

УДК 543.422.3+543.33+543-4

**ПРОВЕРКА АДДИТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ
Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ИНДИКАТОРНЫХ ПЛЕНОК**

Е.А. Решетняк^{*,a}, В.Н. Шевченко^{†,b}, Н.М. Лысак^{*,c}, Н.А. Никитина^{*,d}

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

† Харьковский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины, отдел исследования материалов, веществ и изделий, ул. Ковтуна, 32, Харьков, 61036, Украина

a. e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua, ORCID: 0000-0002-6826-2790

b. e-mail: valerashevchenko2008@rambler.ru, ORCID: 0000-0002-4717-0037

c. e-mail: n.m.lysak@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5338-4704

d. e-mail: nikitina@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-8792-4403

Статистические 3s- и t-критерии применили для проверки аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии при определении суммарного содержания ионов пяти переходных металлов с использованием индикаторных желатиновых пленок с иммобилизованным 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Установлено, что аналитический сигнал от суммы металлов, находящихся как в равных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций, не имеет значимых отклонений от аддитивности во всем диапазоне определяемых содержаний металлов. Правильность определений суммарного содержания металлов доказана независимым методом.

Ключевые слова: сумма металлов, желатиновая пленка, аддитивность аналитического сигнала, статистические критерии, твердофазная спектрофотометрия, визуальная колориметрия.

Введение

Расширение ассортимента твердофазных реагентов для суммарного определения аналитов является необходимым условием для разработки новых методик химического анализа. Твердофазные реагенты на сумму металлов получают путем иммобилизации хромогенных реагентов на сорбенте за счет адсорбции, испарения или других нехимических приемов, а также путем их ковалентного (химического) закрепления. В качестве хромогенных реагентов обычно используют хорошо известные металлоиндикаторы; сорбентами служат, например, порошкообразные и мембранные целлюлозные материалы [1,2], волокнистые материалы [3,4], ионообменники [5], силикагели [6], золь-гель материалы [7], бумага [8-10], порошкообразные диасорбы [11], полимерные мембраны [12], полиметакрилатные матрицы [13], пленки на основе отвержденного желатинового геля [14-18]. Желатиновые пленки относят к оптически прозрачным полимерным материалам, их можно фотометрировать или использовать для визуальной колориметрии. Наличие в макромолекулах желатина большого числа заряженных групп и неполярных фрагментов позволяет вводить в пленки ионные формы реагентов и достаточно гидрофобные соединения [19]. Оптические характеристики модифицированных желатиновых пленок сохраняются в течение длительного времени.

Твердофазные реагенты применяют для инструментального или визуального определения металлов непосредственно в фазе сорбента после их извлечения и концентрирования. При этом оценивают содержание каждого металла по индивидуальному сигналу [1,4-7,11,13,16-18] либо после разделения суммарного сигнала с помощью хемометрических алгоритмов [2,9,15], а также определяют суммарное содержание металлов [3,7,8,10-12,14,15].

Известно, что определение суммарного содержания однотипных аналитов возможно при соблюдении принципа аддитивности измеряемого свойства. Выполнение неселективных индикаторных реакций на сорбентах разной природы не снимает проблемы возможного отклонения от аддитивности аналитического сигнала (АС). Нарушение аддитивности измеряемого свойства

могут вызвать конкурирующие взаимодействия, неполнота основной реакции, «борьба» за реагент, распад продуктов реакции со временем.

Приемы проверки аддитивности АС в спектрофотометрии растворов известны. Методологии спектрофотометрического анализа растворов неразделенных смесей посвящены работы [20-24], в которых авторы рассматривают проблемы, связанные с неаддитивностью светопоглощения неразделенных смесей однотипных аналитов (биоантиоксидантов фенольного типа, смеси бензойной кислоты и этилендиамина, смесей цис- и транс-изомеров, смесей лекарственных препаратов); обсуждают причины, их вызывающие; предлагают способы выявления и прогнозирования отклонений от аддитивности (ОА). Отмечая, что стандартных способов выявления статистически значимых ОА на фоне случайных погрешностей нет, авторы предлагают проверять аддитивность светопоглощения неразделенных смесей одним из трех способов [20]: при неизменном составе исследуемой смеси использовать статистические критерии $3s$ или t ; варьировать содержание одного из компонентов смеси; одновременно варьировать содержание нескольких или всех компонентов смеси.

В работе [25] мы впервые показали принципиальную возможность применения статистических $3s$ - и t -критериев для проверки аддитивности измеряемого сигнала от окрашенных металлокомплексов, иммобилизованных на различных сорбентах (пенополиуретане, бумаге, в желатиновой пленке), были предложены и новые критерии. Выводы об аддитивности АС разной природы были сделаны для случая, когда концентрации металлов в их смеси были равными. При анализе реальных объектов такая ситуация встречается редко.

Цель данной работы — применить статистические $3s$ и t -критерии для проверки аддитивности светопоглощения иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов 4-(2-пиридилазо)-резорцина с ионами металлов Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Pb(II) , находящихся как в равных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций, во всем диапазоне определяемых содержаний металлов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Исходные водные растворы солей металлов и реагента 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) готовили растворением соответствующих навесок препаратов. Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали методом титриметрии [26]. Рабочие растворы готовили перед проведением эксперимента разбавлением исходных. Требуемое значение $\text{pH } 5$ в растворах поддерживали ацетатным буфером.

В качестве прозрачного полимерного сорбента применяли фотографическую пленку для офсетной печати фирмы Agfa, из желатинового слоя которой полностью удаляли галогениды серебра.

Приборы и методики исследований

Подготовку фотографической пленки к работе, иммобилизацию реагента и металлокомплексов в отвержденном желатиновом слое пленки проводили в соответствии с методикой, описанной в [14,25]. Извлечение реагента в желатиновый слой фотопленки проводили из водного раствора 0.001 моль/л ПАР в течение 45 мин. Индикаторные пленки с иммобилизованным реагентом были равномерно окрашены в желтый цвет, их хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Пленки с реагентом выдерживали в растворе солей металлов в течение 15 мин.

Окрашенные пленки фотометрировали на спектрофотометре Hitachi U-2000 и фотоколориметре КФК-3, закрепляя пленки в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Светопоглощение пленок с металлокомплексами (красного цвета различной интенсивности) измеряли относительно желтой пленки с реагентом.

Аддитивность светопоглощения смеси металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, проверяли двумя способами – по методике, описанной нами в [25] (способ I), и по методике, подобной описанной в [20, 21] для растворов неразделенных смесей аналитов (способ II). Готовили два типа растворов: растворы индивидуальных солей металлов и растворы, содержащие пять ионов металлов одновременно.

Способ I: концентрацию ионов металлов в индивидуальных растворах (c) задавали равной суммарной концентрации металлов в их смеси (c_{Σ}), при этом молярные концентрации металлов в смеси были равными ($c_{\Sigma}/5$);

Способ II: концентрации ионов металлов в индивидуальных растворах задавали такими же, какие были в их смеси, при этом соотношение концентраций металлов в растворах их смеси варьировали.

В каждый раствор погружали на 15 мин по 3-4 (m) образца пленок с реагентом, пленки затем высушивали на воздухе. В диапазоне длин волн 480-580 нм измеряли спектры поглощения иммобилизованных в пленках индивидуальных металлокомплексов и спектры суммарного поглощения смеси металлокомплексов. В указанном спектральном диапазоне через каждые 5 нм выбирали длины волн (λ) и для каждой выбранной λ вычисляли суммы измеренных значений светопоглощения (ΣA) индивидуальных комплексов металлов. Для каждого металлокомплекса получали m спектров поглощения, поэтому вычисленных сумм для каждой λ было также m значений; из них вычисляли средние значения и дисперсии s_1^2 . Одновременно для каждой λ усредняли измеренные m значений суммарного светопоглощения смеси металлокомплексов (A_{Σ}) и вычисляли дисперсии s_2^2 .

Найденные средние значения ΣA и A_{Σ} сравнивали по t -критерию Стьюдента, предварительно проверяя дисперсии s_1^2 и s_2^2 на однородность по критерию Фишера при $P = 0.99$. Вычисляли экспериментальное значение критерия по формулам:

$$\text{Способ I:} \quad t_{\text{экс}} = |A_{\Sigma} - \Sigma A / 5| / s_d, \quad (1)$$

$$\text{Способ II:} \quad t_{\text{экс}} = |A_{\Sigma} - \Sigma A| / s_d. \quad (2)$$

Значения обобщенного по двум выборкам стандартного отклонения s_d находили по формуле:

$$s_d = \left[(s_1^2 + s_2^2) / m \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Гипотезу о неаддитивности светопоглощения смеси металлокомплексов отвергали, если значение $t_{\text{экс}}$ не превышало критического значения t -критерия для числа степеней свободы $f=2m-2$ и уровня значимости 1% ($t_{\text{крит}} = t_{0.01, f}$). В этом случае на фоне случайных погрешностей отклонения от аддитивности светопоглощения исследуемой смеси иммобилизованных в пленке металлокомплексов при выбранной длине волны будут статистически незначимы.

При использовании $3s$ -критерия аналогичный вывод делали, если выполнялись неравенства:

$$\text{Способ I:} \quad \Delta A' = |A_{\Sigma} - \Sigma A / n| < 3s, \quad (4)$$

$$\text{Способ II:} \quad \Delta A' = |A_{\Sigma} - \Sigma A| < 3s, \quad (5)$$

где s – единичное стандартное отклонение значений A_{Σ} при повторном приготовлении образцов пленок и измерении при выбранных длинах волн суммарного поглощения смеси иммобилизованных в пленке металлокомплексов, т. е. $s = (s_2^2)^{1/2}$.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке индивидуальных металлокомплексов и их суммы представлены на рис. 1; спектры перекрываются в широком диапазоне длин волн, что подтверждает низкую селективность иммобилизованного в пленке 4-(2-пиридилазо)-резорцина. Этот твердофазный реагент можно использовать для определения суммарного содержания металлов, однако необходима предварительная проверка аддитивности светопоглощения суммы иммобилизованных металлокомплексов.

Линейность градуировочной зависимости, которую описывали уравнением $\Delta A = (3.90 \pm 0.06) \cdot 10^3$, наблюдали в диапазоне суммарного содержания металлов $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$ моль/л (в каждом растворе все ионы металлов имели равные молярные концентрации). Именно в этом диапазоне суммарного содержания металлов мы провели изучение аддитивности аналитического сигнала.

Выявление отклонений от аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, при их равных молярных концентрациях в смеси — способ I.

В работе [25] мы показали работоспособность статистических критериев для оценки аддитивности суммарного аналитического сигнала на примере только одной суммарной

концентрации ионов металлов. Чтобы доказать справедливость сформулированных выводов, мы расширили эксперимент – приготовили шесть растворов с суммарными концентрациями металлов: $7 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; приготовили по шесть растворов для каждого иона металла с такими же концентрациями и получили по 3-4 образца индикаторных пленок, соответствующих каждому раствору. Провели измерения и соответствующие вычисления согласно описанной выше методике.

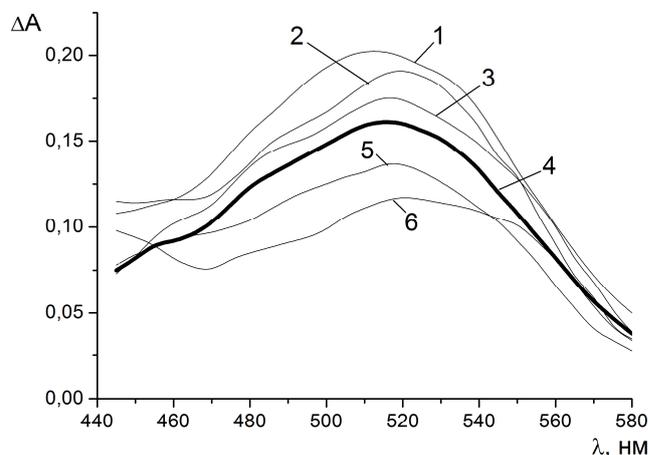
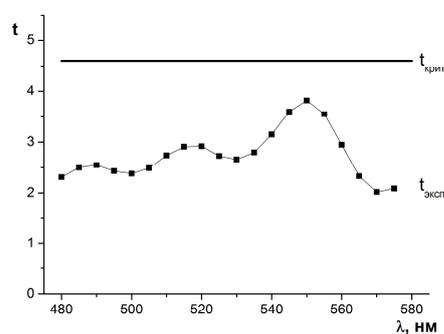
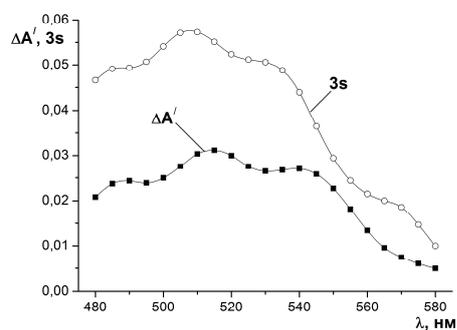


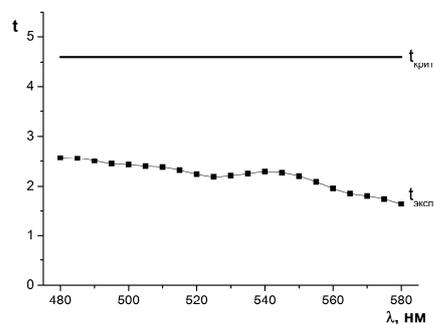
Рисунок 1. Спектры поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов и их суммы: 1 – Ni^{2+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Co^{2+} , 4 – ΣM^{2+} , 5 – Zn^{2+} , 6 – Pb^{2+} ; в растворах $c(\text{M}^{2+}) = c(\Sigma\text{M}^{2+}) = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.



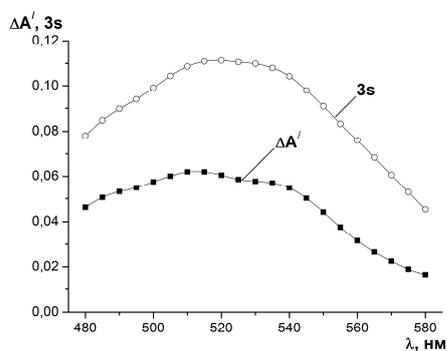
(1a)



(1б)



(2a)



(2б)

Рисунок 2. Значения t -критерия (1a, 2a), значения отклонений от аддитивности ($\Delta A'$) и уровень случайных погрешностей ($3s$) (1б, 2б) при измерении на разных длинах волн светопоглощения смеси иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов.

(в растворе: 1 – $c_{\Sigma} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $c_{\Sigma} = 6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $m=3$)

Примеры результатов проверки аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, удобнее представить в виде графических зависимостей (рис. 2).

Горизонтальная линия на рисунках (1 а, 2 а) указывает критическое значение t -критерия, а нижние кривые – вычисленные значения критерия на основании экспериментальных данных. Верхняя кривая на рисунках (1 б, 2 б) отображает уровень случайных погрешностей ($3s$) при измерении светопоглощения смеси пяти комплексов металлов с ПАР, а нижняя кривая – отклонения от аддитивности $\Delta A'$.

При всех длинах волн значения разности $\Delta A'$ не превысили (по абсолютной величине) уровень случайных погрешностей, а вычисленные значения t -критерия не превысили критического значения. Такие же результаты были получены и для других четырех систем. Таким образом, статистически значимых отклонений от аддитивности светопоглощения продуктов исследуемой индикаторной реакции во всем диапазоне суммарного содержания металлов не выявлено.

Выявление отклонений от аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, при их разных молярных концентрациях в смеси — способ II.

Для исследования приготовили индивидуальные растворы солей металлов и растворы их смесей. В табл. 1 приведены значения молярных концентраций ионов металлов, которые поддерживали в растворах. Приготовили по 3-4 образца индикаторных пленок, соответствующих растворам с указанными концентрациями, измерили спектры поглощения каждого из пяти иммобилизованного в пленке металлокомплекса и их смеси, затем поступали согласно описанной выше методике.

Результаты выявления отклонений от аддитивности светопоглощения иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов представлены в виде графиков на рис. 3 для трех изученных смесей. Для остальных смесей были получены аналогичные зависимости.

Таблица 1. Значения концентраций ионов металлов в индивидуальных растворах и в растворах смесей их солей

Смесь, №	с, 10^{-5} , моль/л					
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	c _Σ *
1	0.2	0.2	0.5	0.15	0.2	1.25
2	0.8	1.0	0.4	0.2	0.3	2.7
3	0.3	0.4	0.6	1.2	0.9	3.4
4	1.2	0.3	1.0	0.8	0.9	4.1
5	1.0	1.2	2.0	0.4	0.8	5.4
6	0.3	1.5	0.8	1.7	1.8	6.1

* c_Σ – суммарная концентрация ионов металлов в смеси

Меняя соотношение молярных концентраций ионов металлов в их смеси, мы пришли к такому же выводу, что и для смесей металлов с равными концентрациями — при всех длинах волн значения разности $\Delta A'$ не превысили (по абсолютной величине) уровень случайных погрешностей, а вычисленные значения t -критерия не превысили критического значения критерия, т. е. статистически значимых отклонений от аддитивности аналитического сигнала не выявлено.

Полученные по двум способам результаты оценки аддитивности аналитического сигнала продуктов реакции комплексообразования подтвердили возможность применения индикаторных пленок для определения суммарного содержания ионов пяти металлов (Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) в водных средах. Для упрощения процедуры спектрофотометрического и визуально-тестового анализа градуировочные растворы могут содержать равные молярные концентрации ионов металлов.

Примеры спектрофотометрического и визуально-тестового определения суммарного содержания ионов металлов в реальных объектах.

Подтвердив отсутствие статистически значимых отклонений от аддитивности измеряемого аналитического сигнала во всем спектральном диапазоне и в области линейности градуировоч-

ной зависимости, мы применили индикаторные пленки для спектрофотометрического и визуально-тестового определения суммарного содержания Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природной воды (табл. 2). В качестве контрольного метода выбрали атомно-абсорбционную спектрометрию.

Пробы воды, отобранной из скважин, перед проведением анализа фильтровали и при необходимости концентрировали (упаривали в 10-20 раз); 5-10 мл концентрата вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, ацетатным буфером устанавливали нужное значение pH 5 и доводили дистиллированной водой до метки.

В случае визуально-колориметрического определения, готовили градуировочные растворы и соответствующие им тест-образцы. Суммарная концентрация ионов металлов на цветовой шкале изменялась в геометрической прогрессии с коэффициентом 2: $c(\Sigma M)$, 10^{-5} моль/л: 0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0.

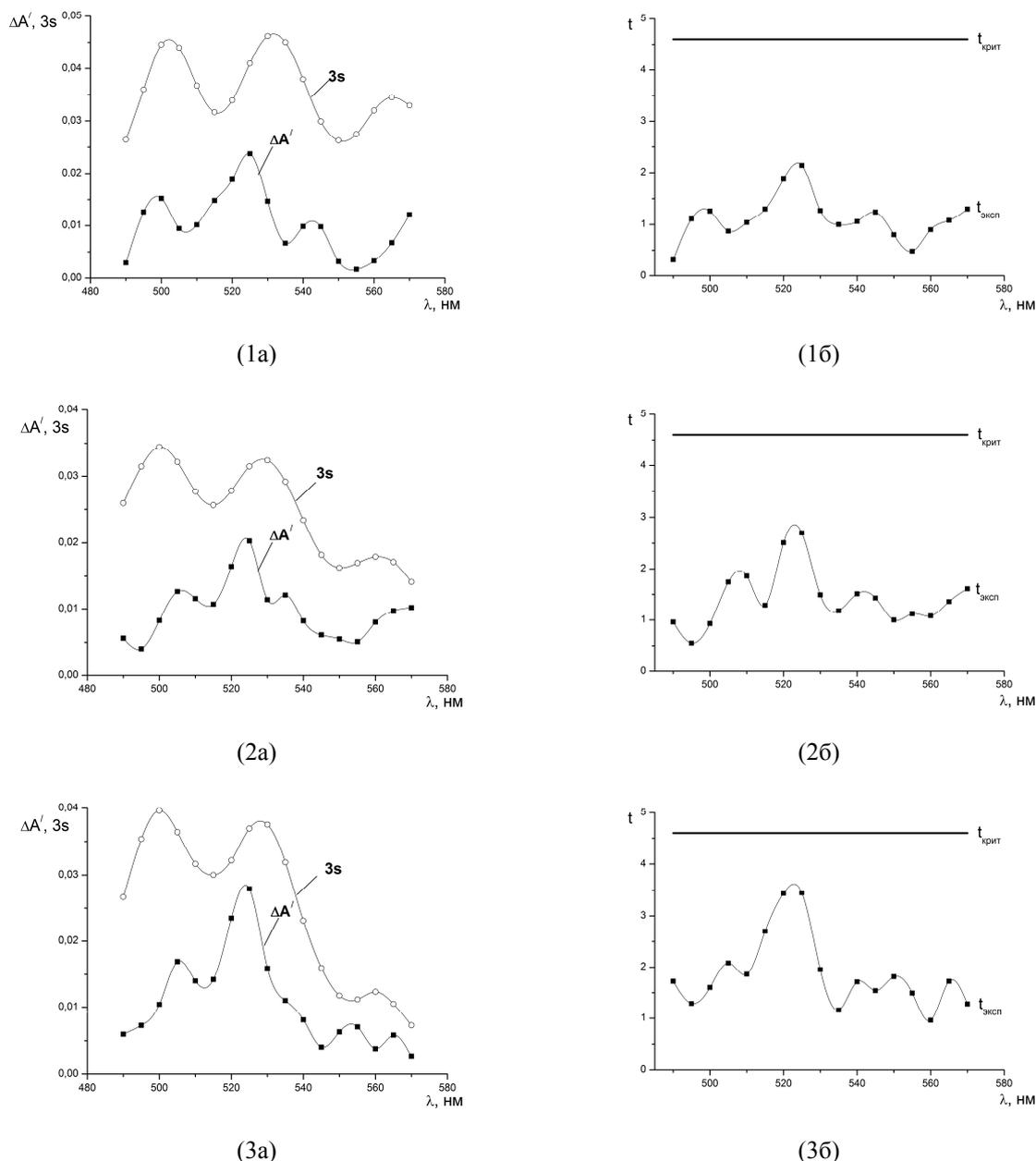


Рисунок 3. Значения t -критерия (1а, 2а, 3а), значения отклонений от аддитивности ($\Delta A'$) и уровень случайных погрешностей ($3s$) (1б, 2б, 3б) при измерении на разных длинах волн светопоглощения смеси иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов при их разных молярных концентрациях в смеси. (1 – смесь №2, 2 – смесь №4, 3 – смесь №5)

Ранее нами было установлено [14], что на результаты определений с использованием индикаторных желатиновых пленок мешающее влияние ионов K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} начинает проявляться при их 2000-4000-кратном молярном избытке, ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} — при 200-500-кратном избытке. Мешающее влияние ионного фона в представленных результатах определений не проявилось. Применяя контрольный метод, мы доказали правильность определений.

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природной воды методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), твердофазной спектроскопии (ТСФ) и визуально-тестовым методом

Объект		с, мкмоль/л				
Пробы воды из скважин		ААС			ТСФ	Тест-метод (n=10) с(ΣM), (интервал разброса результатов определения)
		M(II)	c(M) (n=3, P=0.95)	c(ΣM)	c(ΣM)	
Юлианское месторождение	№1	Ni(II)	3.6 ± 0.8	7.6	9 ± 5 (n=6)	7 (5–10)
		Co(II)	2.5 ± 0.5			
		Cu(II)	0.09 ± 0.02			
		Zn(II)	0.14 ± 0.03			
		Pb(II)	1.3 ± 0.3			
	№2	Ni(II)	3.6 ± 0.8	11.5	13 ± 6 (n=6)	14 (10–20)
		Co(II)	3.5 ± 0.7			
		Cu(II)	1.4 ± 0.3			
		Zn(II)	1.3 ± 0.3			
		Pb(II)	1.7 ± 0.4			
Змиевской район	Село Джугун	Ni(II)	0.12 ± 0.03	0.92	0.9 ± 0.1 (n=5)	1.0 (0.8–1.5)
		Co(II)	0.34 ± 0.07			
		Zn(II)	0.46 ± 0.08			
		Pb(II)	<0.01			
		Cu(II)	<0.01			
	Село Куликовка	Ni(II)	0.12 ± 0.03	1.57	1.5 ± 0.3 (n=4)	1.6 (1.0–2.0)
		Cu(II)	0.16 ± 0.04			
		Zn(II)	1.22 ± 0.09			
		Pb(II)	0.07 ± 0.02			
		Co(II)	<0.01			

Заключение

В работе статистическим методом доказана аддитивность аналитического сигнала при спектрофотометрическом определении суммарного содержания пяти ионов переходных металлов Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) с использованием индикаторных желатиновых пленок с иммобилизованными 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Компоненты исследуемых смесей находились как в равных молярных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций. Выполненные в работе исследования показали, что отклонения от аддитивности светопоглощения иммобилизованных в пленке металлокомплексов не превышают уровень случайных погрешностей во всем диапазоне определяемых содержаний металлов. С использованием индикаторных пленок оценили суммарное содержание Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природных вод спектрофотометрическим и визуально-тестовым методами. Правильность определения подтвердили атомно-абсорбционным методом.

Благодарности

Авторы благодарны Н.П. Титовой, инженеру кафедры химической метрологии ХНУ имени В.Н. Каразина, за помощь в проведении измерений на спектрометре С-115 М1.

Литература

1. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 393-400.
2. Lei Wang Simultaneous detection of trace metal ions in water by solid phase extraction spectroscopy combined with multivariate calibration / Lei Wang, Peng Cao, Wei Li [et al] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 159. – P. 151-156.
3. Shvoeva O.P. Effect of complexants on the adsorption and color reactions of lanthanum(III), uranium(VI), thorium(IV), and zirconium(IV) with Arsenazo M in the solid phase of an ANKB-50 fibrous ion-exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 61, № 3. – P. 219-224.
4. Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопический и тест-методы определения урана(VI) и железа(III) из одной пробы на твердой фазе волокнистого материала, наполненного ионообменником АВ-17 / О.П. Швоева, В.П. Дедкова, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 10. – С. 975-979.
5. Костенко Є.Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталейнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є.Є. Костенко // Методи и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 56-70.
6. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulphonic Acid / V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets // Adsorption Science & Technology. – 2014. – Vol. 32, Issue 6. – P. 443-452.
7. Morosanova E.I. Silica and silica-titania sol-gel materials: Synthesis and analytical application / E.I. Morosanova // Talanta. – 2012. – Vol. 102. – P. 114-122.
8. Индикаторная бумага для контроля суммарного содержания тяжелых металлов в водных средах / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, В.М. Островская [и др.] // Вода. Химия и экология. – 2015. – № 2. – С. 65-71.
9. Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, И.О. Пастушкина [и др.] // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – № 1085. Хімія. Вип. 22(45) – С. 210-219.
10. Маракаева А.В. Тест-системы для определения суммы тяжелых металлов в водах / А.В. Маракаева, М.К. Габидулина, Е.П. Ли [и др.] // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. – 2017. – Вып. 19. – С. 70-72.
11. Индикаторные трубки на основе полидентатных гидразон- и формазан-диасорбов для определения металлов в воде / В.М. Островская, Л.К. Шпигун, Е.А. Решетняк [и др.] // Вода. Химия и экология. – 2017. – № 7. – С. 72-80.
12. Vuković J. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination / J. Vuković, M.A. Avidad, L.F. Capitán-Vallvey // Talanta. – 2012. – 94. – P. 123-132.
13. Гавриленко Н.А. Колориметрический сенсор для определения кобальта на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, М.А. Гавриленко // Журн. аналит. химии. – 2015. – 70(12). – С. 1283-1287.
14. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO₄²⁻ / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок // Методи и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201.
15. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012 – Vol. 10, № 5. – P. 1617-1623.

16. Желатиновая пленка с иммобилизованным эриохромцианином R – твердофазный реагент для определения алюминия (III) / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина // Вісник Донецького національного університету. – 2014. – № 1. Серія А Природничі науки. – С. 170-175.
17. Визуальное тест-определение Pb(II) с использованием индикаторной желатиновой пленки / П.В. Анисимович, З.А. Темердашев, Т.Б. Починок [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 328-337.
18. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Pb(II) на желатиновых пленках, модифицированных бромпирогалловым красным / Т.Б. Починок, П.В. Анисимович, Л.В. Васильева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 3. – С.388-397.
19. Solvatochromic and protolytic properties of the indicators in the solidified gelatin gel medium / O.Yu. Konovalova, E.A. Reshetnyak, T.B. Pochinok [et al] // Colloids and Surfaces A. – 2017. – Vol. 529. – P. 26-32.
20. Вершинин В.И. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей / В.И. Вершинин, И.В. Власова, Т.Г. Цюпко // Методы и объекты хим. анализа. – 2010. – 5(4). – С. 226–234.
21. Власова И.В. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения / И.В. Власова, В.И. Вершинин, Т.Г. Цюпко // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 25–33.
22. Vershinin V.I. Total indices as tool to estimate sum content of similar analytes / V.I. Vershinin // Talanta. – 2015. – Vol. 131. – P. 232-300.
23. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей): монография / В.И. Вершинин [вступ. ст. акад. РАН Ю. А. Золотова]. – Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2016. – 288 с.
24. Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices / V.I. Vershinin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72. № 9. – P. 947-956.
25. Проверка аддитивности аналитического сигнала при определении суммарного содержания металлов с использованием твердофазных реагентов / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т.8, № 1. – С. 14-23.
26. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вьюнш. – М.: Мир, 1975. – 536 с.

References

1. Funkcionalizaciya poverhnosti cellyulozy' tiosemikarbazidny'mi gruppami s cel'yu sozdaniya sorbenta dlya koncentrirovaniya i opredeleniya tyajely'h metallov v vodah / Dj.N. Konshina, Z.A. Temerdashev, V.V. Konshin, E.I. By'shkina // Analitika i kontrol'. – 2013. – Vol. 17, № 4. – S. 393-400. [In Russian]
2. Lei Wang Simultaneous detection of trace metal ions in water by solid phase extraction spectroscopy combined with multivariate calibration / Lei Wang, Peng Cao, Wei Li [et al] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 159. – P. 151-156.
3. Shvoeva O.P. Effect of complexants on the adsorption and color reactions of lanthanum(III), uranium(VI), thorium(IV), and zirconium(IV) with Arsenazo M in the solid phase of an ANKB-50 fibrous ion-exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 61, № 3. – P. 219-224.
4. Shvoeva O.P. Sorption-spectroscopy and test determination of uranium(VI) and iron(III) from a single sample on the solid phase of fiber materials filled with an AB-17 ion exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 68, № 10. P. 880-884.
5. Kostenko E.E. Himiko-analitychni vlastivosti sul'foftaleinovyh barvnykiv, immobilizovanih na anioniti AV-17×8 ta ih vikoristannya v analizi harchovyh ob'ektiv / E.E. Kostenko // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2011. – Vol. 6, № 1. – S. 56-70. [In Ukrainian]
6. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulphonic Acid /

- V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets // *Adsorption Science & Technology*. – 2014. – Vol. 32, Issue 6. – P. 443-452.
7. Morosanova E.I. Silica and silica-titania sol-gel materials: Synthesis and analytical application / E.I. Morosanova // *Talanta*. – 2012. – Vol. 102. – P. 114-122.
 8. Indikatornaya bumaga dlya kontrolya summarnogo sodержaniya tyajelyh metallov v vodnyh sredah / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, V.M. Ostrovskaya [et al] // *Voda. Himiya i ekologiya*. – 2015. – № 2. – S. 65-71. [In Russian]
 9. Razdel'noe sorbcionno-spektroskopicheskoe opredelenie Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) v ih smesi s ispol'zovaniem reagentnoy indikatornoy bumagi / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, I.O. Pastushkina [et al] // *Kharkov University Bulletin*. – 2013. – № 1085. Chemical Series. Issue. 22(45) – S. 210-219. [In Russian]
 10. Marakaeva A.V. Test-sistemy dlya opredeleniya summy tyajelyh metallov v vodah / A.V. Marakaeva, M.K. Gabdulina, E.P. Li [i dr] // *Voprosy biologii, ekologii, himii i metodiki obucheniya*. – 2017. – Vyp. 19. – S. 70-72.
 11. Indikatornye trubki na osnove polidentatnyh gidrazon- i formazan-diasorbov dlya opredeleniya metallov v vode / V.M. Ostrovskaya, L.K. Shpigun, E.A. Reshetnyak [et al] // *Voda. Himiya i ekologiya*. – 2017. – № 7. – S. 72-80. [In Russian]
 12. Vuković J. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination / J. Vuković, M.A. Avidad, L.F. Capitán-Vallvey // *Talanta*. – 2012. – 94. – P. 123-132.
 13. Gavrilenko N.A. A colorimetric sensor based on a polymethacrylate matrix with immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for the determination of cobalt / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, M.A. Gavrilenko // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 70, № 12. – P. 1475-1479.
 14. Indikatornye plenki na osnove jelatinovogo gelya dlya opredeleniya Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) i SO_4^{2-} / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina, T.B. Pochinok // *Methods and Objects of Chemical Analysis*. – 2012. – Vol. 7, № 4. – S. 192-201. [In Russian]
 15. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2012 – Vol. 10, № 5. – P. 1617-1623.
 16. Jelatinovaya plenka s immobilizovannym eriohromcianinom R - tverdogaznyy reagent dlya opredeleniya alyuminiya (III) / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, V.N. Shevchenko, N.A. Nikitina // *Visnik Donec'kogo nacional'nogo universitetu*. – 2014. – № 1. Seriya A Prirodnichi' nauki. – S. 170-175. [In Russian]
 17. Vizual'noe test-opredelenie Pb(II) s ispol'zovaniem indikatornoy jelatinovoy plenki / P.V. Anisimovich, Z.A. Temerdashev, T.B. Pochinok [et al] // *Analitika i kontrol'*. – 2014. – Vol. 17, № 4. – S. 328-337. [In Russian]
 18. Sorbcionno-rentgenofluorescentnoe opredelenie Pb(II) na jelatinovyh plenkah, modificirovannyh brompirogallolovym krasnym / T.B. Pochinok, P.V. Anisimovich, L.V. Vasil'eva [et al] // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. – 2017. – Vol. 17, № 3. – S.388-397. [In Russian]
 19. Solvatochromic and protolytic properties of the indicators in the solidified gelatin gel medium / O.Yu. Konovalova, E.A. Reshetnyak, T.B. Pochinok [et al] // *Colloids and Surfaces A*. – 2017. – Vol. 529. – P. 26-32.
 20. Vershinin V.I. Vyyavlenie otkloneniy ot additivnosti v spektrofotometricheskom analize nerazdelennyh smesey / V.I. Vershinin, I.V. Vlasova, T.G. Cyupko // *Methods and Objects of Chemical Analysis*. – 2010. – Vol. 5, № 4. – S. 226-234. [In Russian]
 21. Vlasova I.V. Methodology of the spectrophotometric analysis of mixtures of organic substances: Nonadditivity of light absorption / I.V. Vlasova, V.I. Vershinin, T.G. Cyupko // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 66, № 1. – P. 22-30.
 22. Vershinin V.I. Total indices as tool to estimate sum content of similar analytes / V.I. Vershinin // *Talanta*. – 2015. – Vol. 131. – P. 232-300.
 23. Vershinin V.I. Opredelenie summarnogo sodержaniya odnotipnyh vesch'estv (teoriya integral'nyh pokazateley): monografiya / V.I. Vershinin; [vstup. st. akad. RAN YU.A. Zolotova]. – Omsk: Izd-vo Om. gos. un-ta, 2016. – 288 s. [In Russian]

24. Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices / V.I. Vershinin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72. № 9. – P. 947-956.
25. Proverka additivnosti analiticheskogo signala pri opredelenii summarnogo sodержaniya metallov s ispol'zovaniem tverdogfaznyh reagentov / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, N.A. Nikitina [et al] // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2012. – Vol. 8, № 1. – S. 14-23. [In Russian]
26. F. Umland, A. Yanssen, D. Thierig, G. Wunsch. Theorie und Praktische. Anwendung von Komplexbildnern (Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1971)

Поступила до редакції 30 квітня 2018 р.

О.О. Решетняк*, В.М. Шевченко†, Н.М. Лысак†, Н.О. Нікітіна*. Перевірка адитивності аналітичного сигналу при спектрофотометричному визначенні сумарного вмісту Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) з використанням індикаторних плівок.

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

† Харківський науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України, сектор фізико-хімічних досліджень відділу дослідження матеріалів, речовин та виробів, вул. Ковтуна, 32, Харків, 61036, Україна

Статистичні 3s- та t-критерії застосували для перевірки адитивності світлопоглинання іммобілізованих в желатиновій плівці комплексів 4-(2-піридилазо)-резорцину (ПАР) з іонами металів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), що знаходяться як у рівних концентраціях, так і в різних співвідношеннях їхніх молярних концентрацій, на всьому діапазоні вмісту металів, що визначають. У якості прозорого полімерного сорбенту використовували фотографічну плівку для офсетного друку фірми Agfa, з желатинового шару якої було видалено галогеніди Аргентуму. Вилучення реагенту в желатиновий шар фотоплівки проводили з водного розчину ПАР (1 ммоль/л) протягом 45 хв; плівки з реагентом витримували у розчині солей металів протягом 15 хв. Світлопоглинання плівок з металокомплексами червоного кольору вимірювали відносно жовтої плівки з реагентом на спектрофотометрі Hitachi U-2000 та фотоколориметрі КФК-3.

Готували два типи розчинів в діапазоні концентрацій $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$ моль/л — розчини індивідуальних солей металів та розчини, що містять п'ять іонів металів одночасно. *Спосіб I:* концентрацію іонів металів в індивідуальних розчинах (с) задавали рівною сумарної концентрації металів в їхній суміші (c_{Σ}), при цьому концентрації металів у суміші були рівними ($c_{\Sigma}/5$). *Спосіб II:* концентрації іонів металів в індивідуальних розчинах задавали такими ж, які були у суміші, при цьому співвідношення концентрацій металів у розчинах їхньої суміші варіювали. У розчини занурювали по 3-5 зразків модифікованих плівок, які після висушування на повітрі фотометрували в діапазоні довжин хвиль 480-580 нм з шагом 5 нм. Результати вимірювань усереднювали та розраховували дисперсії для індивідуальних та сумарних сигналів.

Співставляли узагальнений аналітичний сигнал від суми металокомплексів (A_{Σ}) та суму аналітичних сигналів від індивідуальних металокомплексів (ΣA). У випадку використання 3s-критерія, відхилення від адитивності сумарного сигналу приймали статистично незначимим, якщо розраховані різниці ($|A_{\Sigma} - \Sigma A/n|$ або $|A_{\Sigma} - \Sigma A|$) не перевищували потроєне стандартне відхилення сумарного сигналу. У випадку використання t-критерія Стьюдента, співставляли критичне значення ($t_{\text{крит}}=t_{0.01,f}$) та значення критерію, що розраховане на основі експериментальних даних. Було встановлено, що на всьому діапазоні вмісту металів, при усіх довжинах хвиль статистично значимих відхилень від адитивності світло поглинання метало комплексів, що іммобілізовано у плівці, не виявлено.

Індикаторні плівки використовували для спектрофотометричного та візуально-тестового визначення сумарного вмісту Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природної води. Правильність визначень доказали методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Ключові слова: сума металів, желатинова плівка, адитивність аналітичного сигналу, статистичні критерії, твердофазна спектрофотометрія, візуальна колориметрія.

E.A. Reshetnyak*, V.N. Shevchenko†, N.M. Lysak†, N.A. Nikitina*. Verification of the analytical signal additivity for the spectrophotometric determination of the total content of Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) using indicator films.

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

† Kharkiv Research Forensic Centre of MIA of Ukraine, the sector of physico-chemical research of the department of research of materials, substances and products, 32 Kovtuna str., 61036, Kharkiv, Ukraine

Statistical 3s- and *t*-criteria are used for the verification of the absorbance additivity of the immobilized in gelatin films complexes of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) with metal ions Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), both in equal concentrations, and in different ratios of their molar concentrations over the entire range of metal contents. An Agfa photographic film for offset printing is used as a transparent polymeric sorbent. Silver halides are previously removed from the gelatin layer. The extraction of the reagent into the gelatin film layer is carried out from an aqueous solution of PAR (1 mmol/l) for 45 minutes; the films with the reagent are kept in a solution of metal salts during 15 minutes. The light absorption of the films with red metal complexes is measured versus to the yellow film with the reagent on the Hitachi U-2000 spectrophotometer and the KFK-3 photocolormeter.

Two types of solutions are prepared in the concentration range $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$ mol/l — solutions of individual metal salts and solutions containing five metal ions simultaneously. *Method I*: the concentration of metal ions in individual solutions (*c*) is set equal to the total metal concentration in their mixture (c_{Σ}); the metal concentrations in the mixture are equal ($c_{\Sigma}/5$). *Method II*: the concentrations of metal ions in individual solutions are set to the same as in their mixtures; the ratio of the concentrations of metals in the solutions of their mixture is varied. 3-5 samples of the modified films are immersed in the solutions, air dried and obtained the value of absorbance in the wavelength range 480-580 nm in 5 nm steps. The results of the measurements are averaged and the dispersions are calculated for the individual and summary signals.

The analytical signal from the sum of metal complexes (A_{Σ}) and the sum of analytical signals from individual metal complexes (ΣA) are compared. In the case of application of the 3s-criterion, the deviation from the additivity of the total signal is assumed to be statistically insignificant if the calculated differences ($|A_{\Sigma} - \Sigma A/n|$ or $|A_{\Sigma} - \Sigma A|$), doesn't exceed the tripled standard deviation of the total signal. In the case of Student's-test, the critical value ($t_{crit}=t_{0.01,f}$) and the calculated on the basis of the experimental data criterion value are compared. It is found, that the analytical signal from the sum of metals, both in equal concentrations, and in different ratios of their molar concentrations, doesn't have significant deviations from additivity in the entire range of the metal contents and wavelength range.

The indicator films are used for spectrophotometric and visual-test determination of the total content of Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II) in samples of natural water. The accuracy of the determinations is proved by atomic absorption spectroscopy.

Keywords: the sum of metals, gelatin film, analytical signal additivity, statistical criteria, solid-phase spectrophotometry, visual colorimetry.