

## ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543:544.344 + 543.067.5

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ  
СВОЙСТВА ИНДИКАТОРОВ В СРЕДЕ ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ****© 2005 Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Л.П. Логинова,  
Н.О. Мчедлов-Петросян, Н.В. Светлова**

Исследовано влияние среды желатинового геля на кислотно-основные свойства иммобилизованных индикаторов бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, нейтрального красного, малахитового зеленого и комплексообразующие свойства металлоиндикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР). Впервые обнаружено, что эффекты среды в желатиновом геле аналогичны эффектам среды в мицеллярных растворах ионогенных поверхностно-активных веществ и зависят от преобладающего заряда ионогенных групп молекул желатина. Оценены кажущиеся константы диссоциации кислотно-основных индикаторов и условные константы устойчивости комплексов ПАР с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в желатиновой пленке. Показана возможность использования желатиновых пленок с иммобилизованными кислотно-основными индикаторами в качестве тест-средств для контроля pH в водных средах. Желатиновые пленки с иммобилизованным ПАР предложено использовать для тест-определения суммарной концентрации ионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Поиск новых материалов и сред для иммобилизации аналитических реагентов и модификации их свойств остается актуальной задачей тестового анализа. Для обнаружения и определения веществ в химических тест-методах используют различные реакции (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования, синтеза) с участием реагентов, обычно известных по цветным реакциям в растворах [1]. Иммобилизация реагентов на твердой матрице (целлюлозе, ионообменнике, полимере, кремнеземе, ксерогеле и др.) или переход к организованным растворам поверхностно-активных веществ (ПАВ) сопровождается изменением свойств реагентов. Именно варьирование свойств аналитических реагентов под влиянием среды или носителя позволяет создавать новые методики с улучшенными метрологическими характеристиками.

Наиболее изучены эффекты среды для реагентов, являющихся протолитическими индикаторами [2, 3]. Влияние организованной среды на свойства красителей выражается в сдвиге индикаторного равновесия за счет электростатического взаимодействия протона с заряженными микроагрегатами, а точнее – с преобладающим зарядом в месте локализации индикатора. Связывание индикатора отрицательно заряженными микроагрегатами обычно приводит к кажущемуся снижению кислотных свойств или усилению основных свойств. В среде положительно заряженных микроагрегатов кислотные свойства индикаторов обычно усиливаются. Эти процессы сопровождаются сдвигом максимумов полос поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ) сопряженных форм индикатора. Константу двухфазного кислотно-основного равновесия называют «кажущейся» константой диссоциации индикатора и обозначают  $K_a^a$ .

Увеличение значений  $pK_a$  связанных индикаторов наблюдалось в мицеллярных растворах анионных ПАВ [3, §23; 4]; микроэмульсиях, стабилизированных анионными ПАВ [3, §31; 5]; в растворах водорастворимых анионных каликсаренов [3, §32]; липосомных суспензиях, состоящих из фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерола [3, §25; 6]; в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе арахиновой кислоты [7]. Уменьшение значений  $pK_a$  наблюдалось в мицеллярных растворах катионных ПАВ [3, §22; 8]; микроэмульсиях, стабилизированных катионными ПАВ [3, §31; 5]; в растворах водорастворимых катионных каликсаренов [3, §32]; в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе соли полиамидокислоты и катионного ПАВ [9, 10].

Аналогичное изменение констант кислотной ионизации наблюдали в мицеллярных растворах анионных и катионных ПАВ для протолитов, не являющихся индикаторами: офенантролина, 2,2'-дипиридила, диэтил(Н-пиперидилметил)фосфоната, гем-дифосфоновых и гем-дифосфиновых кислот [11-14].

Иммобилизация в ксерогеле 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, 4-(2-пиридилазо)резорцина, бромбензтиазо, люмогаллиона, ксиленолового оранжевого сопровождалась усилением их кислот-

ных свойств, что объяснялось образованием водородных связей между реагентами и депротонированными силанольными группами матрицы [1, с. 47; 15]. Наблюдаемые эффекты аналогичны эффектам ослабления основных свойств привитых на кремнеземе аминогрупп по сравнению с исходными алифатическими аминами [16].

Особым видом иммобилизации индикаторов является их сорбция на полимерах: полиакриламидном волокне (флуоресцеин, феноловый красный [17, 18]), полистирольном латексе (родамин Б, родамин 6Ж, малахитовый зеленый [19]), шитом сополимере стирола и дивинилбензола (бромтимоловый синий, феноловый красный, хлорфеноловый красный, ализарин, бромфеноловый синий, 2,6-дихлорфенолиндофенол [20, 21]), хитиновом геле (реактивный фиолетовый 5, кислотный синий 74, прямой красный 28 [22]), желатине (эозин, этилэозин, метилэозин, уранин [23]). Наблюдаемые при этом протолитические и спектральные эффекты объясняются преимущественным удерживанием нейтральных форм индикаторов на поверхности и в массиве незаряженного полимера [20, 21], электростатическим взаимодействием ионных форм индикаторов с сеточным зарядом геля [22, 23], изменением конформации молекулы красителя [19], а также гидрофобными взаимодействиями и образованием водородных связей.

Изменение комплексообразующих свойств иммобилизованных реагентов характеризуется большим разнообразием, чем в случае протолитических равновесий. Установлено, что ковалентная прививка хелатообразующих реагентов на целлюлозу и кремнеземе приводит к образованию комплексов с меньшим числом лигандов и к снижению их устойчивости по сравнению с водными растворами [16, 24], по-видимому, из-за стерических осложнений при комплексообразовании. Для нековалентно связанных реагентов общих закономерностей пока не обнаружено [15, 25].

Своеобразной средой для проведения реакций комплексообразования является желатиновый гель [26-28]. По химической природе желатин представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов [27]. Молекулы желатина резко анизотропны и асимметричны. Желатин – типичный амфолит. Изоэлектрическая точка щелочного желатина находится в интервале рН от 4.8 до 5.1. При этой кислотности все основные группы желатина несут положительный заряд, а большинство карбоксильных групп диссоциированы и несут столько же отрицательных зарядов [29]. Полимер фактически содержит объемную сетку зарядов и некоторое количество свободных ионов, связанных с этой сеткой. Желатин при любых значениях рН представляет собой смесь структур, различающихся зарядом. Изоэлектрическая точка при этом является усредненной характеристикой [27].

Известно, что желатиновые пленки по своей эластичности подобны резине, что свойственно спиральям, образованным длинными цепными молекулами, соединенными между собой ограниченным числом поперечных связей. На основе полимерного массива с подобной структурой можно получать матричные системы с достаточно однородным распределением иммобилизованного вещества, причем его молекулы остаются стерически доступными. Этим создаются благоприятные условия для протекания различных химических процессов с участием иммобилизованного реагента [27]. Желатин как микропористое вещество обладает весьма развитой поверхностью, благодаря чему при контакте с водным раствором в его массив проникает как растворитель, так и растворенные химические реагенты. Вода, проникая в желатиновый массив, вызывает его изотропное набухание [29].

На основе светочувствительных желатиновых слоев современных галогеносеребряных фотоматериалов получены желатин-иммобилизованные металлокомплексы с известными аналитическими реагентами, которые предложено использовать как стандарты при изучении электронных спектров поглощения комплексов [26]. Отмечено, что желатиновый гель играет роль среды и индифферентен ко всем участникам реакций комплексообразования, протекающих в тонком слое.

Представляет интерес использование желатиновых пленок в качестве носителя для разработки новых тест-средств. В связи с этим необходимо выяснить, как влияет среда желатинового геля на протолитические и комплексообразующие свойства аналитических реагентов, что и составило цель данной работы.

При выборе кислотно-основных индикаторов исходили из представления о том, что зарядная сетка желатинового геля полнее связывает противоположно заряженные формы индикатора. Поэтому для исследований при рН выше изоэлектрической точки желатина

тина ( $pH > 5$ ) использовали катионные индикаторы нейтральный красный (НК) и малахитовый зеленый (МЗ), при  $pH < 5$  использовали анионные индикаторы бромфеноловый синий (БФС) и бромкрезоловый зеленый (БКЗ). При выборе металлохромного индикатора учитывали тип заряда индикатора и его комплексов с ионами металлов, различие в окраске реагента и комплексов, гидрофильность реагента. Был выбран индикатор 4-(2-пиридилазо)резорцин для исследования равновесий комплексообразования с ионами металлов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ .

### Экспериментальная часть

**Реактивы и оборудование.** В работе использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA и позитивную фотопленку МЗ-3 «Свема» с толщиной желатинового слоя  $\sim 20$  мкм [29]. Из пленок предварительно полностью удаляли галогениды серебра. Образцы пленок были бесцветными и прозрачными.

В потенциометрических исследованиях применяли ионселективные электроды ( $Cd^{2+}$ -селективный Orion 94-40,  $Pb^{2+}$ -селективный Orion 94-82,  $Cu^{2+}$ -селективный халькогенидный твердофазный электрод), стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 и полуэлемент сравнения ЭВЛ-1-МЗ. Электроддвижущую силу измеряли по компенсационной схеме при температуре  $25.0 \pm 0.1$  °C на потенциометре РЗ7-1 с рН-метром-милливольтметром рН-121 в роли нуля-инструмента. Измерения проводили в области линейности градуировочных функций. Тангенс угла наклона электродных характеристик был близок к теоретическому значению. Спектрофотометрические измерения проводили на фотометре КФК-3.

Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную воду, соли металлов квалификации «х.ч.», додецилсульфат натрия (Sigma) с массовой долей основного вещества 99%. Концентрацию исходных растворов меди (II) устанавливали йодометрически [30], всех остальных металлов - комплексонометрически [31]. Исходные растворы индикаторов с молярными концентрациями 0.01 и 0.001 моль/л готовили растворением точных навесок реактивов (г. Шостка) в воде (БФС, БКЗ, НК, МЗ) и в этаноле (ПАР). Все рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов.

Для приготовления буферных смесей использовали:  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ , ацетат натрия, уксусную и хлороводородную кислоты, NaOH, аминоксусную кислоту (глицин). Исходный раствор NaOH, приготовленный из бескарбонатного насыщенного раствора щелочи, был защищен от углекислого газа атмосферы и стандартизован по адипиновой кислоте. Буферные растворы готовили по известным методикам [32]. Значения  $pH < 3.5$  создавали в исследуемых растворах добавками HCl,  $pH 5$  – ацетатным буфером, от 7 до 8 – фосфатным буфером, от 8.5 до 10.5 – буферным раствором на основе глицина и щелочи,  $pH > 11$  – раствором NaOH, используя в последнем случае воду, свободную от  $CO_2$ . Комплексообразование изучали при ионной силе 0.1 моль/л ( $KNO_3$ ) и  $pH 5$ .

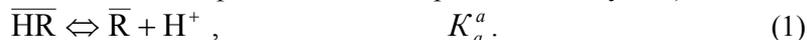
**Методика модифицирования желатиновых пленок.** В чашку Петри наливали 25 мл раствора индикатора и погружали в раствор пленки размером  $2.5 \times 3.5$  см (концентрация реагентов и значения рН в растворах приведены в табл. 1). Пленки извлекали из раствора с помощью пинцета; промывали дистиллированной водой, подкисляя ее до рН 1 в случае БФС и БКЗ, и сушили на воздухе в течение часа. Подготовленные пленки хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте.

Таблица 1. Условия модифицирования желатиновых пленок

Индикатор	Концентрация индикатора в растворе, с, моль/л	pH	Время контакта пленок с раствором индикатора, мин
Бромфеноловый синий	$1 \cdot 10^{-4}$	1	30
Бромкрезоловый зеленый	$1 \cdot 10^{-4}$	1	30
Малахитовый зеленый	$2 \cdot 10^{-4}$	6-7	30
Нейтральный красный	$3 \cdot 10^{-4}$	6-7	30
4-(2-Пиридилазо)резорцин	$1 \cdot 10^{-3}$ (объемная доля этанола 10%)	6-7	45

**Методика определения кажущихся констант диссоциации индикаторов БФС, БКЗ, НК и МЗ в двухфазной системе вода/желатиновая пленка.** Модифицированные пленки погружали на одну минуту в раствор с заданным значением pH, извлекали из раствора и сушили на воздухе в течение часа. Окрашенную пленку закрепляли в держателе кюветного отделения фотометра и фотометрировали ее относительно бесцветной пленки.

Кислотно-основное равновесие описывали в общем виде уравнением реакции (чертой над формулами обозначены частицы, находящиеся в фазе желатина; заряд частиц опущен):



Для оценки константы равновесия, имеющей вид

$$K_a^a = 10^{-\text{pH}} \cdot \frac{[\overline{\text{R}}]}{[\overline{\text{HR}}]}, \quad (2)$$

применяли стандартный метод спектрофотометрического определения констант кислотности [33], вычисляя индикаторное отношение:

$$\frac{[\overline{\text{R}}]}{[\overline{\text{HR}}]} = \frac{A - A_{\text{HR}}}{A_{\text{R}} - A}, \quad (3)$$

в котором  $A_{\text{R}}$  и  $A_{\text{HR}}$  - поглощение пленок, содержащих только форму R или HR;  $A$  - поглощение пленки, содержащей обе формы. Тогда логарифмическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{R}} - A}{A - A_{\text{HR}}}. \quad (4)$$

Значение pH растворов, в которые погружали пленки с иммобилизованным индикатором, определяли потенциометрически.

**Методика определения состава комплексов ПАР с ионами металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в желатиновом геле.** Для установления состава комплексов применяли метод молярных отношений [33]. Готовили 8 растворов по 25 мл с переменной концентрацией иона металла: от  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л для  $\text{Cu}^{2+}$ . Растворы выливали в чашки Петри. В каждый раствор погружали 8–10 пленок с иммобилизованным реагентом и выдерживали в течение 15 мин. Пленки извлекали из растворов, в течение часа высушивали на воздухе и фотометрировали относительно исходной пленки с реагентом.

Общую концентрацию иммобилизованного в пленке ПАР,  $c(\overline{\text{R}})$ , определяли по уменьшению его концентрации в растворе, в котором модифицировали пленки. В растворе одновременно выдерживали 20-25 образцов пленок одинакового размера, чтобы получить значимо различающиеся значения поглощения растворов до и после иммобилизации реагента. Концентрацию ПАР в растворах контролировали фотометрически. Молярную концентрацию реагента в среде желатина рассчитывали по формуле:

$$c(\overline{\text{R}}) = \frac{[c_1(\text{R}) - c_2(\text{R})] \cdot V_{\text{p}}}{V_{\text{ж}} \cdot k}, \quad (5)$$

где  $c_1(\text{R})$  и  $c_2(\text{R})$  – концентрации ПАР в растворе до и после погружения в него пленок;  $V_{\text{ж}}$  – объем желатиновой фазы, рассчитанный из геометрических размеров желатиновой пленки;  $k$  – количество образцов пленок;  $V_{\text{p}} = 25.0$  мл.

Общую концентрацию металла в фазе желатинового геля,  $c(\overline{\text{M}})$ , вычисляли по формуле (заряд иона металла опущен):

$$c(\overline{\text{M}}) = \frac{(c(\text{M}) - [\text{M}]) \cdot V_{\text{p}}}{V_{\text{ж}} \cdot k}, \quad (6)$$

где  $c(\text{M})$  и  $[\text{M}]$  – начальная и равновесная концентрации иона металла в растворе до и после погружения в него пленок. Равновесную концентрацию иона металла определяли ионометрически. В условиях измерений она практически не отличалась от общей концентрации металла в водной фазе после извлечения пленок.

Строили зависимость поглощения комплекса в пленке от величины  $c(\overline{\text{M}})$ . По кривой насыщения находили значение  $c(\overline{\text{M}})'$ , соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к

линейным участкам графика. Соотношение металл : реагент в составе комплекса приравнивали соотношению  $\overline{c(R)} : \overline{c(M)}$ .

**Методика определения условных констант устойчивости комплексов в двухфазной системе вода/желатиновая пленка.** Процесс комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка описывали уравнением:



где n – число лигандов в комплексе. Условную константу устойчивости комплекса в желатиновой фазе,  $\beta'$ , определяли как:

$$\beta' = \frac{\overline{c(MR}_n)}{[M] \cdot \{c^*(R)\}^n}, \quad (8)$$

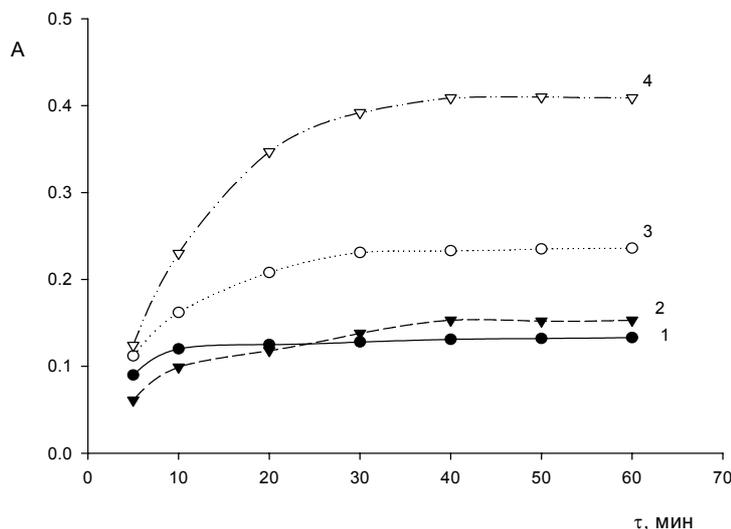
где  $\overline{c(MR}_n)$  – концентрация комплекса в желатиновой фазе (для наклонного участка кривой насыщения  $\overline{c(MR}_n) = \overline{c(M)}$ );  $c^*(R)$  – концентрация несвязанного в комплекс реагента в желатиновой фазе, которую рассчитывали по формуле:

$$c^*(R) = c(R) - n\{\overline{c(MR}_n)\}. \quad (9)$$

### Результаты и их обсуждение

**Кислотно-основные свойства индикаторов бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, нейтрального красного и малахитового зеленого в среде желатинового геля.** В ходе исследования было установлено, что в пленку извлекаются как кислотная, так и основная формы индикаторов, по-разному ее окрашивая (табл. 2).

Измеряя поглощение пленок, контактировавших разное время с раствором индикатора одной и той же концентрации, получили кривые насыщения (рис.1), на основании которых установили оптимальное время модифицирования пленок (табл. 1).



**Рис. 1.** Зависимость поглощения пленок от времени модифицирования в растворах индикаторов: НК (1), БФС (2), БКЗ (3), МЗ (4).

**Таблица 2.** Окраска сопряженных форм индикаторов и диапазоны pH перехода окраски индикаторов в желатиновой пленке

Индикатор	Окраски сопряженных форм	Диапазон pH перехода окраски
БФС	$HR^-$ – желтая; $R^{2-}$ – синяя	1.5-3.0
БКЗ	$HR^-$ – желтая; $R^{2-}$ – синяя	2.5-4.5
НК	$HR^+$ – красная; $R$ – желтая	8.0-10.0
МЗ	$HR^+$ – голубовато-зеленая; $R$ – бесцветная	11.0-13.0

*Спектральные характеристики индикаторов, иммобилизованных в желатиновом геле.* На рис. 2-5 сопоставлены спектры поглощения сопряженных форм индикаторов в пленке и в рас-

творах. Максимумы поглощения кислой и основной форм всех индикаторов, иммобилизованных в желатиновой пленке, сместились по сравнению с их водными растворами. Для кислых форм БФС, БКЗ и НК наблюдались гипсохромные сдвиги, для основных форм этих индикаторов и кислой формы МЗ – батохромные сдвиги максимумов поглощения. Смещение  $\lambda_{\max}$  является доказательством взаимодействия красителей со средой желатинового геля.

Аналогичные эффекты наблюдались для этих красителей в мицеллярных растворах катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида, анионного ПАВ додецилсульфата натрия, в микроэмульсиях (МЭ) на основе этих ПАВ, в растворах катионного и анионного каликсарена, в липосомных суспензиях [2-6, 8, 16]. Ранее наблюдался батохромный сдвиг на 10 нм полос поглощения эозина, этилэозина, метилэозина и уранина, иммобилизованных в желатиновом слое фотопластинок фирмы Agfa (Agfa Gevaert graphic gelatine film, 61101508) [23].

Сдвиги полос поглощения двух форм индикаторов БФС, БКЗ, НК и МЗ в различных средах по сравнению с их водными растворами ( $\Delta\lambda_{\max}$ ) сопоставлены в табл. 3 и 4.

**Таблица 3.** Значения  $\lambda_{\max(\text{вода})}$  и  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max(\text{среда})} - \lambda_{\max(\text{вода})}$  для кислотных форм индикаторов в различных средах

Индикатор	$\lambda_{\max(\text{вода})}$ , нм	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм					
		Мицеллы <sup>а</sup>	МЭ <sup>а</sup> [5]	Липосомы [6]	Катионный каликсарен [3]	Латекс [16]	Желатин
БФС	440	-8 <sup>б</sup> -6 <sup>в</sup>	-11		-28		-24
БКЗ	443	-10 <sup>б</sup> -16 <sup>в</sup>	-11				-10
НК	534	9 <sup>г</sup>		13			-29
МЗ	613	13				15	17

<sup>а</sup> для анионных индикаторов БФС и БКЗ мицеллярные растворы и микроэмульсии на основе цетилпиридиний хлорида, для катионных индикаторов НК и МЗ – на основе додецилсульфата натрия; <sup>б</sup> по данным работы [8], <sup>в</sup> по данным работы [2], <sup>г</sup> по данным работы [4].

**Таблица 4.** Значения  $\lambda_{\max(\text{вода})}$  и  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max(\text{среда})} - \lambda_{\max(\text{вода})}$  для основных форм индикаторов в различных средах

Индикатор	$\lambda_{\max(\text{вода})}$ , нм	$\Delta\lambda_{\max}$ , нм				
		Мицеллы <sup>а</sup>	МЭ <sup>а</sup> [5]	Липосомы [6]	Катионный каликсарен [3]	Желатин
БФС	590	15 <sup>б</sup> 15 <sup>в</sup>	10		14	14
БКЗ	616	10 <sup>б</sup> 12 <sup>в</sup>	10			18
НК	450	6 <sup>г</sup>		10		12

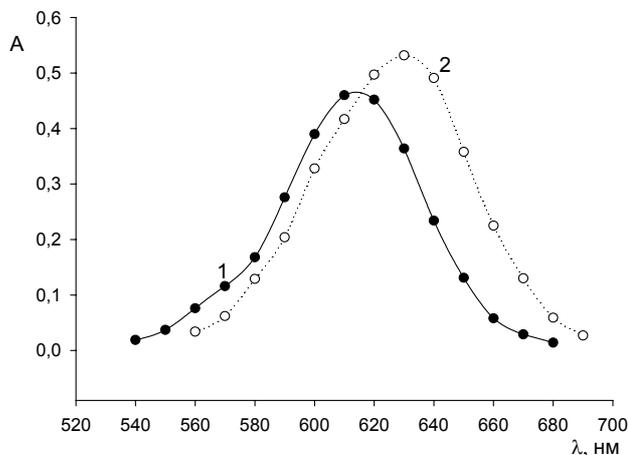
<sup>а</sup> для анионных индикаторов БФС и БКЗ мицеллярные растворы и микроэмульсии на основе цетилпиридиний хлорида, для катионного индикатора НК – на основе додецилсульфата натрия; <sup>б</sup> по данным работы [8], <sup>в</sup> по данным работы [2], <sup>г</sup> по данным работы [4].

*Результаты определения кажущихся констант диссоциации индикаторов БФС, БКЗ, НК и МЗ в двухфазной системе вода/желатиновая пленка.* Для оценки констант кислотности индикаторов были получены зависимости поглощения модифицированных пленок от pH раство-

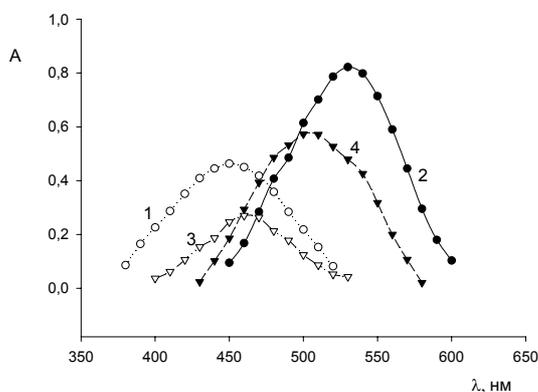
ров, в которые погружали пленки. Пример такой зависимости представлен на рис. 6. Расчет  $pK_a^a$  вели по уравнению (4), находя значения  $A_R$  и  $A_{HR}$  по ординатам горизонтальных участков зависимости (рис. 6). Для каждого индикатора было получено 20-30 значений констант, которые усредняли.

Для проверки постоянства значений  $pK_a^a$  для каждого индикатора строили зависимость логарифма индикаторного отношения  $Q = \frac{[HR]}{[R]}$  от pH (рис. 7). Во всех случаях были получены линейные зависимости с коэффициентами регрессии, близкими к единице ( $r = 0.989-0.996$ ), что подтверждает постоянство  $pK_a^a$ .

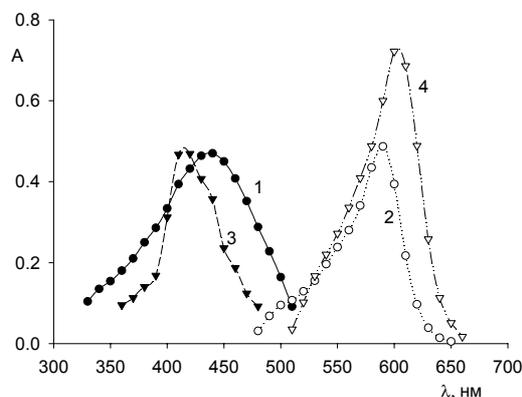
В табл. 5 приведены значения кажущихся констант диссоциации индикаторов БФС, БКЗ, НК и МЗ в двухфазной системе вода/желатиновая пленка. Здесь же указаны значения  $pK_a^w$  для водных растворов индикаторов. Значения констант кислотности МЗ в водном растворе и в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия с молярной концентрацией 0.01 моль/л получены в рамках данного исследования.



**Рис. 2.** Спектры поглощения формы  $HR^+$  малахитового зеленого в растворе с концентрацией МЗ  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (1) и в пленке (2)



**Рис. 3.** Спектры поглощения формы R (1, 3) и формы  $HR^+$  (2, 4) нейтрального красного в растворах с концентрацией НК  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1, 2) и в пленке (3, 4).



**Рис. 4.** Спектры поглощения формы  $HR^-$  (1, 3) и формы  $R^{2-}$  (2, 4) бромфенолового синего в пленке (3, 4) и в растворах с концентрациями  $c(HR^-) = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1),  $c(R^{2-}) = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2).

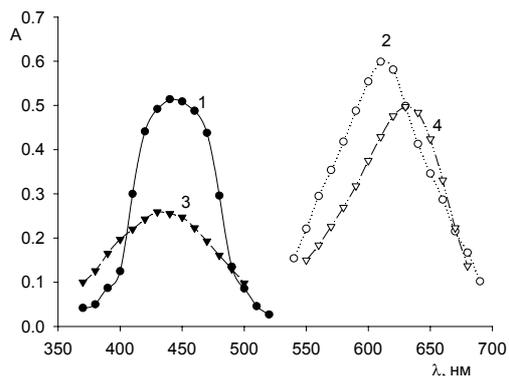


Рис. 5. Спектры поглощения формы  $HR^-$  (1, 3) и формы  $R^{2-}$  (2, 4) бромкрезолового зеленого в пленке (3, 4) и в растворах с концентрациями  $c(HR^-) = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1),  $c(R^{2-}) = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2).

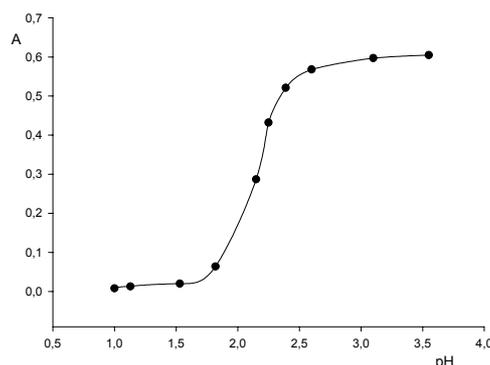


Рис. 6. Зависимость поглощения желатиновой пленки с иммобилизованным бромфеноловым синим от pH раствора при  $\lambda = 590$  нм.

Эффекты среды – разность значений  $pK_a$  индикаторов в пленке и в водном растворе ( $\Delta pK_a$ ) – коррелируют с эффектами среды, которые наблюдались для тех же индикаторов в растворах ПАВ и в МЭ на основе этих ПАВ, в растворе катионного каликсарена, в липосомных суспензиях [3-6, 8].

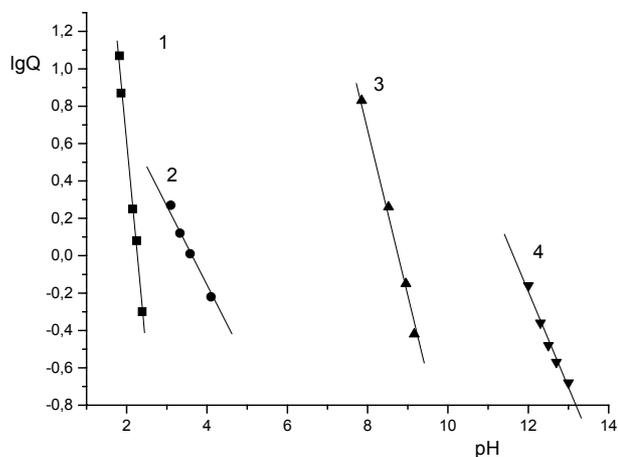


Рис. 7. Зависимость индикаторного отношения от pH для индикаторов БФС (1), БКЗ (2), НК (3) и МЗ (4).

Таблица 5. Значения  $pK_a$  индикаторов и эффекты среды ( $\Delta pK_a = pK_a^a - pK_a^w$ )

Индикатор	$pK_a^w$	$pK_a^a$ (желатин)	$\Delta pK_a$				
			Мицеллы <sup>a</sup>	МЭ <sup>a</sup> [5]	Липосомы [6]	Катионный каликсарен [3]	Желатин
БФС	4.20 <sup>б</sup>	2.22±0.17	-2.2 <sup>б</sup>	-1.80			-1.98
БКЗ	4.90 <sup>б</sup>	3.54±0.12	-1.7 <sup>б</sup>	-1.67			-1.36
НК	6.5 <sup>б</sup>	8.83±0.08	2.4 <sup>б</sup>	2.4	0.56		2.3
МЗ	11.94±0.11	12.44±0.10	0.4				0.50

<sup>a</sup> для анионных индикаторов БФС и БКЗ мицеллярные растворы и микроэмульсии на основе цетилпиридиний хлорида, для катионных индикаторов НК и МЗ – на основе додецилсульфата натрия; <sup>б</sup> по данным работы [8], <sup>в</sup> по данным работы [4].

Известно, что окрашенный катион МЗ в водном растворе находится в равновесии с бесцветным карбинолом. В щелочной среде равновесие смещается в сторону карбинола. Так, при рН 8 раствор индикатора обесцвечивается в течение часа, а при рН > 10 константа скорости обесцвечивания катиона резко возрастает [34]. Учитывая эти процессы, мы фотометрировали растворы индикатора через минуту после добавления щелочи.

Желатиновая пленка с иммобилизованным МЗ при погружении в щелочной раствор ( $10 < \text{pH} < 13$ ) приобретает голубовато-зеленую окраску и в дальнейшем не обесцвечивается. Интенсивность окраски пленки не менялась в течение года.

Следует отметить особенность в поведении иммобилизованного в желатиновой пленке индикатора нейтрального красного. Положительно заряженную красную форму индикатора удавалось ввести в пленку только в нейтральной среде (рН 6-7). Желтая незаряженная форма индикатора хорошо удерживалась желатиновой матрицей при рН > 10. При погружении модифицированной пленки в кислые растворы с рН < 5 она оставалась красной, т.е. протонированная форма индикатора  $\text{HR}^+$  не вымывалась, хотя сеточный заряд желатинового геля в этих условиях положительный. Можно предположить, что помимо электростатических взаимодействий красителя с желатином в данном случае проявляются гидрофобные взаимодействия и образование водородных связей. Аналогичный эффект обнаружили авторы работы [22], изучавшие сорбцию и десорбцию анионных индикаторов реактивного фиолетового 5, кислотного синего 74 и прямого красного 28 на хитиновом геле. В условиях сорбции (рН 5.8) прочное удерживание индикаторов обеспечивалось электростатическим взаимодействием сульфогрупп красителей с протонированными аминогруппами геля ( $\text{pK}_{\text{a, мономер}} = 7.6$ ). Десорбция индикатора прямого красного не наблюдалась и в щелочной среде при рН 10, когда сеточный заряд геля отрицательный [22].

*О возможности использования модифицированных желатиновых пленок в качестве тест-средств для контроля рН в водных средах.* Определение концентрации ионов водорода при анализе природных и сточных вод, технологических растворов, биологических жидкостей – одна из самых массовых аналитических операций [1]. Широко применяются на практике для контроля рН реagentные индикаторные бумаги, в которых индикатор закреплен адсорбционным или ковалентным способом [1, 24].

В качестве новых материалов для создания сенсорных элементов, чувствительных к рН, были предложены пленки Ленгмюра-Блоджетт и полиакриламидное волокно [7, 17, 18]. Оптический сенсор, полученный путем внедрения индикатора флуоресцеина в полиакриламидное волокно, давал надежный отклик в интервале рН от 4 до 8 [17], а оптический зонд на основе фенолового красного – от 7.0 до 7.4, но с шагом 0.01 рН [18]. Введение одного и то же индикатора конго красного в пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе разных матриц позволило получить сенсорные элементы для контроля рН в диапазоне от -0.4 до 5.5 [7]. Модифицированные пленки на основе арахиновой кислоты давали отклик в интервале рН от 2.5 до 5.5, а пленки на основе соли полиаминокислоты и катионного ПАВ – в растворах серной кислоты с концентрацией от 1 до 2.4 моль/л.

В результате наших исследований установлено, что модифицированные желатиновые пленки можно применять в качестве многоцветных тест-средств для контроля кислотности водных сред. Для всех иммобилизованных красителей (БФС, БКЗ, НК, МЗ) индикаторная реакция была обратимой. Изменение окраски пленок после их погружения в анализируемый раствор происходило в течение одной минуты. Визуально наблюдаемый цветовой переход – четкий, контрастный; аналитический эффект устойчив во времени. Используя четыре вида пленок, можно достаточно точно установить значение рН в исследуемом растворе (табл. 6).

**Комплексообразующие свойства пиридилазорезорцина, иммобилизованного в желатиновом геле.** В ходе исследований было установлено, что в пленку извлекается как сам ПАР, окрашивая ее в желтый цвет, так и комплексы ионов металлов, окрашивая пленку в красный цвет. Более устойчивое и интенсивное окрашивание наблюдалось в случае предварительного модифицирования пленки реагентом.

Известно, что в зависимости от кислотности среды ПАР может находиться в растворе в четырех формах: протонированной по гетероатому азота ( $\text{H}_3\text{R}^+$ ), нейтральной молекулярной ( $\text{H}_2\text{R}$ ) и двух анионных – вследствие диссоциации гидроксильных групп ( $\text{HR}^-$  и  $\text{R}^{2-}$ ). На основании литературных данных о константах протонирования реагента и об условных константах устойчивости комплексов ионов металлов с ПАР в водных растворах [35, 36] для иммобилиза-

ции ПАР выбрано значение pH 6-7. Было установлено, что при pH 5 в пленку с ПАР извлекаются ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , а при pH 3 – ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Этот факт был учтен в дальнейшем при анализе природных и питьевых вод.

**Таблица 6.** Окраска модифицированных желатиновых пленок при различных значениях pH растворов.

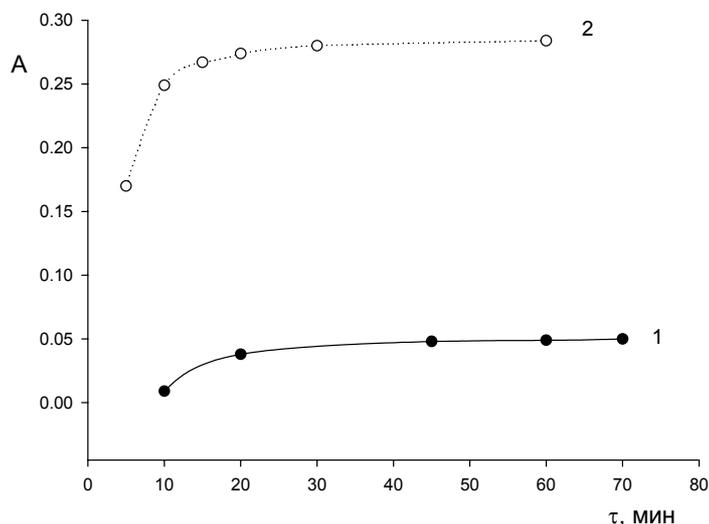
Иммобилизованный в пленку индикатор	Значение pH раствора	Цвет пленки
БФС	< 1.5	желтый
	2.5	зеленый
	3.0 – 5.0	синий
БКЗ	< 2.5	желтый
	3.5	зеленый
	4.5 – 5.0	синий
НК	< 8.0	красный
	9.0	оранжевый
	>10	желтый
МЗ	5.0 – 11.0	голубовато-зеленый
	12.0	светло-голубой
	>13	пленка не окрашена

Ранее иммобилизацию пиридазорезорцина на силихроме С-120 при pH 4-8, т.е. в области pH, оптимальной для комплексообразования ПАР с ионами металлов, удалось улучшить, вводя в исходный раствор реагента катионный ПАВ бромид цетилпиридиния [37]. В отсутствие ПАВ иммобилизация ПАР на силикагеле наблюдалась только в кислой области (pH<3.5). В нашем случае введение в исходные растворы пиридазорезорцина поверхностно-активных веществ разных классов не повлияло на результат иммобилизации ПАР в желатиновой пленке.

Оптимальное время иммобилизации реагента в желатиновой пленке определяли, контролируя поглощение пленки в зависимости от времени ее выдерживания в растворе ПАР (рис. 8, кривая 1). Максимальное развитие окраски модифицированной пленки при погружении ее в раствор металла наступало через 15 мин (рис. 8, кривая 2).

Спектры поглощения иммобилизованных ПАР и комплексов приведены на рис. 9-10. Значение  $\lambda_{\text{max}}$  ПАР при переходе его из раствора в желатиновый гель не изменилось и равно 410 нм. Для металлокомплексов максимумы поглощения находятся практически при тех же значениях длины волны, что и в растворе, и соответствуют области длин волн 510-530 нм.

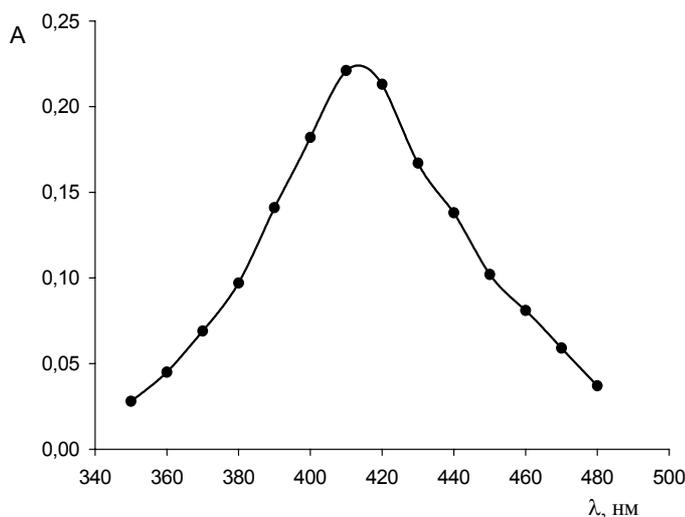
При изучении оптических и цветометрических характеристик пиридазорезорцина и его комплекса с индием в растворе и на сорбенте (силихром С-120, pH 3.5–4.5) также отмечалось постоянство положения максимумов поглощения [38].



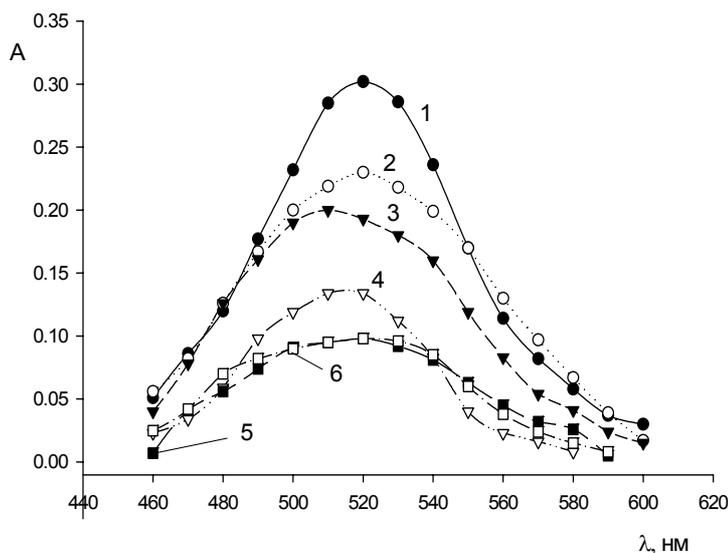
**Рис. 8.** Зависимость поглощения ПАР (1) и комплекса (2), иммобилизованных в желатиновой пленке, от времени выдерживания пленки в растворах ПАР (1) и  $\text{CoCl}_2$  (2).

1 –  $c(\text{ПАР}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda = 410$  нм;

2 –  $c(\text{Co}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH 5,  $\lambda = 520$  нм).



**Рис. 9.** Спектр поглощения ПАР в желатиновой пленке  
( $\overline{c(R)} = 9.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

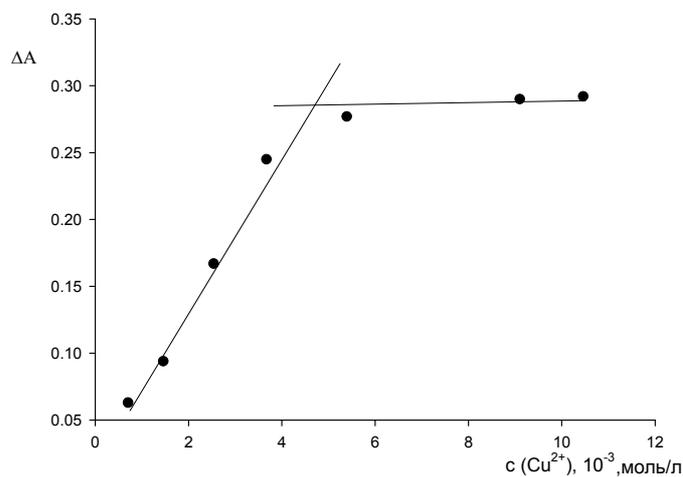


**Рис. 10.** Спектры поглощения комплексов ионов металлов с ПАР в желатиновой пленке: 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 –  $\text{Co}^{2+}$ , 3 –  $\text{Ni}^{2+}$ , 4 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 5 –  $\text{Pb}^{2+}$ , 6 –  $\text{Cd}^{2+}$ .  
Концентрации в растворах:  $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Co}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 $c(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; pH 5.

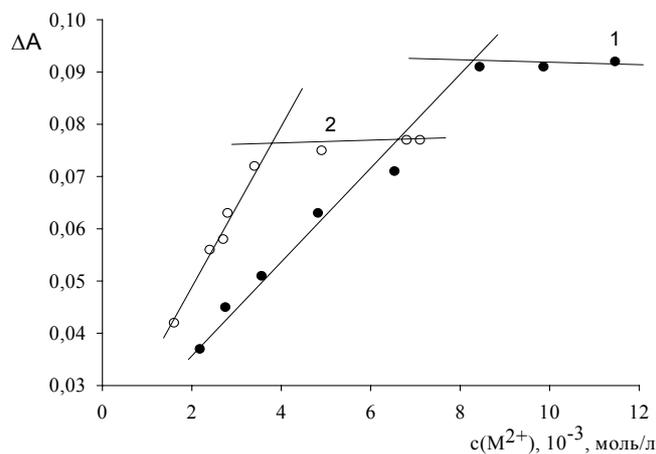
*Результаты определения состава комплексов ПАР с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в желатиновом геле. Состав иммобилизованных комплексов, образующихся при контакте тест-средств с растворами ионов металлов, изучают чаще всего теми же методами, что и состав комплексов, образующихся в растворе: методами изомолярных серий, молярных отношений (насыщения), сдвига равновесий. Иногда о составе комплекса судят, сопоставляя полосы поглощения иммобилизованного комплекса и комплекса в растворе [25, 39]. При совпадении максимумов поглощения делают вывод об одинаковом составе комплекса. Такой подход не всегда приводит к правильным результатам, поскольку разные по составу комплексы могут иметь близкие полосы*

поглощения. К тому же, различие  $\lambda_{\max}$  для комплексов в растворе и в изучаемой среде может быть обусловлено не разным составом, а влиянием среды на спектральные характеристики комплекса, как в случае кислотно-основных индикаторов.

На рис. 11 и 12 представлены кривые насыщения, на основании которых было установлено, что в желатиновом геле наиболее устойчивы комплексы состава 1:1 для свинца (II) и 1:2 для меди (II) и кадмия (II). В водных растворах все эти металлы образуют комплексы двух видов: MR и MR<sub>2</sub>, но преобладают комплексы состава MR<sub>2</sub> [35].



**Рис. 11.** Зависимость поглощения комплекса ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с ПАР при  $\lambda = 520$  нм от общей концентрации ионов меди в желатиновой пленке,  $\overline{c(\text{R})} = 9.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



**Рис. 12.** Зависимость поглощения комплексов ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (1) и  $\text{Cd}^{2+}$  (2) с ПАР при  $\lambda = 520$  нм от общей концентрации металла в желатиновой пленке,  $\overline{c(\text{R})} = 8.6 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $7.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2).

Судя по литературным данным, для нековалентно закрепленных реагентов не наблюдается какой-либо строгой закономерности при сопоставлении состава иммобилизованных комплексов и комплексов в растворе. Для иммобилизованных комплексов наблюдается как уменьшение

числа координируемых частиц реагента [15, 25, 40], так и стабилизация высшего комплекса [15, 25, 38, 39, 41].

*Результаты определения условных констант устойчивости комплексов ПАР с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в фазе желатинового геля.* Оценку констант устойчивости проводили по вышеописанной методике. Для каждого металла было выполнено 3 серии измерений. Для расчета констант по уравнениям (5 - 9) использовали 4-5 точек на наклонной части кривой насыщения (табл. 7). Средние значения логарифмов констант устойчивости комплексов приведены в табл. 8.

Комплексы в желатиновой матрице характеризуются значительно меньшими (до пяти порядков) значениями констант устойчивости по сравнению с такими же комплексами в водных растворах [44].

**Таблица 7.** Пример экспериментальной оценки условной константы устойчивости комплекса кадмия (II) с ПАР в желатиновой пленке ( $k = 8$ ).

№	$\bar{c}(R) :$ $10^{-3}$ моль/л	$c(Cd^{2+})$ $10^{-4}$ моль/л	$[Cd^{2+}]$ , $10^{-4}$ моль/л	$\bar{c}(Cd^{2+})=c(CdR_2)$ , $10^{-3}$ моль/л	$\bar{c}^*(R)$ , $10^{-3}$ моль/л	$lg \beta'$
1	7.1	0.40	0.28	1.6	3.9	7.2
2	7.1	0.80	0.63	2.4	2.3	6.9
3	7.1	1.00	0.81	2.7	1.8	7.0
4	7.1	1.40	1.2	2.8	1.6	7.0

**Таблица 8.** Логарифмы условных констант устойчивости комплексов  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  с ПАР в двухфазной системе вода/желатиновая пленка

Ион металла	Состав комплекса	$lg \beta'$	Число измерений
$Cu^{2+}$	1 : 2	$6.5 \pm 0.2$	8
$Cd^{2+}$	1 : 2	$7.0 \pm 0.2$	11
$Pb^{2+}$	1 : 1	$4.2 \pm 0.2$	9

Снижение устойчивости иммобилизованных комплексов наблюдалось и другими авторами [15, 16, 24, 25, 38-40]. Константа устойчивости иммобилизованного на анионообменнике комплекса никеля с 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой на 6.5 порядков оказалась меньше по сравнению с константой устойчивости комплекса в растворе [39]. Устойчивость иммобилизованных на кремнеземе комплексов ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  с 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом состава 1 : 1 не изменилась по сравнению с водным раствором, а комплексы состава 1 : 2 стали менее устойчивыми [25]. Комплексы ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с ПАР, иммобилизованные на ксерогеле, имели состав 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 2, а логарифмы значений их констант устойчивости равнялись  $3.7 \pm 0.6$ ;  $5.0 \pm 0.1$ ;  $5.5 \pm 0.8$  соответственно [15]. Полученная нами оценка  $lg \beta'$  для комплекса ионов  $Pb^{2+}$  с ПАР в желатиновой пленке (табл. 8) практически совпала со значением логарифма константы устойчивости такого же комплекса в ксерогеле [15].

*Разработка методики тест-определения суммарной концентрации ионов тяжелых металлов в водных средах с использованием желатиновых пленок, модифицированных ПАР.* Способность пиридилазорезорцина образовывать со многими ионами металлов окрашенные устойчивые комплексы, а также близкое положение максимумов поглощения разных металлокомплексов (рис. 10) может быть использовано для быстрой оценки обобщенного показателя качества вод – суммарного содержания тяжелых металлов. Согласно сложившейся практике, эту величину выражают в единицах массовой концентрации, мг/л, как и значения предельно допустимых концентраций (ПДК) для отдельных загрязнителей.

В литературе предложен ряд тест-систем для определения суммы ионов тяжелых металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги, в основе которых лежат различные химические реакции [1, 24, 42]. Практический интерес вызывают тест-системы, позволяющие контролировать содержание аналитов на уровне их ПДК.

В данной работе исследована возможность применения желатиновых пленок, модифицированных ПАР, для визуального обнаружения и полуколичественного определения суммы шести ионов металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) в водных средах. Мы убедились в том, что

интенсивность окрашивания пленки, обусловленная находящимися в ней комплексами, линейно зависит от молярной концентрации каждого металла и суммы их равных молярных концентраций в растворах, с которыми контактировала пленка. Границы диапазона линейности градуировочных графиков и коэффициенты молярного поглощения комплексов в пленке приведены в табл. 9. Полученные результаты позволили построить шкалу для визуального тест-определения суммы металлов. Каждый модельный раствор шкалы содержал равные массовые концентрации всех шести ионов металлов.

**Таблица 9.** Диапазоны линейности градуировочных графиков и коэффициенты молярного поглощения комплексов в желатиновой пленке при pH 5 и  $\lambda=520$  нм

Ион металла	Диапазон линейности градуировочного графика, $10^{-5}$ моль/л	$\epsilon$ , $10^4$
Ni <sup>2+</sup>	0.3 – 5.0	5.2 ± 1.0
Co <sup>2+</sup>	0.5 – 5.0	4.1 ± 0.6
Cu <sup>2+</sup>	0.4 – 5.0	1.2 ± 0.6
Cd <sup>2+</sup>	1.0 – 10.0	1.0 ± 0.1
Zn <sup>2+</sup>	0.6 – 5.0	5.4 ± 0.1
Pb <sup>2+</sup>	0.8 – 10.0	14.8 ± 0.7
$\Sigma$ Me <sup>2+</sup>	0.7 – 10.0	16.0 ± 0.7

Статистическими методами, описанными в работах [42, 43], оценили значения предела обнаружения и нижней границы определяемых концентраций суммы металлов. Они составили 0.24 и 0.26 мг/л соответственно. Относительная погрешность тест-определения суммы металлов по визуальной шкале не превышает 30%.

В табл. 10 приведены результаты разовых определений суммы металлов в пробах природных вод Харьковской области, полученные предложенным тест-методом и методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Пробы воды были предварительно сконцентрированы в 10 раз. Как видно из таблицы, результаты удовлетворительно согласуются между собой.

**Таблица 10.** Результаты определения суммы тяжелых металлов в природных водах

Объект анализа	с ( $\Sigma M^{2+}$ ), мг/л	
	ААС	Тест-метод
Проба 1	0.072	0.060
Проба 2	0.053	0.054
Проба 3	0.005	<0.024

### Литература

1. Золотов Ю.А, Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Саввин С.В., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
3. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004. 326 с.
4. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Chem. Soc., Faraday Trans 1. 1989. V. 85. №3. P. 551-560.
5. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В. Саламанова Н.В., Алексеева В.И., Саввина Л.П. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1140-1153.
6. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrosyan N.O., Chernaya T.A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94 (15). P. 2117-2125.
7. Русанова Т.Ю. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Саратов, 1999. 19 с.

8. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общей химии. 1990. Т. 60. Вып. 4. С. 900-911.
9. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Истрашкина Е.В., Сумина Е.Г. Журн. физич. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1292-1295.
10. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю., Мельникова Г.В., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. Журн. физич. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1689-1691.
11. Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Коллоид. журн. 1986. Т. 48. Вып. №1. С. 199-201. [Colloid J. USSR. 1986. V. 48 (Engl. Transl.)].
12. Шагидуллина Р.А., Рыжкина И.С., Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Изв. АН. Сер. хим. 1994. №7. С. 1215-1218. [Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. P. 1149 (Engl. Transl.)].
13. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г., Писарева С.А., Нифантьев Э.Е. Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1919-1925.
14. Логинова Л.П., Чернышева О.С., Левин И.В., Сухомлинова Н.А. Вестник Харьковского университета. Химия. 1998. № 2. С. 230-234.
15. Моросанова Е.И. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Москва, 2001. 48 с.
16. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
17. Munkholm Ch., Walt D.R., Milanovich F.P., Klainer S.M. Anal. Chem. 1986. V. 58. № 7. P. 1427-1430.
18. Peterson J.I., Goldestein S.R., Fitzgerald R.V., Buckhold D.K. Anal. Chem. 1980. V. 52. № 6. P. 864-869.
19. Nakashima K., Duhamel J., Winnik M.A. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10702-10707.
20. Bacci M., Baldini F., Scheggi A.M. Anal. Chim. Acta. 1988. V. 207. P. 343-348.
21. Narayanaswamy R., Sevilla F. III. Analyt. Chim. Acta. 1986. V. 189. P. 365-369.
22. Vachoud L., Zidowicz N., Domard A. Int. J. Biol. Macromol. 2001. V. 28. P. 93-101.
23. Birkedal-Hansen H. Histochemie. 1973. V. 36. P. 73-87.
24. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ФГУП ВТИИ, 2002. 266 с.
25. Запорожец О.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Київ, 2003. 34 с.
26. Михайлов О.В., Половняк В.К. Заводск. лаборатория. 1989. Т. 53. №12. С. 34-38.
27. Михайлов О.В. Российский химический журнал. 2000. №3. С. 70-79.
28. Михайлов О.В. Коорд. химия. 2000. Т. 26. №10. С. 750-762.
29. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
30. Бугаевський О.А., Дрозд А.В., Науменко В.А., Юрченко О.І. Навчальний посібник. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Харків: ХДУ, 1999. 140 с.
31. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 536 с.
32. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
33. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд. перераб. Л.: Химия, 1986. 432с.
34. Goldacre R.J., Phillips J.N. J. Chem. Soc. 1949. P. 1724-1731.
35. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. 230 с.
36. Морозко С.А., Кузнецова О.В., Иванов В.М. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 11. С. 1146-1151.
37. Иванов В.М., Ершова Н.И. Фигуровская. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1052-1056.
38. Иванов В.М., Ершова Н.И. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 2. С. 101-103.
39. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 3. С. 513-517.

40. Барбалат Ю.А., Иванов В.М., Поленова Т.В., Федорова Н.В. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 174-178.
41. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 5. С. 475-479.
42. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 10. С. 1101-1108.
43. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10(33). С. 90-98.

*Поступила в редакцию 15 августа 2005 г.*

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, L.P. Loginova, N.O. Mchedlov-Petrossyan, N.V. Svetlova. The protolytic and complex forming properties of indicators in the gelatinous gel medium.

The influence of the gelatinous gel medium on acid-base properties of immobilized indicators bromphenol blue, bromcresol green, neutral red and malachite green as well as the complexing properties of metal indicator 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) is investigated. It is revealed for the first time, that the medium effects in gelatinous gel are similar to those in micellar solutions of ionogenic surfactants and dependent on a prevalent charge of ionizable groups of gelatine molecules. Apparent dissociation constants of acid base indicators and relative stability constants of complexes PAR with ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  in the gelatinous films are evaluated. The possibility of using gelatinous films with immobilized acid base indicators as tests - means for the pH monitoring in aqueous media is shown. Gelatinous film with immobilized PAR is offered to use for the test determination of total concentration of metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .