

ВИЗУАЛЬНОЕ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНОЙ ЖЕЛАТИНОВОЙ ПЛЕНКИ

**П.В. Анисимович¹, З.А. Темердашев¹, Т.Б. Починок¹, Е.А. Решетняк²,
Т.С. Смоленская¹, О.Ю. Ломакина¹**

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, 31022, Украина
reshetnyak@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 27 мая 2014 г.,
после исправления – 20 июня 2014 г.

Среди прозрачных полимерных сорбентов, используемых для концентрирования и последующего определения аналита непосредственно в твердой фазе, особый интерес представляет желатиновый отвержденный гель, нанесенный на прозрачную полимерную матрицу.

Для визуально-тестового определения свинца(II) предложено использовать коммерческую фотопленку с иммобилизованным металлоиндикатором бромпирогаллоловым красным. Найдены оптимальные условия иммобилизации реагента и металлокомплекса в пленке. Установлен состав и оценена устойчивость продуктов индикаторной реакции в растворе и в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка. На основе проведенных исследований разработана методика визуального тест-определения свинца, основанная на образовании комплексного соединения Pb(II) с бромпирогаллоловым красным в среде отвержденного желатинового геля. Оценены метрологические характеристики предложенной методики визуального тест-определения Pb(II) с использованием индикаторной пленки: интервал ненадежности обнаружения Pb(II) (1.9-3.7 мкМ), предел обнаружения (3.2 мкМ) и предел определения (3.9 мкМ) металла по цветовой шкале. Правильность определения в модельных растворах и реальных объектах доказана методом «введено-найденно» и независимым методом.

Ключевые слова: бромпирогаллоловый красный, свинец(II), индикаторная желатиновая пленка, иммобилизация, визуальная колориметрия.

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

Область научных интересов: сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

Автор 4 опубликованных статей.

Темердашев Зауаль Ахлоович – 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.

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 50 статей и патентов.

Решетняк Елена Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической метрологии Харьковского национального университета имени 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.

Смоленская Татьяна Сергеевна – студентка факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: химические тест-методы анализа, сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия

Ломакина Ольга Юрьевна – студентка факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

Область научных интересов: химические тест-методы анализа, сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Тест-методик, позволяющих определять свинец(II) с высокой чувствительностью, описано сравнительно немного. Обычно индикаторные средства получают путем иммобилизации аналитических реагентов на твердых матрицах, при этом свойства иммобилизованных реагентов, по сравнению с раствором, могут изменяться под влиянием среды материала-носителя [1]. Органические реагенты на Pb(II) закрепляют различными способами на бумаге [2-6], силикагеле [7], волокнистом ионите [8], пенополиуретане [9], кремнеземе [10]. Неоднородность поверхности модифицированного сорбента иногда приводит к значительным погрешностям результатов твердофазной спектроскопии и визуального тестирования.

При анализе объектов окружающей среды весьма перспективно использовать тест-системы на основе оптически прозрачных полимерных материалов с иммобилизованными реагентами [11]. Прозрачные твердофазные реагенты можно применять в визуальной колориметрии, в спектрофотометрии или использовать в качестве чувствительных элементов в сенсорных устройствах. К таким материалам относят желатиновые пленки, в частности, готовые слои отвержденного желатинового геля коммерческих фотографических пленок [12, 13]. Желатиновые пленки эластичны, обладают высокой механической, химической и термической устойчивостью; отвержденный желатиновый гель имеет пористую структуру и высокую степень гидратации. Поведение реагентов в пленке подобно их поведению в водных растворах ввиду высокой «оводненности» желатинового геля, а растворимость реагентов в геле при этом может в десятки раз превышать их растворимость в воде [14]. В желатиновых слоях индикаторных пленок изучены аналитические реакции разного типа, в том числе реакции комплексообразования [15-17]. При оптимизации условий извлечения реагентов в желатиновую матрицу авторы [18] учитывали заряд частиц, их гидрофобность, а также значение pH в изоэлектрической точке полимера.

В наших предыдущих исследованиях [19, 20] были изучены закономерности сорбции бромпиро-

галлового красного (БПГК) в желатиновый гель и показана возможность использования твердофазного реагента на основе этого металлоиндикатора для сорбционно-спектроскопического определения свинца(II)¹. Как показали наши дальнейшие исследования, в выбранных условиях проведения аналитической реакции прозрачные модифицированные пленки оказались слишком темными, что затрудняет их аналитическое применение для визуального детектирования.

Цель данной работы – исследование цветной реакции взаимодействия Pb(II) с бромпирогалловым красным в среде отвержденного желатинового геля, оптимизация условий и оценка возможности визуально-тестового определения Pb(II) в реальных объектах с использованием предложенной индикаторной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реагенты. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, соль Pb(NO₃)₂ (х.ч.), индикатор бромпирогалловый красный («Нева Реактив») квалификации «ч.д.а.». Водный раствор БПГК с концентрацией 8.5·10⁻⁴ М готовили растворением точной навески реагента. Концентрацию Pb²⁺ в исходном 0.1 М растворе устанавливали комплексометрическим титрованием [21]. Растворы с меньшей концентрацией Pb²⁺ готовили непосредственно перед работой последовательным разбавлением исходного раствора. Требуемое значение pH в растворах создавали добавками кислоты HCl или ацетатным буфером, приготовленным из одномолярных растворов уксусной кислоты и щелочи.

Для изготовления твердофазного реагента использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~20 мкм [22], из которого полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium). Об-

¹ по вине авторов в статье [20] допущена опечатка. Вместо «Раствор БПГК с концентрацией 8.5·10⁻⁵ М...» нужно читать «Раствор БПГК с концентрацией 8.5·10⁻⁴ М...»

разцы пленки были прозрачными, бесцветными и механически прочными. Извлечение красителя в желатиновый слой проводили из раствора БПГК, выдерживая образцы пленки размером 24×14 см в течение 50 минут в титановой кювете. После высушивания на воздухе пленку разрезали на полоски размером 0.7×2.0 см. Для выбора оптимальных условий проведения индикаторной реакции варьировали концентрацию БПГК в модифицирующем растворе от $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $8.5 \cdot 10^{-4}$ М. Полученные равномерно окрашенные в красный цвет пленки хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. При их погружении (на 20–30 минут) в растворы свинца (II) с pH = 3.5–5.0 реagentные полоски приобретали синюю окраску различной интенсивности.

Светопоглощение растворов и желатиновых пленок регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu). Пленки закрепляли в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Пленки с иммобилизованным реагентом фотометрировали против неокрашенного образца при $\lambda = 580$ нм, пленки с иммобилизованным комплексом – против образца с реагентом при $\lambda = 610$ нм [20]. Визуальную оценку интенсивности окраски полученных пленок проводила группа из 14–15 независимых наблюдателей.

Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра–иономера «Эксперт–001» с комбинированным электродом, предварительно прокалиброванным по стандартным буферным растворам.

Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) проводили на спектрометре AA-6800 (Shimadzu).

Изучение состава и прочности комплексов. Состав и устойчивость комплексов Pb^{2+} с БПГК, образующихся в растворах с различной кислотностью, устанавливали методами Асмуса, изомолярных серий и молярных отношений [23].

В первом случае получали серию из 10 растворов с постоянной концентрацией Pb^{2+} $2.0 \cdot 10^{-5}$ М, содержащих ацетатный буфер с pH = 4.5. В каждый раствор добавляли определенный объем реагента V_R и после доведения растворов до метки в мерной колбе измеряли оптическую плотность A растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя l , после чего строили зависимости $\frac{1}{V_R^n} \cdot 10^{-n}$ от отношения l / A при различных задаваемых значениях n . Прямая линия соответствует истинному значению n .

Определение состава и констант устойчивости комплексов методом изомолярных серий для растворов с pH = 3.5 и 4.5 проводили с использованием двух изомолярных серий растворов для каждого значения pH. Суммарные концентрации $Pb(II)$ и красителя в растворах изомолярных серий были равны $1.0 \cdot 10^{-4}$ и $4.0 \cdot 10^{-4}$ М соответственно.

Состав комплекса, образующегося в двухфазной системе вода/желатиновая пленка, устанавливали методом насыщения (молярных отношений) согласно методике, описанной в работах [12, 17]. Пленки модифицировали, используя раствор $2.0 \cdot 10^{-5}$ М БПГК. Для получения кривой насыщения готовили две серии растворов с pH = 3.5 и 4.5; каждая серия состояла из 7–8 растворов, концентрация Pb^{2+} в которых изменялась от $5.0 \cdot 10^{-7}$ до $5.0 \cdot 10^{-5}$ М. В растворы на 30 мин погружали образцы индикаторной пленки размером 0.7×2.0 см.

Общую концентрацию иммобилизованного в каждой пленке БПГК, \overline{C}_R , находили по данным измерения оптической плотности реагента в водном растворе до и после иммобилизации. Растворы фотометрировали при $\lambda = 580$ нм.

Молярную концентрацию реагента в среде желатинового геля вычисляли по формуле:

$$\overline{C}_R = \frac{[C_{1R} - C_{2R}] \cdot V}{V_{ж}} \quad (1)$$

где C_{1R} и C_{2R} – концентрации БПГК в растворе до и после погружения в него пленки; $V_{ж}$ – объем желатиновой фазы, вычисленный из геометрических размеров пленки; $V = 5$ мл – объем раствора.

Общую концентрацию металла в фазе желатинового геля, \overline{C}_{Pb} , находили из соотношения (заярд иона металла опущен):

$$\overline{C}_{Pb} = \frac{[C_{1Pb} - C_{2Pb}] \cdot V}{V_{ж}} \quad (2)$$

где C_{1Pb} и C_{2Pb} – начальная и остаточная концентрации иона Pb^{2+} в растворе до и после погружения в него пленки с реагентом. Концентрации C_{1Pb} и C_{2Pb} устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

По кривой насыщения, представляющей зависимость поглощения комплекса в пленке от величины \overline{C}_{Pb} , находили значение \overline{C}_{Pb}' , 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 $\overline{C}_{Pb} : \overline{C}_{Pb}'$.

Для проверки правильности методики тест-определения свинца в водных средах и воздухе анализировали модельные водные растворы и образцы проб воздуха рабочей зоны. В полученные после пробоподготовки [24] растворы на 30 мин погружали образцы индикаторной пленки, и 5 наблюдателей оценивали содержание $Pb(II)$, используя цветовую шкалу. Параллельно пробы анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для каждой точки концентрацию свинца измеряли в трех повторностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор оптимальных условий иммобилизации металлоиндикатора и комплекса в желатиновой пленке

В молекулу бромпирогаллолового красного (3,4,5-тригидрокси-2,7-дибром-9-(2'-сульфофенил)-6-изоксанта) входят заместители, способные участвовать в кислотно-основных равновесиях. В зависимости от кислотности среды индикатор может существовать в растворах в разных протонированных формах [25]. Было установлено [19, 20], что анионная форма реагента H_3R^- красного цвета извлекается в пленку только в кислой среде при $pH = 3.5-5.0$; при $pH > 5$ пленка обесцвечивается. Такое поведение металлоиндикатора согласуется

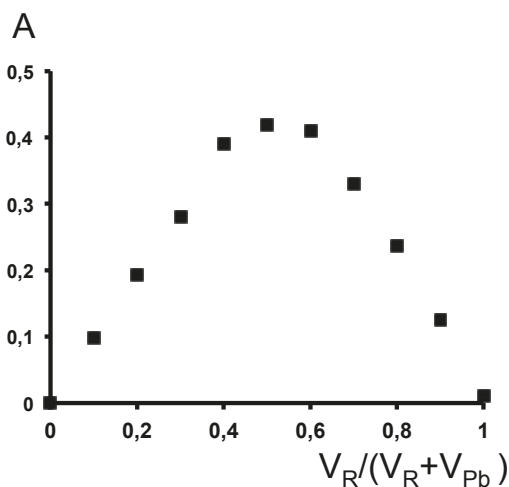


Рис. 1. Зависимость светопоглощения комплекса от состава изомолярного раствора ($pH = 4.5$, $C_{Pb} + C_R = 4.0 \cdot 10^{-4} M$, $\lambda = 610$ нм, V_R и V_{Pb} – объемы растворов БПГК и $Pb(NO_3)_2$ соответственно, $V_R + V_{Pb} = 20$ мл)

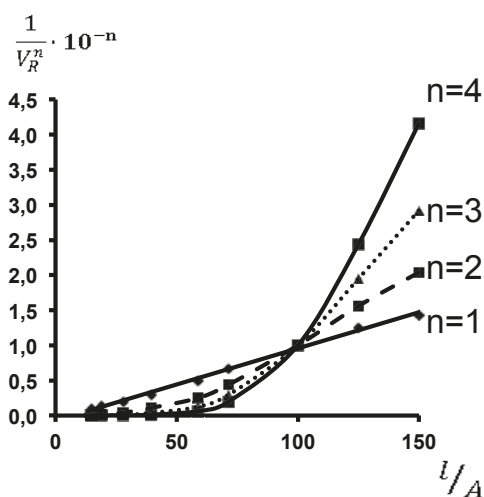


Рис. 2. Зависимость рассчитанных значений $\frac{1}{V_R^n} \cdot 10^{-n}$ от l/A при определении состава комплекса PbR_n в водных растворах методом Асмуса при $n = 1, 2, 3, 4$ ($pH = 4.5$, $C_{Pb^{2+}} = 2.0 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda = 610$ нм)

с электростатической природой взаимодействия заряженных частиц с желатиновой матрицей: анионные формы реагента эффективно сорбируются только положительно заряженной желатиновой матрицей. В выбранном диапазоне кислотности в среде желатинового геля образуется устойчивый синий комплекс БПГК с ионами Pb^{2+} , что позволило предложить методику спектрофотометрического определения металла. Однако, как было указано выше, пленки с реагентом и с комплексом были слишком темными, что затрудняет их применение для визуально-тестового анализа.

Для выбора оптимальной концентрации реагента и выявления диапазона определяемого содержания $Pb(II)$ варьировали C_R в модифицирующем растворе от $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $8.5 \cdot 10^{-4} M$, а $C_{Pb^{2+}}$ в растворе с $pH = 4.5$ [20] – от $1.0 \cdot 10^{-7}$ до $1.0 \cdot 10^{-4} M$. Было установлено, что для более четкого визуального восприятия изменения цвета модифицированных пленок необходимо использовать растворы с концентрацией БПГК $(1.0-1.7) \cdot 10^{-4} M$, а концентрацию Pb^{2+} в растворах можно изменять от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-4} M$.

Состав металлокомплекса в растворе и желатиновом геле

Из графических зависимостей (рис. 1, 2), построенных по методам Асмуса и изомолярных серий, следует, что в водном растворе при $pH = 4.5$ стехиометрическое соотношение $Pb : БПГК$ в составе комплекса равно $1 : 1$. В более кислой среде (при $pH = 3.5$) это стехиометрическое соотношение сохраняется. Логарифмы условных констант устойчивости образующихся в растворе комплексов приведены в табл. 1.

Состав комплекса, образующегося в желатиновом геле, определяли по кривой насыщения (рис. 3), которую получали из трех параллельных серий измерений. Для каждой серии готовили новые растворы и новые индикаторные образцы. Общую концентрацию $Pb(II)$ в пленке $\overline{C_{Pb^{2+}}}$ вычисляли по форму-

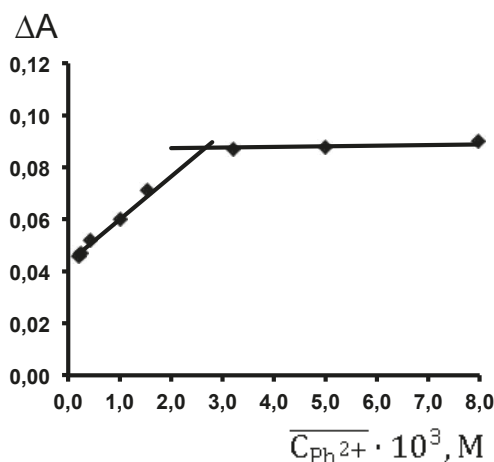


Рис. 3. Зависимость поглощения иммобилизованного металлокомплекса от общей концентрации $Pb(II)$ в желатиновой пленке ($pH = 4.5$; $C_{БПГК}$ в пленке $2.7 \cdot 10^{-3} M$, $\lambda = 610$ нм)

Таблица 1

Коэффициент распределения, степень извлечения свинца и константы равновесия процесса комплексообразования

Среда	pH	<i>D</i>	<i>R</i> , % (<i>S</i> ≈ 1.4 см ²)	Pb : БПГК	lg β' (<i>n</i> = 5-7, <i>P</i> = 0.95)
Раствор	3.5	-	-	1:1	5.1 ± 0.1
	4.5	-	-		5.2 ± 0.2
Пленка	3.5	112 ± 14	6.0 ± 0.8	1:1	2.7 ± 0.2
	4.5	159 ± 17	8.3 ± 1.0		3.2 ± 0.1

ле (2), а общую концентрацию иммобилизованного реагента $\overline{C_R}$ – по формуле (1). По графику находили значение $\overline{C_{Pb}}$, соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к линейным участкам графика и равное $2.5 \cdot 10^{-3}$ М. Соотношение Pb : БПГК в составе комплекса приравнивали соотношению $\overline{C_{Pb}'} : \overline{C_R} = 2.5 \cdot 10^{-3} : 2.7 \cdot 10^{-3} \approx 1 : 1$. Аналогичный вывод о стехиометрическом соотношении, как и в случае растворов, получен и для растворов с pH = 3.5.

Таким образом, число координируемых Pb²⁺ частиц реагента при извлечении металлокомплекса из раствора в желатиновую матрицу не изменилось.

Исследование комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка и процесса сорбции

Из полученных кривых насыщения были оценены значения коэффициента распределения (*D*) Pb²⁺ в двухфазной системе вода/желатиновая пленка и степень извлечения металла (*R*, %) одним образцом индикаторной пленки площадью ~1.4 см² (*V_ж* ~ 2.8 · 10⁻⁶ дм³) из 5 мл раствора, а также условная константа (β') равновесия процесса взаимодействия Pb(II) с твердофазным реагентом (заряд частиц опущен):



которую рассчитывали как:

$$\beta' = \frac{\overline{C_{PbR}}}{C_{Pb} \cdot C_R^*} \quad (4)$$

где *C_{Pb}* – остаточная концентрация свинца(II) в растворе после извлечения пленок с реагентом, $\overline{C_{PbR}}$ и C_R^* – молярные концентрации комплекса и несвязанного в комплекс реагента в объемной фазе желатинового геля, которую находили по формуле: $\overline{C_R^*} = \overline{C_R} - \{\overline{C_{PbR}}\}$.

Судя по найденным значениям β' для процессов комплексообразования в растворе и гетерогенной системе при двух значениях pH (табл. 1), иммобилизация БПГК в отвержденный желатиновый гель приводит к уменьшению констант равновесия, которые, тем не менее, остаются достаточно высокими. Такие же результаты получены другими авторами, исследовавшими равновесие комплексообразования на различных сорбентах [17, 26, 27].

Желатиновые пленки не являются высоко концентрирующими сорбентами, однако концентрация Pb(II) в желатиновой матрице увеличивается по сравнению с водным раствором примерно в сто раз (табл. 1). На основании этих данных оценили количественные характеристики *D* и *R* как:

$$D = \frac{\overline{C_{Pb}}}{C_{Pb}}, \quad R, \% = \frac{100D}{D + 1/r}, \quad (5)$$

где *C_{Pb}* – концентрация свинца(II) в растворе после извлечения одной пленки с реагентом, $r = V_{ж} / V_{р-ра}$.

Полученные результаты показывают, что, несмотря на «кажущееся» снижение устойчивости комплекса при переходе реагента из раствора в желатиновую матрицу, индикаторная пленка с иммобилизованным БПГК (БПГК-пленка) способна эффективно извлекать и удерживать Pb²⁺, что свидетельствует о перспективности ее использования в качестве оптически прозрачного твердофазного реагента.

Учитывая, что значения *D*, *R* и β' при pH = 4.5 оказались немного выше, чем при pH 3.5, все дальнейшие исследования проводили при pH = 4.5.

Предел обнаружения Pb(II) с использованием индикаторной БПГК-пленки

Для оценки предела обнаружения *C_{min}* использовали метод, примененный для различных тест-систем [2, 28-30]. Прежде всего, с помощью группы независимых наблюдателей устанавливали интервал ненадежности обнаружения Pb(II) – диапазон концентраций металла, в котором имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений появления синей окраски комплекса на фоне красного цвета индикаторной пленки, который составил 1.9-3.7 мкМ. Относительная ширина интервала, равная отношению разности верхней и нижней границ к значению нижней границы диапазона концентраций, соответствует значению 0.95. Узкий интервал ненадежности подтверждает хорошие аналитические свойства выбранной тест-реакции и свидетельствует об устойчивости тест-системы к внешним воздействиям.

Выявленный интервал ненадежности разбили на 7 уровней концентраций Pb(II) с шагом Δ*C* = 0.3 мкМ. Для каждого значения концентрации получи-

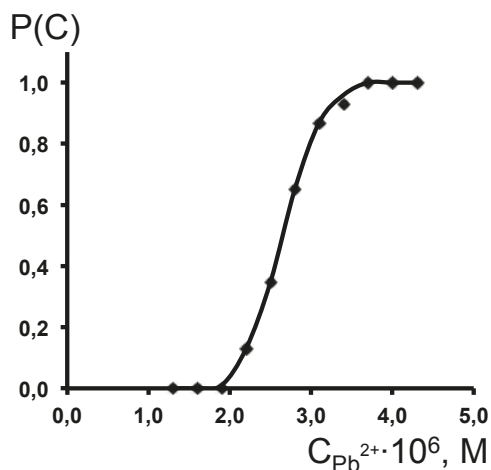


Рис. 4. Зависимость частоты обнаружения свинца(II) от его концентрации в интервале ненадежности

ли 46 результатов трех серий наблюдений. Серия от серии отличалась повторением эксперимента для получения окрашенных пленок путем использования новых порций растворов и новых образцов индикаторных БПГК-полос. Вычислили частоты обнаружения Pb^{2+} в каждой серии: $P(C_k) = n_k / N_k$, где n_k – число положительных наблюдений, N_k – общее число испытаний для концентрации C_k в серии. Значения частот усреднили по сериям, вычисляя $P(C_k)$ и стандартные отклонения частот.

Соответствие кривой эффективности (экспериментальной зависимости частоты обнаружения ионов свинца $P(C_k)$ от концентрации Pb^{2+} в растворе, рис. 4) функциям известных распределений установили по статистическим критериям. Экспериментальную кривую эффективности одинаково хорошо описали функции нормального, логнормального распределений и функция распределения Вейбулла, что характерно для тест-систем с узким интервалом ненадежности. При $P(C) = 0.95$ во всех случаях было получено значение $C_{min} = 3.2$ мкМ.

Предел визуального определения Pb(II) с использованием индикаторной БПГК-пленки

Подход к оценке предела определения C_{lim} для методик тест-определений с использованием цветовой шкалы изложен в работе [2], он сводится к экспериментальной оценке стандартного отклонения визуального определения аналита (S_c) вблизи искомой концентрации, при этом утроенная величина S_c приравняется значению C_{lim} .

За ориентировочное значение предела определения свинца(II) приняли концентрацию, равную 3.7 мкМ (это значение ограничивало «сверху» интервал ненадежности). Трижды приготовили цветную шкалу сравнения, соответствующую $C_{Pb^{2+}}$ в растворе 0, 3.5 и 7.0 мкМ, и контрольные образцы индикаторной пленки, отвечающие раствору с заданной концентрацией 6.4 мкМ. Наблюдатели оценили содержание свинца(II) в растворе, используя цветную шкалу. Из 48 результатов определения вычислили S_c и C_{lim} , величина искомого предела визуального определения Pb(II) составила 3.9 мкМ (табл. 2).

Результаты визуально-тестового определения Pb(II)

Правильность методики тест-определения свинца(II) с помощью индикаторных пленок установили на стандартных растворах методом «введено-найдено» (табл. 3). Для этого в растворы погружали по три образца БПГК-пленки, содержание Pb(II) оценивали 5 наблюдателей, пользуясь цветовой шкалой: 0; 4.0; 8.0; 16; 32 и 64 мкМ. Из 15 результатов определения вычислили средние значения концентраций; интервал разброса результатов определения указали согласно правилам, изложенным в работе [31].

Ранее [20] было установлено, что Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , NO_3^- , Cl^- , Vg и SO_4^{2-} не мешают определению свинца(II) в исследуемом диапазоне концентраций. Мешающее влияние ионов 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(II) в анализируемые растворы сложного состава необходимо вводить маскирующие компоненты (аскорбиновую кислоту, тиомочевину, фторид натрия, тиосульфат натрия).

Предлагаемая методика тест-определения свинца(II) опробована при анализе модельных водных растворов и проб воздуха рабочей зоны типографии ООО «Биотех-Юг» (г. Краснодар) и завода ЗАО «Кубань Цветмет» (пос. Афипский, Краснодарский край) (табл. 3, 4). Правильность полученных результатов определения подтвердили методом ААС.

Как видно, результаты анализа, полученные с использованием предлагаемых индикаторных пленок, характеризуются удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью. В четы-

Таблица 2

Результаты оценки предела определения свинца(II) с использованием индикаторной БПГК-пленки (n = 48)

Введено Pb(II), мкМ	Найдено Pb(II) с использованием цветовой шкалы, мкМ		
6.4	3.5	5.25	7.0
Число определений	3	38	7
$S_c = 1.29$ мкМ; $C_{lim} = 3s_c = 3.87 \approx 3.9$ мкМ			

рех пробах содержание свинца в воздухе рабочей зоны превышало ПДК. По предлагаемой методике диапазон определяемых концентраций составил от $6.0 \cdot 10^{-6}$ до $9.6 \cdot 10^{-5}$ М в растворах, что, в пересчете на содержание свинца в воздухе с учетом проводимой пробоподготовки, составляет от $5.2 \cdot 10^{-3}$ до $8.3 \cdot 10^{-2}$ мг/м³.

Результаты проведенных исследований указывают на возможность применения данной методики для визуального тест-определения свинца в подобных объектах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что бромпиригаллоловый красный, иммобилизованный в желатиновой пленке, образует с Pb²⁺ при pH = 4.5 устойчивый окрашенный комплекс состава 1 : 1. Простота получения тест-материала, возможность документирования результатов анализа, устойчивость во времени, прозрачность твердофазного носителя, а также интенсивность и равномерность окраски при погружении в раствор свинца (II) позволяют использовать модифицированные БПГК желатиновые пленки не только для сорбционно-спектроскопического анализа, но и для визуального тест-определения Pb(II) в водных средах разной природы. Оценены метрологические характеристики разработанной методики визуального тест-определения Pb²⁺.

Работа выполнена в рамках задания (проект 359) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

Таблица 3

Результаты тестового определения свинца(II) в стандартных растворах методом «введено-найденно» ($n = 15$)

Введено $C_{Pb^{2+}} \cdot 10^6$, М	Найдено $C_{Pb^{2+}} \cdot 10^6$, М ($n = 15$)	Интервал разброса результатов $\Delta C \cdot 10^6$, М
4.8	4.4	4.0 – 8.0
6.0	6.1	4.0 – 8.0
12	11	8.0 – 16
19	18	16 – 32
38	40	32 – 64
50	43	32 – 64

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: Применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов [и др.]. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская [и др.] // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 10. С.1101–1108.
3. Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская [и др.]. М.: ВИНТИ. ЭКОНИКС. 2002. 264 с.
4. Использование тонкослойных сорбентов на основе пиригаллолового красного для тест-определения свинца / Т.Б. Починков [и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2010. № 3. С. 37-42.
5. Амелин В.Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих дитизонаты металлов // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 753-757.
6. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 9. С. 902-932.
7. Корнеев С.В., Холин Ю.В., Галян Ю.А. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле / Вестник ХНУ. Химия. 2005. Т. 13 (36), № 669. С. 125127.
8. Швеева О.П. Определение свинца 4-(2-пиридилазо)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-

Таблица 4

Результаты определения Pb(II) в воздухе рабочей зоны*

Объект анализа	№ пробы	$C_{Pb^{2+}}$, мг/м ³	
		Визуальное тестирование (интервал разброса результатов при $n = 15$)	ААС ($n = 3$)
ЗАО НПП «КубаньЦвет-Мет»	1	0.041 (0.032÷0.064)	0.035 ± 0.002
	2	0.039 (0.032÷0.064)	0.033 ± 0.002
	3	0.020 (0.016÷0.032)	0.021 ± 0.002
	4	0.010 (0.008÷0.016)	0.011 ± 0.001
Типография ООО «Биотех-Юг»	1	0.023 (0.021÷0.042)	0.021 ± 0.003
	2	0.009 (0.008÷0.016)	0.011 ± 0.003
	3	0.010 (0.008÷0.016)	0.009 ± 0.001
	4	0.007 (0.005÷0.010)	0.008 ± 0.002

Примечание: * – ПДК свинца в воздухе рабочей зоны составляет 0.01 мг/м³ [32].

- 17 // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56, № 12. С. 1248-1251.
9. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД, 2010. 264 с.
10. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнезёме ксиленолового оранжевого // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 434-439.
11. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин [и др.] // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 716.
12. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк [и др.] // Вестник ХНУ. Химия. 2005. Т. 13 (36), № 669. С. 6782.
13. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films / N.A. Nikitina [et al.] // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22, № 5. P. 855-864.
14. Михайлов О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М.: Научный мир, 2004. 236 с.
15. 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.
16. 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.
17. Reshetnyak E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.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 // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10, № 5. P. 1617-1623.
18. 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.
19. 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.
20. Сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II) с бромпирогаллоловым красным, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель / Т.Б. Починок [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 477484.
21. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 468 с.
22. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
23. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Изд. 5-ое перераб. Л.: Химия, 1986. 432 с.
24. 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.
25. Иванов В.М., Мамедова А.М. 3,4,5 – Тригидроксифлуороны как аналитические реагенты // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 11. С. 1128-1151.
26. Костенко Е.Е. Химико-аналитические свойства сульфоталеиновых красителей, иммобилизованных на анионите АВ-17×8 и их использование в анализе пищевых объектов // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 1. С.56-70.
27. Yari A., Papi F. Ultra trace mercury(II) detection by highly selective new optical sensor // Sensors and Actuators B: Chem. 2011. V. 160. P. 698-704.
28. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы / Е.А. Решетняк [и др.] // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 60, № 10. С.1102-1109.
29. Методики качественного анализа с бинарным откликом: метрологические характеристики и вычислительные аспекты / А.В. Пантелеймонов [и др.] // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3, № 2. С. 128-146.
30. 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.
31. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 4. С. 188-197.
32. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». М.: 2006. 268 с.

VISUAL TEST-DETERMINATION OF Pb(II) WITH INDICATOR GELATIN FILM

P.V. Anisimovich, Z.A. Temerdashev, T.B. Pochinok, E.A. Reshetniak, T.S. Smolenskaya, O.Iu. Lomakina

¹*Federal state budget educational institution of higher professional education*

“Kuban State University”

ul. Stavropol'skaia, 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

pochinokt@chem.kubsu.ru

²*V.N. Karazin Kharkiv National University*

pl. Svobody 4, Kharkiv, 61022, Ukraine

reshetnyak@univer.kharkov.ua

A hardened gelatin gel deposited on a transparent polymeric matrix is of interest for the development of highly sensitive methods which combine concentration and subsequent determination of the analyte in the solid phase.

For visual test for determination of lead (II) commercial photographic film with immobilized indikator bromopyrogallol red is proposed to use. The optimal conditions for the immobilization of the reagent and the metal complex in the film are determined. The composition and stability of the indicator reaction products are evaluated in solution and heterogeneous water / gelatin film. On the basis of these studies the technique of visual test determination of lead, based on the formation of complex compounds of Pb (II) c bromopyrogallol red in the medium hardened gelatin gel are found. Metrological characteristics of the proposed method of visual test determination of Pb (II) with the use of the indicator film are developed. Correctness of the methodology for determination of lead was tested on model solutions and real objects.

Keywords: bromopyrogallol red, lead (II), the indicator gelatin film, immobilization, visual colorimetry.

REFERENCES

- Zolotov Iu.A., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Morosanova E.I. *Sorbtsionnoe kontsentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov. Primenenie v neorganicheskom analize* [Sorption titration of micro components in the solutions. Application in inorganic analysis]. M.: Science, 2007. 320 p. (in Russian).
- Ostrovskaya V.M. [Test-method of the amount of metals determining with indicator paper and its metrological characteristics]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2004, no. 10, pp.1101-1108 (in Russian).
- Ostrovskaya V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M. *Voda. Indikatornye sistemy* [Water. Indicator systems]. M.: VINITI. Ekoniks, 2002. 264 p. (in Russian).
- Pochinok T.B., Ostrovskaya V.M., Tarasova P.V., Hadeeva V.V., Artyukh E.V., Peregrudov A.S. [Use of layers sorbents based on pyrogallol red and its derivatives for the lead test-determination]. *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tse ntrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva (ChES)* [Ecological Bulletin of the Black Sea Economic research centers sotrudnichestva (BSEC)], 2010, no. 3, pp. 37-42 (in Russian).
- Amelin V.G. [Application in test methods of test papers containing metals dithizonate]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1999, vol. 54, no. 7, pp. 753-757 (in Russian).
- Amelin V.G. [Chemical test methods for determining the components of the liquid media]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2000, vol. 55, no. 9, pp. 902-932 (in Russian).
- Korneev S.V., Choline Y.V., Galyan Y.A. [Visual detection of Cu (II), Zn (II), Pb (II) with a hybrid material obtained by immobilizing of xylenol orange on the silica gel]. *Vestnik Khar'kovskogo Natsional'nogo Universiteta. Khimiia* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2005, vol. 13 (36), no. 669, pp. 125127 (in Russian).
- Shvov O.P. [Determination of lead 4-(2-pyridylazo) resorcinol after adsorption of lead thiosulfate complex on the fibrous sorbent filled AV-17]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2001, vol. 56, no.12, pp. 1248-1251 (in Russian).
- Dmitrienko S.G., Apyari V.V. *Penopoliuretany: sorbtsionnye svoystva i primenenie v khimicheskoi analize* [Polyurethane foams: sorption properties and applications in chemical analysis]. M.: Krasand, 2010, 264 p. (in Russian).
- Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.E. [Test determination of lead and zinc in water using immobilized on silica xylenol orange]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2004, vol. 59, no. 4, pp. 434-439 (in Russian).
- 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 General Chemistry], 2008, vol. 52, no. 2, pp. 7-16 (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'kovskogo Natsional'nogo Universiteta. Khimiia* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2005, vol. 13 (36), no. 669, pp. 67-82 (in Russian).
- Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films. *J. Braz. Chem. Soc*, 2011, vol. 22, no.5, pp. 855-864.
- Mikhailov O.V. *Zhelatin-immobilizovannye metallokompleksy* [The gelatin-immobilized metal complexes]. Moscow, Scientific World, 2004. 236 p. (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).
- 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. Khimiia* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2010, vol.18 (41), no. 895, pp. 74-81 (in Russian).
- Reshetnyak E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1- nitroso-2-naphtol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films. *Cent. Eur. J. Chem*, 2012, vol. 10, no. 5, pp. 1617-1623.
- 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 and objects of chemical analysis], 2012, vol. 7, no. 4, pp. 192-201 (in Russian).
- 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'* [Analytical and Control], 2012, vol. 16, no 1, pp. 39-45 (in Russian).
- Pochinok T.B., Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Reshetniak E.A. [Sorption-spectroscopic determination Pb(II) with bromopyrogallol red immobilized in hardened gelatin gel]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 477484 (in Russian).
- Umland F. *Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi khimii* [Complex compounds in analytical chemistry]. World, 1975. 468 p. (in Russian).
- James T. *Teoriia fotograficheskogo protsesssa* [Theory of the Photographic Process]. Chemistry, 1980. 672 p. (in Russian).
- Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetrichim i spektrofotometrichim metodam analiza* [Practical Guide to photocolormetry and spectrophotometric methods of analysis]. L.: Chemistry, 1986. 432 p. (in Russian).
- Sbornik metodik i instruktivnykh materialov po opredeleniiu vrednykh veshchestv dlia kontrolya 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).
25. Ivanov V.M., Mamedov A.M. [3,4,5 - Trigidroksifluorony as analytical reagents]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2006, vol. 61, no. 11, pp. 1128-1151 (in Russian).
26. Kostenko E.E. [Chemical and analytical properties of sulfoftaleinic dyes immobilized on anion exchanger AV-17 × 8, and their use in the analysis of food]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2011, vol. 6, no. 1, pp.56-70 (in Russian).
27. Yari A., Papi F. Ultra trace mercury(II) detection by highly selective new optical sensor. *Sensors and Actuators B: Chem*, 2011, vol. 160, pp. 698-704.
28. Reshetnyak E.A., Nikitina N.A., Loginova L.P., Ostrovskaya V.M. [The limit of detection in the tesr-methods of analysis with a visual indication. Influencing factors]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2003, vol. 60, no. 10, pp.1102-1109 (in Russian).
29. Panteleimonov A.V., Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Loginova L.P., Bugaevskiy A.A., Choline Iu.V. [Methods of qualitative analysis with binary response: metrological characteristics and computational aspects]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2008, vol. 3, no. 2, pp. 128-146 (in Russian).
30. 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. Khimiya* [Journal of Kharkiv National University. Chemistry], 2007, vol. 15 (38), no. 770, pp. 119-125 (in Russian).
31. Reshetniak E.A., Choline Iu.V., Shevchenko V.N. [Construction of color scales for visual colorimetry. Presentation of the results of analysis]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2011, vol. 6, no. 4, pp. 188-197(in Russian).
32. *GN 2.2.5. 1313-03 Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) vrednykh veshchestv v vozdukhe 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).