 3, pH раствора, содержащего ионы Pb(II), заметно влияет на оптическую плотность иммобилизованных желатиновых пленок. Наибольшие значения оптической плотности наблюдаются в диапазоне pH = 3.5-4.5, что можно объяснить близостью указанной области значений pH к изоэлектрической точке желатина. Ранее [21] экспериментально была установлена изоэлектрическая точка отвержденного желатинового геля – pI = 4.46 ± 0.04. В этом случае

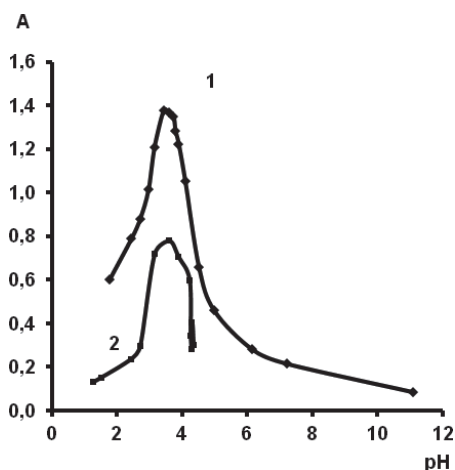


Рис. 3. Зависимость оптической плотности пленок от pH растворов. C(Pb²⁺), M: 1 – 5·10⁻⁵; 2 – 2.5·10⁻⁵

суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы близок к нулю.

Значительное влияние кислотности раствора на величину оптической плотности пленок приводит к необходимости стабилизации pH путем добавления буферных растворов, например, ацетатных. Проведение индикаторной реакции в растворе с pH около 4 оказалось затруднительным вследствие того, что оптические плотности пленок имели значения больше 3. Высокие значения оптической плотности наблюдались и у фоновой пленки, погруженной в буферный раствор с pH = 3.5-4.0, не содержащий свинец, что приводило к снижению соотношения аналитический сигнал : фон. Было отмечено, что при этом значении pH реагент практически не вымывался из пленки, поэтому реакция с ионами Pb(II) протекала непосредственно в тонком желатиновом слое. При pH раствора от 4.5 до 5.5 реакция протекала в слое раствора вблизи поверхности желатина, оптическая плотность фоновой пленки (пленки сравнения) оказывалась заметно ниже, поэтому оптимальным был принят pH раствора 4.5.

Одним из важнейших преимуществ использования прозрачных сорбентов, в частности, желатинового геля, является возможный выигрыш в чувствительности методик. Этот выигрыш возможен при условии значительного концентрирования веществ в твердом слое носителя. Как показали наши исследования, после сорбции БПГК в оптимальных условиях концентрация реагента в желатиновой матрице примерно в 1000 раз превышает его максимально возможную концентрацию в водном растворе, коэффициент концентрирования красителя приближается к 10³, что позволяет ожидать возможный выигрыш в чувствительности методики сорбционно-спектроскопического определения свинца. При этом следует отметить, что реакция в желатиновом слое по чувствительности к свинцу превосходит аналогичную реакцию в растворе.

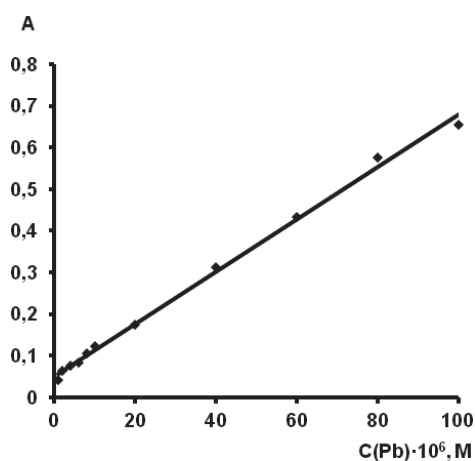


Рис. 4. Зависимость оптической плотности пленок от концентрации свинца при pH = 4.5

Таблица

Результаты определения Pb(II) в воздухе рабочей зоны ($P = 0.95$, $n = 3$)

Объект	№ пробы	$C_{Pb^{2+}}$ в воздухе, мг/м ³	
		Индикаторные пленки (СФ)	ААС
ЗАО НПП «КубаньЦветМет»	1	0.035 ± 0.003	0.035 ± 0.002
	2	0.034 ± 0.002	0.033 ± 0.002
	3	0.022 ± 0.003	0.021 ± 0.002
	4	0.011 ± 0.002	0.011 ± 0.001
Типография ООО «Биотех-Юг»	1	0.021 ± 0.003	0.021 ± 0.003
	2	0.013 ± 0.003	0.011 ± 0.003
	3	0.009 ± 0.002	0.009 ± 0.001
	4	0.008 ± 0.002	0.008 ± 0.002

Зависимость оптической плотности пленок от концентрации свинца при $pH = 4.5$ имеет линейный характер в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 4). Рассчитанная на основе проведенных исследований минимальная концентрация свинца, определяемая в водных растворах, составляет $3.8 \cdot 10^{-7}$ М.

Для изучения мешающего влияния посторонних ионов на аналитический сигнал свинца были выбраны вещества, которые могут взаимодействовать с ионами свинца, реагентом или распространены в объектах окружающей среды.

Путем последовательного разбавления готовили $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ М растворы компонентов, мешающее влияние которых исследовалось. Готовили рабочие растворы, содержащие свинец и мешающий ион в соотношениях 1:0.01, 1:0.1, 1:1, 1:10 и 1:100. Для этого в мерную колбу на 25 см^3 вносили $2.5 \text{ см}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$ М раствора свинца, 5 см^3 ацетатного буфера с $pH = 4,5$ и соответствующее количество раствора постороннего иона. В раствор опускали индикаторные пленки, выдерживали 60 минут, после чего измеряли их оптическую плотность. Оптическая плотность пленок после выдерживания в растворе свинца, не содержащего постороннее вещество, составляла 0.44 ± 0.03 .

Установлено, что Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , NO_3^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} не оказывают влияние на величину оптической плотности пленок при определении свинца по реакции с бромпиригаллоловым красным в исследуемых диапазонах концентраций. Мешающее влияние Cd^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} проявляется при 10-кратном избытке. Существенное мешающее влияние на сигнал индикаторных пленок оказывают $Cu(II)$ и $Fe(III)$, поэтому при определении свинца в анализируемые растворы необходимо вводить маскирующие компоненты (аскорбиновую кислоту, тиомочевину, фторид натрия).

Проверку правильности определения свинца с помощью индикаторных пленок проводили на реальном объекте – воздухе рабочей зоны типографии ООО «Биотех-Юг» (г. Краснодар) и завода ЗАО «Кубань Цветмет» (пос. Афицкий, Краснодарский край). Пробы для анализа отбирали в различных точках рабочей зоны при различных

технологических режимах по методике [29]. Затем проводили кислотное вскрытие фильтров с пробой, после чего их озоляли при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. Остывшую золу обрабатывали 5 см^3 ацетатного буфера ($pH = 4,5$). В полученный раствор погружали индикаторные пленки на 60 мин. В качестве индикаторной пленки сравнения использовали пленку, полученную путем аналогичной обработки чистых фильтров. Для оценки сходимости часть пробы анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Для каждой точки концентрацию свинца измеряли в трех повторностях.

Содержание вещества определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Данные эксперимента представлены в таблице.

Согласно нормативным документам [30], ПДК свинца в воздухе рабочей зоны составляет 0.01 мг/м^3 . С использованием предлагаемой методики предел обнаружения свинца в воздухе составляет 0.001 мг/м^3 , что на порядок ниже ПДК. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения предлагаемой методики для определения свинца в подобных объектах и позволяют предположить перспективность использования желатина как сорбента не только для сорбционно-спектрометрического анализа, но и для тест-определения свинца при условии учета и устранения возможного влияния посторонних веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что система с иммобилизованным в отвержденном желатиновом геле металлохромным индикатором бромпиригаллоловым красным может быть использована в качестве прозрачного оптического сенсора на свинец. Устойчивость аналитического сигнала в течение длительного времени, стабильность иммобилизованного в желатиновый слой красителя, механическая прочность полимерных желатиновых пленок, простота иммобилизации красителя, контрастность изменения окраски, а также линей-

ность зависимости оптической плотности пленок от концентрации металла в растворе позволяют использовать исследуемую систему для сорбционно-спектроскопического и визуально-фотометрического определения свинца в водных средах. Сочетание разделения, концентрирования и прямого спектрофотометрического или визуально-фотометрического определения делает подобные прозрачные носители удобными для анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-96505-р_юг_а.

ЛИТЕРАТУРА

- Полянский Н.Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
- Dagnall R.M., West T.S., Young P. Determination of lead with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-1: Spectrophotometry and solvent extraction. // *Talanta*. 1965. V. 12. P. 583588.
- Гуркина Т.В., Игошин А.М. Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка, свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого // *Журнал аналитической химии*. 1965. Т. 20, № 7. С. 778781.
- Prasada T.R., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of traces of lead with bromopyrogallol red and cetyltrimethylammonium or cetylpyridinium bromid // *Talanta*. 1980. V. 27, № 5. P. 439441.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 341 с.
- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест – методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
- Решетняк Е.А., Никитина Н.А. Влияние материала носителя на предел обнаружения при визуальном тестировании // *Вестник ХНУ. Химия*. 2007. Т. 15 (38), № 770. С. 119125.
- Кузнецов В. В., Шереметьев С.В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62, № 3. С. 303311.
- Rastegarzadeh S., Rezaei V. Optical sensor for silver based on 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodamine immobilized on a triacetylcellulose membrane // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 9. С. 985-989.
- Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин [и др.] // *Российский химический журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. 52, № 2. С. 716.
- Михайлов О.В. Низкотемпературный темплатный синтез в металлгексацианоферрат(2)ных желатин-иммобилизованных матричных системах // *Российский химический журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2000. Т. 54, № 3. С. 70-79.
- Михайлов О.В. Реакции замещения и темплатного синтеза в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных системах // *Координационная химия*. 2000. Т. 26, № 10. С. 750762.
- Логонова Л.П., Нестеренко О.Ю. Метрологические характеристики обнаружения восстановителей с реагентами, иммобилизованными в желатиновой пленке // *Вестник ХНУ*. 2007. Т. 15 (38), № 770. С. 9091.
- Михайлов О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М.: Научный мир, 2004. 236 с.
- Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк [и др.] // *Вестник ХНУ. Химия*. 2005. Т. 13 (36), № 669. С. 6782.
- Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Реакции синтеза азокрасителей в отвержденном желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитритов // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62, № 4. С. 357369.
- Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле // *Журнал аналитической химии*. 2009. Т. 64, № 9. С. 910919.
- Есипова Н.Г., Андреева Н.С., Гатовская Т.В. О роли воды в структуре коллагена // *Биофизика*. 1958. Т. 3, № 5. С. 529540.
- Absorption of water by thin, ionic films of gelatin / M. Fialkowski [et al.] // *Langmuir*. 2004. 20. С. 3513-3516.
- Кузнецов В.В., Савин С.Б., Шереметьев С.В. Определение сульфатов в водах с использованием чувствительных элементов на основе желатинового геля // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73, № 10. С. 11-13.
- Индикаторные пленки на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованными металлоиндикаторами / Е.А. Решетняк [и др.] // *Методы и объекты химического анализа*. 2012. Т. 7, № 4. С. 192201.
- Оптический сенсор на основе отвержденного желатинового геля для фотометрического определения сульфатов в водных средах / Е.А. Решетняк [и др.] // *Вестник ХНУ*. 2010. Т.18 (41), № 895. С. 7481.
- Чувствительный элемент на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованным эриохромцианином Р для фотометрического и тестового определения алюминия в водных средах / Е.А. Решетняк [и др.] // *Научное наследие Н.П. Комаля и современные проблемы*. Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина. 2012. С. 311333.
- Назаренко В.А. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. 182 с.
- Иванов В.М., Мамедова А.М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного // *Вестник Московского Университета*. 2002. Т. 43, № 3. С. 167-171.
- Исследование иммобилизации бромпирогаллолового красного в желатиновую матрицу и оценка возможности создания на ее основе оптически прозрачного сенсора для определения металлов / З.А. Темердашев [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 1. С. 3945.
- Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 468 с.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
- Сборник методик и инструктивных материалов по определению вредных веществ для контроля источников загрязнения окружающей среды. [Под ред. Л.В. Коплика]. Краснодар. Северный Кавказ, 1993. Ч. 1. 224 с.
- ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». М.: 2006. 268 с.

SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION Pb(II) WITH BROMOPYROGALLOL RED IMMOBILIZED IN HARDENED GELATIN GEL

T.B Pochinok¹, P.V Anisimovich¹, Z.A Temerdashev¹, EA Reshetniak²

¹Federal state budget educational institution of higher professional education
"Kuban State University"

str. Stavropol'skaia, 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation
pochinokt@chem.kubsu.ru

²V.N. Karazin Kharkiv National University
Svobody Sq. 4, Kharkiv, 61022, Ukraine
reshetnyak@univer.kharkov.ua

Solid jelatine gel immobilized on the transparent polymer matrix is of interest for the development of high-sensitivity techniques, which are combine concentrating and following determination of the analyte in the solid phase. The reaction of Pb (II) with bromopyrogallol red (BPGK) in the layer of solid matrix - hardened gelatin gel and the technique of sorption-spectrometric determination of lead on the basis of this reaction was developed. The optimal value of solution pH is 4,5, contact time of indicator films with solution is 60 minute. Influence of interfering ions on the value of analytical signal was investigated. Dependence of absorbancy on the lead concentration is linear in the range from $1 \cdot 10^{-6}$ to $1 \cdot 10^{-4}$ M. Correctness of the developed technique was validated on the real objects.

Keywords: bromopyrogallol red, sorption, gelatin, transparent optical sensor, lead, sorption-spectroscopic method of analysis

REFERENCES

- Polianskii N.G. *Svinets* [Lead]. Moscow, Science, 1986. 357 p. (in Russian).
- Dagnall R.M., West T.S., Young P. Determination of lead with 4-(2-pyridylazo) - resorcinol-1: Spectrophotometry and solvent extraction. *Talanta*, 1965, no. 12, pp. 583-588.
- Gurkina T.V., Igoshin A.M. [Photometric determination of microgram amounts of copper, zinc and lead in natural waters by the use of xlenol orange]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1965, vol. 20, no. 7, pp. 778-781 (in Russian).
- Prasada T.R., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of traces of lead with bromopyrogallol red and cetyltrimethylammonium or cetylpyridinium bromid. *Talanta*, 1980, vol. 27, no. 5, pp. 439441.
- Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of the elements]. Moscow, Mir, 1971. 341 p. (in Russian).
- Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khemicheskie test-metody analiza* [Chemical test-methods of analysis]. Moscow, Editorial URSS, 2002. 304 p. (in Russian).
- Reshetniak E. A., Nikitina N.A. [The influence of the carrier material on the limit of detection in visual testing]. *Vestnik Khar'kovckogo Natsional'nogo Universiteta. Khimiai* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2007, vol. 15 (38), no. 770, pp. 119-125(in Russian).
- Kuznetsov V.V., Sheremet'ev S.V. [Detecting elements of optical sensors on the basis of polystyrene with covalently immobilized reagents]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2007, vol. 62, no. 3, pp. 303-311(in Russian).
- Rastegarzadeh S, Rezaei V. Optical sensor for silver based on 5 (p-dimethylaminobenzylidene) rhodamine immobilized on a triacetylcellulose membrane. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2008, vol. 63, no. 9, pp. 985-989.
- Savvin S.B., Kuznetsov V.V., Sheremet'ev S.V., Mikhailova A.V. [Optical chemical sensors (micro- and nanosystems) for the analysis of liquids]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Journal of Chemistry], 2008, vol. 52, no. 2, pp. 7-16 (in Russian).
- Mikhailov O.V. [Low-temperature template synthesis in metal-hexacyanoferrate(2) gelatin-immobilized matrix systems]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Journal of Chemistry], 2000, vol. 54, no. 3. pp. 70-79 (in Russian).
- Mikhailov O.V. [Substitution reactions and template synthesis in metal-hexacyanoferrate(2) gelatin-immobilized matrix systems]. *Koordinatsionnaia khimiia* [Coordination Chemistry], 2000, vol. 26, no. 10. pp. 750-762(in Russian).
- Loginova L.P., Nesterenko O. Yu. [Metrological characteristics of the detection of reducing agents with the reagents immobilized in a gelatin film]. *Vestnik Khar'kovckogo Natsional'nogo Universiteta. Khimiai* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2007, vol. 15 (38), no. 770, pp. 90-91 (in Russian).
- Mikhailov O.V. *Zhelatin-immobilizovannye metallokompleksy* [The gelatin-immobilized metal complexes]. Moscow, Nauchnyi mir, 2004. 236 p. (in Russian).
- Reshetniak E.A., Nikitina N.A, Loginova L.P., Mchedlov-Petrosian N.O., Svetlova N.V. [Protolytic and complexing properties of indicators in the gelatin gel media]. *Vestnik Khar'kovckogo Natsional'nogo Universiteta. Khimiai* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2005, vol. 13 (36), no. 669, pp. 67-82(in Russian).
- Sheremet'ev S.V., Kuznetsov V.V. [The reactions in the synthesis of azo dyes in the hardened gelatin gel and their use in analytical determination of nitrites]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2007, vol. 62, no. 4, pp. 357-369 (in Russian).
- Kuznetsov V.V., Sheremet'ev S.V. [Analytical reactions of organic complexing reagents with metal ions in the hardened gelatin gel]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2009, vol. 64, no. 9, pp. 910-919 (in Russian).

18. Esipova N.G., Andreeva N.S., Gatovskaia T.V. [The role of water in the collagen structure]. *Biofizika* [Biophysics], 1958, vol. 3, no. 5, pp. 529-540 (in Russian).
19. Fialkowski M., Campbell C.J., Bensemman I.T., Grzybowski B.A. Absorption of water by thin, ionic films of gelatin. *Langmuir*, 2004, no. 20, pp. 3513-3516.
20. Kuznetsov V.V., Savvin S.B., Sheremet'ev S.V. [Determination of sulphate in water using sensors on the basis of gelatin gel]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnosis of materials], 2007, vol. 73, no. 10, pp. 11-13 (in Russian).
21. Reshetniak E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.A., Pochinok T.B. [Indicator films on the basis of gelatin gel with immobilized metal indicators]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods of and objects of chemical analysis], 2012, vol. 7, no. 4, pp. 192-201 (in Russian).
22. Reshetniak E.A., Asmolov V.E., Nemets N.N., Nikitina N.A. [Optical sensor based on hardened gelatin gel for the photometric determination of sulfate in aqueous media]. *Vestnik Khar'kovskogo Natsional'nogo Universiteta. Khimii* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2010, vol. 18 (41), no. 895, pp. 74-81 (in Russian).
23. Reshetniak E.A., Ivchenko N.V., Shevchenko V.N., Nikitin N.A. [The sensing element based on the hardened gelatin gel with immobilized eriochromtsianinom P for photometric and test determination of aluminum in aqueous media] *Nauchnoe nasledie N.P. Komarai i sovremennye problemy. Khar'kovskii Natsional'nyi Universitet* [Scientific Heritage of N.P. Komar and contemporary issues. *Journal of Kharkiv National University*], 2012. pp. 311-333 (in Russian).
24. Nazarenko V.A. *Trioksisfluorony* [Trihydroxyfluorones]. Moscow, Science, 1973. 182 p. (in Russian).
25. Ivanov V.M., Mamedov A.M. [Colorimetric and acid-base characteristics of pyrogallol red and bromopyrogallol red]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta* [Journal Moscow University], 2002, vol. 43, no. 3, pp. 167-171 (in Russian).
26. Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Tarasova P.V., Gosteva M.A. [Study of immobilization of bromopyrogallol red in the gelatinous matrix and evaluation the ability to create on its basis an optically transparent sensor for determination of metals]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and Control], 2012, vol. 16, no. 1, pp. 39-45 (in Russian).
27. Umland F. *Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi khimii* [Complex compounds in analytical chemistry]. Mir, 1975. 468 p. (in Russian).
28. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolometricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [Practical Guide to photocolometry and spectrophotometric methods of analysis]. L.: Chemistry, 1986. 432 p. (in Russian).
29. *Sbornik metodik i instruktivnykh materialov po opredeleniiu vrednykh veshchestv dlia kontroliia istochnikov zagriazneniia okruzhaiushchei sredy* [Collection of methods and instructions for the determination of hazardous substances to control sources of pollution]. Krasnodar, North Caucasus, 1993, vol. 1, 224 p. (in Russian).
30. GN 2.2.5. 1313-03 *Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) vrednykh veshchestv vozdukhhe rabochei zony* [GN 2.2.5.1313-03 "Maximum allowable concentration (MAC) of hazardous substances in work place air."]. Moscow, 2006. 268 p. (in Russian).