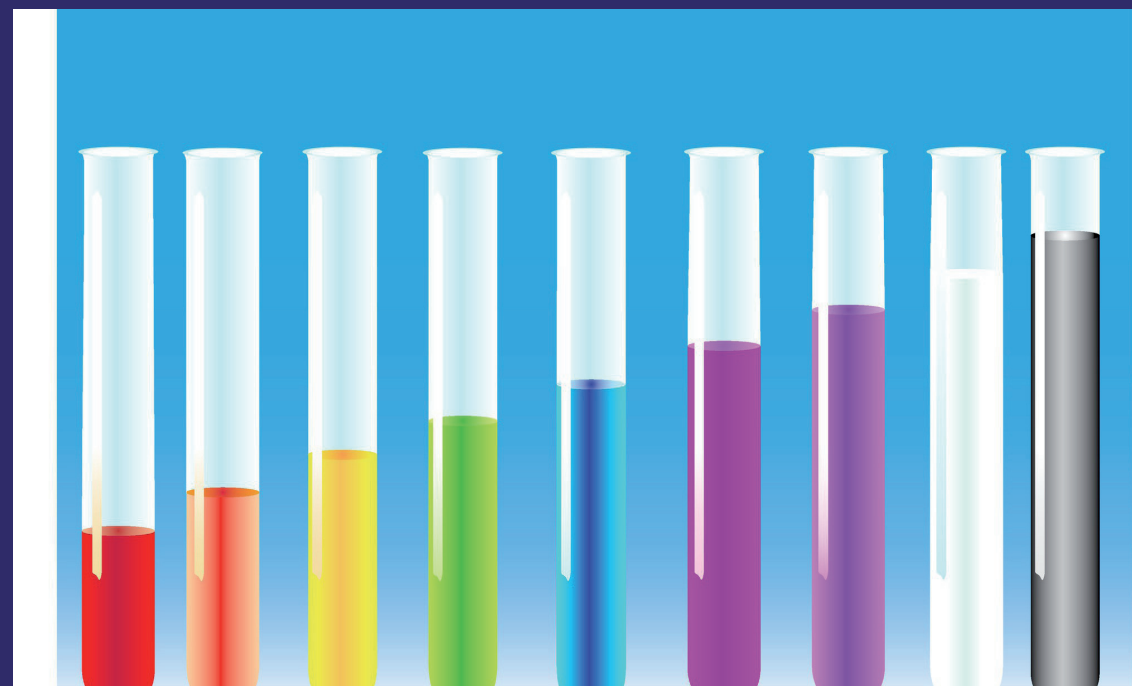


В монографии обобщены и систематизированы результаты авторов в области химической цветометрии применительно к анализу функциональных материалов и объектов окружающей среды. Будучи самостоятельным физико-химическим методом исследования, цветометрия может служить мощным инструментом в материаловедении, визуальном и инструментальном экспресс-анализе. Авторами убедительно доказано, что при построении цветовых тест-шкал следует пользоваться не общепринятым критерием общего цветового различия, а более корректным вероятностным способом оценки шага шкалы. Найден и обоснован минимальный шаг для конкретного цветового тона, что делает возможным априорный выбор этого шага. Показано, что почти для всех основных тонов спектра минимальный шаг шкалы соответствует числу Золотого сечения (числу Фибоначчи), использование которого минимизирует погрешность анализа. Предложены простые методики внелабораторного тест-анализа природной воды в визуальном варианте и с использованием разработанной авторами портативной аппаратуры. Книга предназначена для ученых, работающих в химических научно-исследовательских лабораториях, а также для преподавателей и студентов химических и физико-химических специальностей.

Цветометрия в Тест-анализе

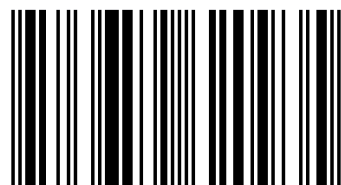


Сергей Владимирович Химченко
Людмила Петровна Экспериандова

Цветометрия в инструментальном и визуальном тест- анализе

Химченко Сергей Владимирович, к.х.н., науч. сотрудник;
Экспериандова Людмила Петровна, старший науч. сотрудник,
к.х.н., старший науч. сотрудник. Отдел аналитической химии
функциональных материалов и объектов окружающей среды
им.А.Б.Бланка ГНУ «НТК Институт монокристаллов» НАН
Украины.

Химченко, Экспериандова



978-3-659-62093-5

LAP
LAMBERT
Academic Publishing

**Сергей Владимирович Химченко
Людмила Петровна Экспериандова**

Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе

**Сергей Владимирович Химченко
Людмила Петровна Экспериандова**

**Цветометрия в инструментальном и
визуальном тест-анализе**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-62093-5

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ····· 5**Глава 1. Шаг шкалы в визуальном тест-анализе и граница зрительного цветовосприятия ····· 15**

1.1. Способы оценки минимального шага цветовой тест-шкалы ····· 16

1.2. Цветометрический способ оценки шага шкалы ····· 22

1.3. Стохастический способ оценки шага шкалы ····· 26

Литература ····· 29

Глава 2. Число Фибоначчи как оптимальный шаг при построении тест-шкалы ····· 33

2.1. Числа Фибоначчи и их проявление в окружении человека ····· 34

2.2. Тест-шкала на основе ряда Фибоначчи и ее особенности ····· 41

Литература ····· 53

Глава 3. Раздельное цветометрическое определение окрашенных компонентов при их одновременном присутствии ····· 59

3.1. RGB-цветометрическое индивидуальное определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане ····· 59

3.2. Раздельное RGB-цветометрическое определение смеси красителей с близкими цветовыми тонами ····· 72

Литература ····· 75

Глава 4. Выбор носителей для тест-систем ····· 77

4.1. Твердые носители: их аналитическое применение в анализе для концентрирования примесей и разделения компонентов (обзор) ····· 78

4.2. Тест-средства для визуального анализа жидкостей ····· 90

Литература ····· 95

Глава 5. Цветометрия и тест-средства для экспресс-определения кобальта, палладия, родия и других примесей в воде и водных растворах ····· 127

- 5.1. Экспресс-определение кобальта, палладия и родия в воде ····· 130
- 5.2. Определение кобальта ····· 132
- 5.3. Определение палладия ····· 138
- 5.4. Определение родия ····· 140
- 5.5. Особенности применения тест-средств для определения кобальта, палладия и родия ····· 144
- 5.6. Метрологические характеристики методик обнаружения / определения кобальта, палладия и родия ····· 148
- 5.7. ПРИЛОЖЕНИЕ к Разделу 5. Визуальные тест-методики определения кобальта, палладия и родия ····· 151
- Литература ····· 160

Глава 6. Цветометрия как инструмент для изучения свойств функциональных материалов и воды ····· 165

- 6.1. Исследование монокристаллов CsI(Tl) для оценки радиационной стойкости и качества сцинтилляторов ····· 165
- 6.2. Оценка фотоустойчивости красителей ····· 171
- 6.3. Цветометрический анализ жидкостей ····· 174
- 6.4. Определение цветности воды ····· 176
- 6.5. Цветометрический сенсор влажности для экспресс-анализа жидкостей ····· 178
- Литература ····· 180

Глава 7. Использование портативных инструментов в цветометрическом экспресс-анализе ····· 183

- 7.1 Использование портативного фотоколориметра "Фототест" ····· 184
- 7.1.1. Определение кобальта, железа и нитритов с помощью портативных инструментов ····· 188

7.1.2. Пленочные светофильтры к фотоколориметру

"Фототест" ····· **189**

7.2. Использование портативного рефлектометра и планшетного сканера ····· **194**

7.3. Переносная тест-лаборатория "в чемоданчике" ····· **198**

7.3.1. Портативное ультразвуковое устройство ····· **198**

7.3.2. Комплектация переносной тест-лаборатории ····· **202**

Литература ····· **203**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ····· **207**

*Как Однажды Жак-Звонарь Головою Сбил Фонарь
(акrostих для запоминания основных цветов видимой части спектра)*

ВВЕДЕНИЕ

Цветометрия – это наука о цвете, его измерении и количественном выражении [1]. Цвет, вызывая у человека совокупность зрительных ощущений, получаемых от любых светящихся или несветящихся объектов, является одной из спектральных характеристик вещества, поэтому несет важную информацию об его составе, физическом и химическом состоянии. В основе метода химической цветометрии¹ лежит измерение различных характеристик цвета и установление корреляций этих характеристик с наличием и их количественным содержанием тех или иных примесей в объектах химического анализа. Цветометрия как метод химического и физико-химического анализа используется на практике около 30 лет и все эти годы, непрерывно развиваясь, зарекомендовала себя эффективным и информативным методом анализа окрашенных веществ и материалов. Если общая цветометрия хорошо исследована и развита применительно к технологии крашения, полиграфии, в отраслях текстильной, стекольной, пищевой промышленности, в области компьютерной и телевизионной техники, то химическая цветометрия, имеющая свои собственные подходы и методологию, пока еще недостаточно изучена. Место активно набирающей силу цветометрии среди классических физико-химических методов в химическом анализе, обозначено в наукометрической обзорной статье [2] А.Н.Чеботарева с сотр.

Химическая цветометрия, благодаря бурному развитию цифровых и компьютерных технологий, в последнее время, получила особенно широкое распространение [3]. Причем, наряду с определением химического состава, с ее

¹ Термин "химическая цветометрия" (Chemical Chromaticity) был введен группой исследователей МГУ под руководством академика Ю.А.Золотова и профессора В.М.Иванова как раздел науки о цвете, развивающийся современный метод анализа, нашедший широкое практическое применение в материаловедении, промышленности, аналитической химии [1].

помощью можно рассчитывать и физико-химические параметры [1]. Авторы цитируемой работы выделяют два способа измерения цвета, которые классифицируют по типу измеряемой величины. Первый способ, более громоздкий и менее точный, реализуется в два приема. Сначала получают спектральный состав анализируемого вещества, например, спектр поглощения или спектр диффузного отражения (СДО). Затем рассчитывают координаты цвета этого вещества, используя математический аппарат для расчета концентрационных зависимостей, по изменению параметров цвета. По второму способу цветовые координаты получают сразу. Этот способ основан на измерении общей функции сложения цветов и не может обойтись без современной техники с использованием микропроцессоров. Однако из-за распространенности и доступности такой техники в настоящее время это не является проблемой.

В мировой литературе для метода цветометрического анализа широко применяется термин "digital image analysis". Суть этого метода заключается в получении цифрового цветного изображения системы, в которой происходят физико-химические превращения, ведущие к появлению или изменению окраски, с последующим измерением цветовых параметров (например, координат цвета) и установлением концентрационных зависимостей. В 1931 году в результате опытов Гилда и Райта, посвященных оценке цветовосприятия, Международной Комиссией по Освещению МКО (CIE – Commission Internationale de l'Eclairage) было разработано цветовое пространство CIE XYZ 1931, которое содержит все воспринимаемые человеком цвета. Однако в этом цветовом пространстве одинаковым изменениям цветовых координат не соответствовало равнозначное изменение цветового ощущения. Этот недостаток пытался устранить Мак-Адам в 1960 г., предложив пространство UVW. В 1964 году Выщецким была предложена модель $U^*V^*W^*$, а в 1958 г. Хантером была предложена модель Hunter L, A, B . После ревизии этих моделей в 1976 г. была разработана равноконтрастная модель CIE $L^*A^*B^*$, которая и поныне является международным стандартом. Существенно то, что модель CIE

$L^*A^*B^*$ (или упрощенно CIE LAB) позволила математически скорректировать нелинейность цветовосприятия человека и создать равноконтрастные цветовые шкалы. В отличие от оптических спектральных методов, в частности, спектрофотометрии или спектроскопии диффузного отражения, цветометрия не дает данных о спектральных характеристиках окрашенных веществ, но характеризует цвет набором нескольких числовых параметров [4–6].

Для количественной оценки цвета его выражают численными значениями координат в соответствующем выбранном цветовом пространстве. Человеческий глаз, например, способен качественно оценивать три основные характеристики цвета: цветовой тон (*Hue*), насыщенность (*Saturation*) и светлоту (*Lightness*), которые можно выразить пространством координат *HSL*. Цвет можно представить в виде суммы трех основных цветов – красного (*Red*), зеленого (*Green*) и синего (*Blue*) при аддитивном смешивании этих трех излучений как цветовое пространство *RGB*. При субтрактивном смешивании, когда, например, требуется получить определенную краску для печати или для нанесения ее на светоотражающую поверхность, суммарный цвет может быть представлен различным сочетанием голубого (*Cyan*), пурпурного (*Magenta*), желтого (*Yellow*) и черного (*black*) пигментов в цветовом пространстве *CMYK*.

Для решения задач цветометрического анализа необходимо осуществить выбор аналитического сигнала. В оптических методах анализа аналитическим сигналом являются такие (амплитудные) характеристики, как оптическая плотность (A) или коэффициент диффузного отражения (R). В цветовых пространствах *HSL* и CIE LAB амплитудной характеристикой является изменение светлоты ΔL , а две другие координаты характеризуют цвет. В пространстве *RGB* интенсивность каждого из трех цветовых каналов может служить аналитическим сигналом.

Важной интегральной характеристикой цвета является общее цветовое различие (разнооттеночность) ΔE , которое можно рассчитать по формуле, предложенной МКО в 1976 г:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где ΔL , ΔA , ΔB – изменения координат цвета в системе CIE *LAB*.

Величина ΔE характеризует расстояние между точками в евклидовом трехмерном цветовом пространстве CIE *LAB*.

Одним из важных направлений в аналитической химии, особенно в области фармации и экоаналитики, является применение тест-методов в качественном и полуколичественном анализе, которые отличаются экспрессностью, простотой, доступностью и невысокой стоимостью [7]. С помощью качественного анализа делается вывод о принадлежности определяемого компонента (аналита) к той или иной категории, т.е. его идентификация. Полуколичественный анализ в виде бинарного отклика (да / нет), например, при проведении скрининга, дает заключение о присутствии аналита в пробе, а в ряде случаев и грубую оценку уровня его содержания. Чаще всего такой анализ выполняется путем визуального колориметрирования с помощью стандартной шкалы сравнения. Как справедливо отметили авторы [8], "тест-методы, разрабатываемые аналитиками России и Украины, чаще всего предназначены для полуколичественного определения, тогда как в мировой практике тест-методы применяют преимущественно для обнаружения интересующих потребителя аналитов". По нашему мнению, упомянутая дифференциация может быть связана с недостаточной оснащенностью отечественных лабораторий, сотрудники которых вынуждены разрабатывать и использовать малобюджетное оборудование.

В визуальной колориметрии инструментом, регистрирующим цвет, является человеческий глаз. При этом излучение может попадать в глаз как непосредственно от самосветящегося цветного источника света, так и в виде излучения, отраженного или прошедшего через несамосветящийся окрашенный объект. Несамосветящиеся тела не могут продуцировать потоки излучения, а

лишь создают их иллюзию, вызывая ощущение цвета. При этом глаз выполняет функцию зрительного анализатора, имеющего особенности, связанные с еще недостаточно изученным психофизиологическим процессом переработки зрительных впечатлений в мозговых центрах. В колориметрии такое ощущение называют цветовым стимулом [4]. Более строго, цветовой стимул – это совокупность основных характеристик, определяющих цвет, который непосредственно воспринимается глазом. За точку отсчета зрительная система человека принимает ощущение белого цвета. Цветовое восприятие, в основном, зависит от субъективных и патологических особенностей зрения и условий наблюдения. Одновременное рассматривание в одинаковых условиях одних и тех же несамосветящихся предметов несколькими наблюдателями с нормальным цветовым зрением позволяет установить однозначное соответствие между спектральным составом и цветовыми ощущениями. На этом построена вся визуальная колориметрия. Кстати, в окружающем нас мире львиная доля реальных объектов, воспринимаемых глазом как окрашенные, на самом деле представляют собой цветовые стимулы.

Исторически сложилось так, что чаще всего тест-анализ применяется для определения неорганических примесей в неорганических веществах или объектах окружающей среды. Однако в последнее время появляются работы, посвященные определению органических соединений в органических объектах, например, основных компонентов в лекарственных препаратах с целью их разбраковки во избежание фальсификации или выявления наркотиков [9, 10]. Как правило, в роли аналитов в тест-анализе выступают окрашенные аналитические формы [11–14]. Следует подчеркнуть, что в химических тест-методиках обычно используются те же аналитические реагенты, что и в "мокрой химии", поэтому одна из задач разработки таких методик часто сводится к поиску лучшего материала-носителя для иммобилизации аналитических реагентов и проведения химических реакций.

В настоящее время для получения объективной информации о веществе, имеющем окраску, широко применяются инструментальные методы

оптической спектроскопии, в частности, такие, как спектроскопия поглощения / пропускания и диффузного отражения света в видимой области спектра. Световая энергия, падающая на исследуемый объект, может быть поглощена, отражена или пропущена. Цвет объекта определяется поглощаемыми длинами волн (при полном поглощении света объект кажется черным, при полном отражении – белым). Если объект исследования окрашен и прозрачен, изучают спектры пропускания, представленные в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера (БЛБ), как уже было сказано, в единицах оптической плотности A . В случае непрозрачных окрашенных объектов пользуются СДО, представленными в единицах функции Кубелка – Мунка $F(R)$, где R – коэффициент диффузного отражения. По аналогии с широко известным законом БЛБ, применяемом для прозрачных объектов, эта функция позволяет рассчитывать количественные характеристики для выше упомянутых спектров. Следует заметить, что отраженный свет может быть диффузным или зеркальным. Зеркальное отражение происходит от внешней поверхности объекта, рождает блики на этой поверхности, и для исследования практически не применяется. Диффузное отражение света происходит, когда свет как бы проникает под поверхность объекта, поглощается, а затем вновь испускается в разных направлениях, и оно пригодно для получения цветовых характеристик окрашенной поверхности. Функция Кубелка – Мунка, выведенная еще в первой половине прошлого века, связывает концентрацию (C) аналита на поверхности непрозрачной пробы и коэффициент диффузного отражения, представляющий собой отношение падающего на поверхность и отраженного от поверхности света [15], в уравнение:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = 2.3\epsilon C / s, \quad (2)$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеивания света.

Концентрацию аналита определяют с помощью заранее построенного градуировочного графика $F(C)$, где аналитическим сигналом служит $F(R)$. Примечательно, что зависимость $F(R)$ от длины волны (λ) совпадает со спектром поглощения этого же аналита в растворе $F(R) = F(\lambda)$.

Как уже отмечалось, тест-анализ раньше чаще всего выполняли визуально, оценивая тон или интенсивность окрашенных аналитов. Позже для получения результатов анализа стали привлекать сначала простые инструменты типа компаратора, а затем и более сложные, но, вместе с тем, более портативные (карманные) устройства, в которых использовались достижения микроэлектроники и других областей физики и техники. Такая замена визуального наблюдения стала возможной благодаря применению цветометрии, связанной с возможностью регистрации аналитического сигнала от окрашенного аналита с помощью цифровой обработки параметров цветометрических измерений. Это особенно ценно, поскольку применение цветометрии позволяет избежать метрологических ошибок, обусловленных ограниченной возможностью человеческого глаза и наличием у людей субъективных особенностей и патологий зрения. Для проведения анализа, как правило, сначала с помощью приемов цветометрии рассчитывают цветовые параметры окрашенного анализируемого объекта, а затем сравнивают их с полученными заранее аналогичными характеристиками контрольного образца. Для этой цели можно использовать современную технику оцифровывания изображений, например, сканирование или фотографирование окрашенных аналитов с последующей компьютерной обработкой полученных данных. Такой прием позволяет проводить инструментальный экспресс-анализ в полевых условиях и архивировать получаемые результаты.

В самом начале Введения было сказано, что химическая цветометрия, несмотря на перспективность ее применения, пока еще недостаточно изучена. Как, думается авторам настоящей монографии, благодаря тесному взаимодействию химиков-аналитиков и технологов-материаловедов,

химическая цветометрия, отличаясь в силу своей простоты высокой точностью и экспрессностью, может выступать в роли мощного независимого инструмента для исследования свойств и условий получения качественных функциональных материалов², имеющих окраску.

Одной из важных и сложных проблем в области химического анализа является определение разных окрашенных аналитов в сорбатах при их одновременном присутствии. Поскольку глаз визуально не может одновременно выделять и количественно оценивать цветовые составляющие смеси, обычно в таких случаях приходится производить предварительное химическое маскирование одного или нескольких компонентов, что усложняет анализ и отягощает его погрешностями. Цифровой же цветометрии под силу непосредственно справиться с указанной задачей.

Еще одной из нерешенных проблем является выбор оптимального шага колориметрической шкалы в визуальном тест-анализе. До сих пор шаг шкалы для каждой тест-системы выбирался интуитивно, поскольку отсутствуют строгие критерии, облегчающие выполнение упомянутой процедуры. Важность проблемы объясняется тем, что от корректности такого выбора зависят чувствительность и погрешность той или иной тест-методики. Как правило, химики-аналитики, особо не задумываясь, стараются располагать элементы цветовых шкал так, чтобы значение общего цветового различия между точками было не меньше 10, хотя, по мнению авторов, этот критерий не представляется универсальным.

С учетом вышесказанного, основное содержание книги составили полученные авторами результаты исследований, посвященных выявлению и систематизации общих цветометрических закономерностей, а также их использованию в материаловедении, экспресс-анализе и при разработке конкретных тест-систем.

² Сравнительно новым (1994) термином "Функциональные материалы" называют "интеллектуальные материалы", способные быстро и необратимо изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий [16, с. 7].

Литература

1. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–428.
2. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2014. Т. 9. № 1. С. 4–11.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
4. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 593 с. / Judd D., Wyszecki G. Color in business, science, and industry. New York: Wiley, 1975. pp. 553.
5. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб.: Питер, 2009. 224 с.
6. Кириллов Е.А. Цветоведение: Учебн. пособие для ВУЗов. М.: Легпромбытиздат, 1987. 128 с.
7. Золотов Ю.А. Еще раз о тест-методах // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 10. С. 1029–1033.
8. Холин Ю.В., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Решетняк Е.А., Бугаевский А.А., Логинова Л.П. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. Харьков: Тимченко. 2008. 128 с.
9. Панталер Р.П., Ивкова Т.И., Гудзенко Л.В., Гайдук О.В., Бланк А.Б. Тест-методы анализа объектов окружающей среды, технологических растворов, препаратов наркотического и психотропного действия // Вестник ХНУ, Серия Химия. 2001. № 532. Вып. 7(30). С. 31–41.
10. Логинова Л.П., Нестеренко О.Ю. Тест-плёнки для обнаружения и полуколичественного определения первичных ароматических аминов // Вестник ХНУ, Серия Химия. 2006. № 731. Вып. 14(37). С. 112–119.

11. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
12. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.
13. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
14. Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids // *J. Analyt. Chem.* 2000. V. 55. No 9. P. 808–836.
15. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 1. С. 71–77.
16. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: "ИСМА", 2011. 252 с.

Глава 1

Шаг шкалы в визуальном тест-анализе и граница зрительного цветовосприятия

Как отмечалось во Введении, визуальный колориметрический тест-анализ находит широкое применение как экспрессный и простой метод обнаружения и полуколичественного определения микропримесей [1–6]. Подразумевается, что такой анализ, как правило, выполняется в гетерофазной системе, т.е. аналитическая реакция происходит на твердом носителе, на основе которого строится колориметрическая шкала сравнения. Важной проблемой при метрологическом обеспечении тест-анализа являются точность определения, абсолютная и относительная погрешность которого зависит от шага (дискретности) упомянутой колориметрической шкалы. Шаг (q) такой тест-шкалы, исходя из общих соображений, должен выбираться в соответствии с двумя главными условиями. Первое – слишком большой шаг шкалы приводит к неоправданно большой погрешности анализа, второе – слишком малый шаг не позволяет уверенно различать цвет (главным образом, изменение светлоты, ΔL) на шкале сравнения. Следует также учитывать, что среднестатистический человеческий глаз, в зависимости от цветового тона исследуемых объектов, с разной эффективностью способен различать их светлоту [7]. Напомним (см. Введение), что глаз может качественно оценивать три основные характеристики цвета: цветовой тон, светлоту и насыщенность. Цветовой тон определяется характером распределения излучения в спектре видимого света, светлота – это яркость участка изображения, отнесенная к яркости белой поверхности, насыщенность – это степень визуального отличия хроматического цвета от равного по светлоте ахроматического (серого) цвета. Для облегчения восприятия физического смысла перечисленных терминов можно предложить следующие ассоциации из области более знакомой нам абсорбционной спектрофотометрии растворов: первый термин аналогичен длине волны в максимуме поглощения, второй условно соответствует амплитуде оптической

плотности при этой длине волны, третий можно рассматривать как ширину пика вокруг этого же максимума. Поскольку цветовосприятие человеческого глаза неодинаково на протяжении всего видимого спектра [7, 8], то понятно, что авторам настоящей монографии для установления оптимального шага тест-шкалы необходимо было сравнить способность глаза различать цвет по светлоте в шкалах сравнения разного цветового тона, построенных с разным шагом. Очевидно, что для разных частей спектра шкала должна быть разной, и каждому цветовому тону должен соответствовать свой оптимальный шаг.

1.1. Способы оценки минимального шага цветовой тест-шкалы

Исходя из того, что проблеме оптимизации построения цветовой шкалы сравнения для визуального колориметрического анализа уделяется постоянное внимание [9–13], можно сделать вывод, что до сих пор нет единого строгого мнения, объединяющего результаты исследований, полученные разными авторами для решения указанной проблемы. Этот факт натолкнул нас на поиск и обоснование критерия, позволяющего в каждом случае правильно, желательно априори, выбирать шаг шкалы. Начало этому было положено в работе [12], где авторами настоящей монографии рассмотрены разные способы построения синей тест-шкалы и впервые предложен еще один, новый способ ее построения с шагом, соответствующим коэффициенту прогрессии $\Phi = 1.618$, который лежит в основе последовательности Фибоначчи³.

Обычно за универсальный критерий при выборе шага тест-шкалы, для обеспечения ее равноконтрастности, принимают значение общего цветового различия $\Delta E \geq 10$. Значение ΔE вычисляют по приведенной во Введении формуле (1) [7, с. 94] после инструментального измерения координат цвета каждого элемента шкалы в системе CIE LAB. Заметим, что указанное значение

³ Подробнее особенности построения тест-шкалы на основе последовательности Фибоначчи будут рассмотрены в Разделе 1.2

данного критерия пришло в цветometriю из области колориметрии растворов [10], где для оценки разности световых потоков, прошедших через окрашенную прозрачную среду, применен критерий различия в 10%. Позже В.М.Иванов с сотр. [14] по аналогии с критерием для растворов, предложенным А.К.Бабко, для построения твердофазных цветовых шкал ввел критерий общего цветового различия $\Delta E = 10$, оцениваемый инструментально. Затем в диссертационной работе О.В.Кузнецовой (2000), выполненной под руководством В.М.Иванова, этот критерий был рекомендован и для непрозрачных поверхностей, в частности, для создания тест-шкал на основе индикаторной бумаги [15, с. 422]. Следует отметить, что в упомянутом методе А.К.Бабко применено сравнение жидких проб в компараторе лишь по одному цветовому стимулу – светлоте (L). Но, как известно, кроме этого цветометрического параметра, нормальный глаз человека способен еще замечать различия в цветовом тоне и насыщенности [7]. Это создает дополнительные сложности при определении зрительного цветового различия между образцами, т.к. неопытный ("наивный") наблюдатель путает эти характеристики, не всегда понимая, какие из них ему предлагают сравнивать между собой. Этот фактор, наличие цветовой слепоты у некоторого процента людей, а также фактор возможного несоответствия спектральной чувствительности глаза и психологического предпочтения цветовых оттенков могут значительно исказить результаты наблюдений.

В работе [12], с использованием цветometriи в сочетании с вероятностным подходом, на примере синей тест-шкалы было впервые предположено, что при создании равноконтрастных шкал изменение общего цветового различия соседних элементов шкалы не всегда должно отвечать критерию $\Delta E \geq 10$. Позже авторы [13] дополнительно подтвердили правильность этого тезиса на примере трех окрашенных систем, являющихся представителями коротковолновой, длинноволновой частей видимого спектра и его середины (соответственно, голубой, красный и желтый). Следует заметить, что эти же системы уже ранее [16, 17] были использованы авторами настоящей монографии для грубого охвата всего спектра. В пользу предположения,

упомянутого выше, говорит тот факт, что авторы [18] тоже обратили внимание, что заметная разница между тоном элементов шкалы проявляется при $\Delta E < 10$, а не при его значении, равном или превышающем данное значение. Возможно, поэтому в статье [11] авторы отказались от использования обсуждаемого критерия. Ими была осуществлена попытка чисто статистической оценки шага шкалы с привлечением "наивных" наблюдателей, поскольку лишь, как справедливо посчитали авторы, совокупность достаточно большого числа реальных (среднестатистических) наблюдателей может дать адекватную оценку шага шкалы. Авторы цитируемой работы при определении в с/х продуктах фосфора по восстановленной форме молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты для оценки работоспособности синей тест-шкалы предложили с целью ее коррекции использовать критерий асимметрии гистограмм, показывающих разброс результатов вокруг истинного значения.

Решение проблемы оптимизации цветовых тест-шкал включает в себя получение достоверной оценки минимального концентрационного шага и обоснование корректности его выбора. С этой целью нами было исследовано большое количество шкал, которые различались цветовыми тонами в широком их диапазоне. Для этого привлекались одновременно способы цветометрической (основанный на измерении общего цветового различия элементов шкал, имеющих разный шаг) и стохастической (основанный на вероятностном подходе к получению результатов наблюдения тех же шкал большим числом наблюдателей) оценки. После сравнения полученных результатов делались выводы о соответствии экспериментально найденного минимального шага шкалы и вычисленной разности между значениями общего цветового различия ΔE соседних элементов этой же шкалы ($\delta \Delta E$). Эта разность характеризует число порогов цветоразличения: чем она меньше, тем меньший шаг возможен для построения тест-шкалы.

Для наиболее полного охвата видимого спектра элементы колориметрической тест-шкалы на подложке, в роли которой выступали таблетки пенополиуретана (ППУ), готовили из растворов окрашенных

комплексных соединений и красителей: таблетки пропитывали окрашенными в заданный тон растворами. В качестве последних служили растворы комплексных соединений роданидов кобальта (II) голубого цвета и железа (III) красного цвета с концентрациями Co(II) или Fe(III) , равными 1 г/л, а также раствор нитрита натрия 0.3 г/л, который в кислой среде непосредственно взаимодействует с ППУ, образуя азосоединение желтого цвета [2]. Для приготовления синей тест-шкалы использовали ионный ассоциат перхлоратов с красителем тионином [19]. Поскольку на практике трудно подобрать конкретные комплексные соединения, окраска которых хорошо подходила бы для отображения других цветовых тонов видимого спектра, для их имитации брали красители нужного цвета. Так, использовали 0.1%-ные метанольные растворы метилового фиолетового (МФ), малахитового зеленого (МЗ), этанольный раствор метанилового желтого (МЖ), водный раствор конго красного (КК). Для создания неспектрального пурпурного цвета готовили смесь 0.1% растворов МФ в этаноле и нейтрального красного (НК) в 50% этаноле с их объемным соотношением 1:1. В каждый стакан с нужной реакционной смесью помещали предварительно очищенную таблетку ППУ и удаляли пузырьки воздуха стеклянной палочкой (таблетки заранее очищали выдерживанием их в 1 М H_2SO_4 в течение 1 ч, затем промывали водой до нейтральной среды и высушивали на воздухе). Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин, таблетку вынимали из раствора, снова отжимали при помощи стеклянной палочки, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания. Таблетки ППУ диаметром 16 мм и массой ~ 0.025 г штамповали металлическим пробойником для вырезания резиновых пробок из промышленного указанного листового полимера толщиной 5 мм. На рис. 1.1 представлены тест-шкалы, специально построенные для оценки их минимального шага. Как уже говорилось, одна часть шкал построена на основе реальных химических реакций с образованием окрашенных комплексов, а другая часть имитировала окраску сорбента.



Метилловый фиолетовый



Перхлораты с тионином



Со(II) с тиоцианатом



Малахитовый зеленый



Метаниловый желтый (тропеолин Ж)



Нитриты



Конго красный



Fe(II) с тиоцианатом



Метилловый фиолетовый + нейтральный красный

Рис. 1.1. Набор цветовых шкал для оценки минимального шага тест-шкалы.

Для своих исследований мы готовили шкалы в соответствии с наиболее часто используемой в тест-анализе геометрической прогрессией, характеризуемой шагами (коэффициентами прогрессии) $q = 1.5$ и 2 ; прогрессию с $q = 3$ не использовали, поскольку такой шаг в тест-анализе применяется редко. Кроме этого, готовили шкалы в соответствии с рядом Фибоначчи ($q = 1.618$). Тест-шкалы на ППУ для определения Fe(III) и Co(II) готовили согласно методикам, описанным в [1, 2], перхлоратов – согласно методике [19], а нитритов – методике, описанной в [2]. Тест-шкалы, содержащие красители МФ, МЗ, МЖ, КК, а также смесь МФ и НК, готовили равномерным пропитыванием таблеток ППУ соответствующими растворами. Для этого таблетку располагали на гидрофобной (тефлоновой) пластине и, в соответствии с выбранным шагом тест-шкалы, наносили на нее порцию раствора красителя объемом 0–32 мкл и 100 мкл этанола; затем прижимали таблетку сверху несколько раз такой же пластиной до равномерного пропитывания ППУ, и оставляли на воздухе до полного высыхания.

При цветометрических измерениях прежде всего нужно произвести оцифровку цветных изображений, например, с помощью сканера [19, 20]. Мы осуществляли сканирование тест-шкал с помощью планшетного сканера Epson V350 Photo в цветном режиме 24 бит с разрешением 300 dpi. Источником излучения в сканере служила ксеноновая лампа с холодным катодом с коррелированной цветовой температурой около 6300 К. Обработку изображений выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 8.0. С этой целью изображение каждой таблетки выделяли и применяли функцию "Гауссово размывание" с радиусом 30 пикселей. Выделяли центр полученного изображения и с помощью функции "Гистограмма" находили средние значения координат цвета L , A , B в системе CIE LAB. Полученные значения координат цвета статистически обрабатывали, используя рекомендации [21, 22].

Для оценки вероятности получения правильного ответа для каждой из изучаемой последовательности ($q = 1.5$; 1.618 и 2) элементы тест-шкал на ППУ располагали на ахроматическом (белом) фоне в порядке возрастания

концентрации окрашенных примесей. Рассматривание тест-шкал и визуальные оценки наблюдателями проводили при рассеянном солнечном свете со средней освещенностью ~ 1000 лк и цветовой температурой (T_c) около 6500 К; такая освещенность соответствовала усредненной цветовой температуре облачного неба. Большому числу независимых наблюдателей (более 100 студентам) задавали вопрос: "Различаются ли между собой (и в какую сторону) по интенсивности окраски соседние таблетки на шкале?". По результатам наблюдений делали вывод о вероятности "попаданий", которую оценивали, как отношение числа правильных ответов к общему числу наблюдателей. Авторы же [11], осуществляя, построение и коррекцию колориметрической тест-шкалы, задавали другой вопрос наблюдателям: "Отличается ли (и в какую сторону) интенсивность окрасок контрольной пробы и элементов колориметрической шкалы?".

1.2. Цветометрический способ оценки шага шкалы

После определения цветовых координат при помощи сканера в качестве аналитического сигнала взято общее цветовое различие – ΔE , которое, как уже отмечалось, рассчитывали по формуле (1). Исследование большого числа тест-шкал, как и предполагалось, показало, что изменение усредненного общего цветового различия, $\delta\Delta E$, между двумя соседними элементами шкалы зависит от их тона и от шага шкалы. В табл. 1.1. приведены вычисленные значения $\delta\Delta E$ для различных цветов видимого спектрального диапазона, а на рис. 1.2 – зависимости $\delta\Delta E$ от цветового тона, которые для более четкого восприятия наложены на спектр в его видимой области $\lambda = 380\text{--}780$ нм, включая "неспектральный" пурпурный цвет. Заметим, что этот указанный цвет является комбинацией красного и синего и встречается в окружающей нас среде чуть ли не чаще остальных (чисто спектральных). На этих зависимостях видно, что наименьшее число порогов цветоразличения $\delta\Delta E$ соответствует синему,

голубому и зеленому цвету, т.е. цветам с длинами волн отраженного цвета $\lambda = 430\text{--}550$ нм, а наибольшее – желтому, красному и фиолетовому ($\lambda = 580\text{--}780$ нм). За минимальное число порогов $\delta\Delta E$ мы принимали такое изменение ΔE между ближайшими реперными элементами шкалы, при котором 90% среднестатистических наблюдателей визуально ощущали разницу в интенсивности окраски⁴. Сопоставив картину распределения $\delta\Delta E$ по спектральному диапазону и визуальных результатов массового эксперимента с привлечением большого числа независимых наблюдателей для цветовых шкал с шагом $q = 1.5; 1.618$ и 2 , можно видеть, что минимально различимое число порогов составляет 4–6 для середины и 10–15 для краев спектрального диапазона. Анализируя данные табл. 1.1. и рис. 1.2, можно сделать вывод, что цветовые шкалы синего, голубого и зеленого цвета целесообразно строить в геометрической прогрессии с шагом $q \leq 1.618$, поскольку бóльший шаг будет "избыточным" и неоправданно увеличит погрешность анализа; для желтого, красного и фиолетового шаг шкалы должен составлять $1.618 \leq q \leq 2 \dots 3$.

⁴ Обоснование правомерности 90%-ной вероятности получения положительных ответов см. в Разделе 2.2.

Таблица 1.1.*)

Соответствие результатов способов цветометрической (данные рис. 1.2) и стохастической (данные рис. 1.3) оценки минимального шага шкалы. Число наблюдений $N = 100-150$

Цветовой тон (цветообразующий агент)	$\delta\Delta E$			Вероятность положительных ответов, %			Рекомендуемый шаг визуальной тест-шкалы
	$q = 1.5$	$q = 1.618$	$q = 2.0$	$q = 1.5$	$q = 1.618$	$q = 2.0$	
Фиолетовый (МФ)	10.4	15.8	17.2	74.1	97.3	98.0	≥ 1.618
Синий (ClO_4^- с тионином)	2.6	5.2	6.4	80.0	90.0	97.9	≥ 1.618
Голубой (тиоцианат Co^{2+})	5.0	6.2	6.6	89.8	95.9	98.9	≥ 1.5
Зеленый (МЗ)	2.8	4.0	6.0	74.2	94.0	97.1	≥ 1.618
Желтый (МЖ)	7.0	9.4	11.4	72.6	77.2	80.3	> 2
Желто-оранжевый (NO_2^- плюс ППУ)	6.0	6.4	8.2	80.9	89.8	93.4	≥ 1.618
Красный (КК)	7.6	10.4	16.0	68.7	95.9	97.6	≥ 1.618
Красно-бурый (тиоцианат Fe^{3+})	10.2	11.8	11.2	85.4	90.5	91.1	≥ 1.618
Пурпурный (МФ + НК)	9.4	10.6	9.4	80.9	93.9	94.8	≥ 1.618

*) Жирным курсивом отмечены значения $\delta\Delta E$, которые соответствуют вероятности положительных ответов не ниже 90% и, одновременно, минимальному шагу визуальной тест-шкалы.

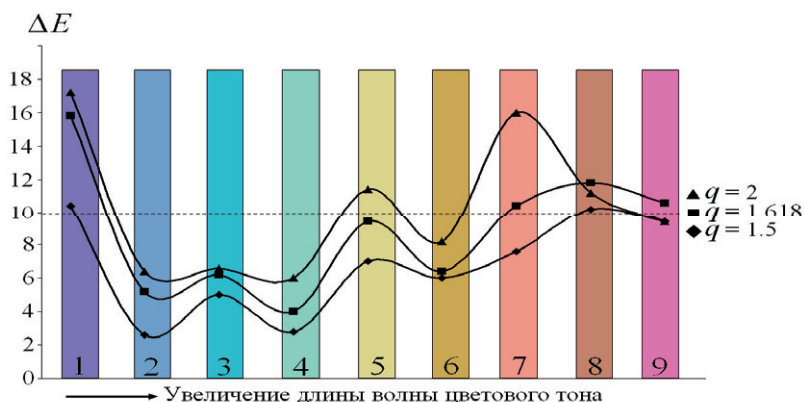


Рис. 1.2. Зависимость $\delta\Delta E$ от цветового тона в видимой области спектра ($\lambda = 380\text{--}780$ нм). На оси абсцисс: 1 – фиолетовый, 2 – синий, 3 – голубой, 4 – зеленый, 5 – желтый, 6 – желто-оранжевый, 7 – красный, 8 – красно-бурый, 9 – пурпурный (неспектральный цвет). Пунктиром показано общепринятое универсальное значение для $\delta\Delta E = 10$.

Следует отметить, что наблюдаемая на рис. 1.2 картина распределения по цветовому тону $\delta\Delta E$ в видимой области спектра практически совпадает с приведенной в [7, с. 64] "кривой видности" – зависимостью значения порога цветоразличения от длины волны монохроматического излучения. Этот факт можно объяснить с двух позиций. Первая: спектральная чувствительность ПЗС-датчика сканера близка к спектральной чувствительности глаза, поэтому три максимума (красный, зеленый, синий) и минимума, наблюдаемые на кривой, соответствуют трем типам светочувствительных элементов в матрице датчика (*RGB*). Вторая: совпадение может быть объяснено с помощью закона Вебера-Фехнера [7, 8], согласно которому, изменение светлоты визуально более заметно для темных тонов, чем ее изменение на ту же величину для светлых тонов, поскольку приращение светлоты в первом случае будет выше, чем во

втором. Кроме того, в соответствии с известным эффектом Пуркинье [23], при равной яркости фотометрических полей фиолетовое, синее и голубое поля всегда кажутся ярче, чем красное, желтое или оранжевое⁵.

Следует обратить особое внимание на то, что в работе [13, с. 192] в случае шкал голубого, желтого и красного тона, были получены слишком малые цветовые различия. Для красного и голубого тона $\delta\Delta E = 4$, а для желтого – и вовсе противоестественно низкое для этого тона значение $\delta\Delta E = 3$. Столь неправдоподобно малая оценка для желтого тона может быть объяснена только (!) некорректной постановкой эксперимента. Вероятно, авторы в ходе вычисления из данных СДО цветовых координат не учитывали тип используемого в аппаратуре стандартного осветителя, который, скорее всего, представляет собой галогенную лампу накаливания с цветовой температурой $T_{ц} = 2800\text{--}3200$ К. Далее эти результаты, очевидно, некорректно сравнивались с результатами вероятностных оценок независимыми наблюдателями, которые проводили свои наблюдения при рассеянном дневном свете с другой $T_{ц} = 6500$ К. В пользу такого толкования говорят приведенные в книге [18, с. 82] расчеты ΔE для разных типов источников освещения относительно стандартного источника с $T_{ц} = 3250$ К. Эти расчеты убедительно доказывают, что при использовании источников, имеющих разную $T_{ц}$, возникают большие расхождения в измеряемых ΔE . По-видимому, именно поэтому в работе [13] были сделаны ошибочные выводы. Важно, что для корректного сравнения обязательно нужно, чтобы условия освещения образцов при визуальных оценках и инструментальных измерениях были максимально близки.

1.3. Стохастический способ оценки шага шкалы

Наряду с цветометрическим способом для определения минимального шага шкалы использовали вероятностный (стохастический) подход,

⁵ Более детально описание закона Вебера-Фехнера и эффекта Пуркинье см. в Разделе 2.2.

примененный авторами [13] для другой цели – оценки предела обнаружения. Для всех шкал с $q = 1.5$; 1.618 и 2 мы производили сравнение цветов двух соседних проб по всей шкале, рассматривая, при этом, каждый интервал между элементами шкалы как отдельную область ненадежной реакции. В ходе этой работы авторы настоящей монографии предложили и обосновали [12], что критерием достоверного обнаружения, как уже упоминалось, следует считать не вероятность $P = 0.95$, которой пользовались авторы [13] и многие другие исследователи, а вероятность $P = 0.90$ (90%). Поэтому минимальным шагом шкалы мы считали концентрацию, равную разности соседних концентраций шкалы, определяемую с вероятностью 90%.

Для установления минимального значения $\delta\Delta E$, с целью его использования в качестве критерия для построения визуальных тест-шкал, мы сравнили полученные значения указанного параметра и вероятность $P(q)$ обнаружения цветового различия в зависимости от величины шага шкалы для всего диапазона видимого спектра. В табл. 1.1. приведены результаты наблюдений шкал с различными тонами видимого спектрального диапазона, а на рис. 1.3 – зависимости $P(q)$ для шкал с $q = 1.5$; 1.618 и 2 от цветового тона. Для облегчения восприятия эти зависимости наложены на спектр в видимой области, включая "неспектральный" пурпурный цвет.

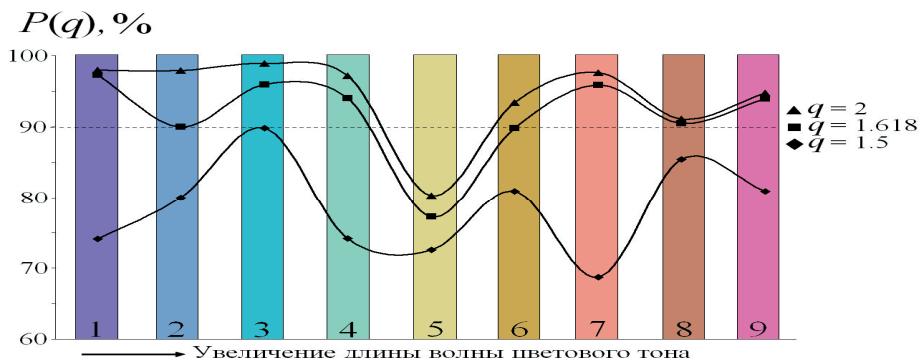


Рис. 1.3. Зависимости $P(q)$ для шкал с $q = 1.5$; 1.618 и 2 от цветового тона. Пунктиром показана вероятность $P = 0.9$, принятая авторами для визуального тест-анализа. Обозначения на оси абсцисс см. на рис. 1.2.

Видно, что значению $P(q) = 0.9$ соответствуют шкалы с $q = 1.618$ и 2 для всех цветов, кроме желтого, а также шкала с $q = 1.5$ для голубого цвета (тиоцианатный комплекс кобальта). Таким образом, из проведенного сравнения вытекает вывод, что шаг шкалы $q = 1.618$ можно считать минимально возможным для большинства цветовых тонов исследованных шкал, категорически исключая желтый. Для этого тона даже шаг $q = 2$, чаще других используемый для построения шкал, недостаточен, т.к. вероятность положительных ответов, как видно из табл. 1.1, составляет всего 80.3%; скорее всего, для желтого тона нужна шкала с шагом $q = 3$.

Напомним, в работе [13] было неожиданно обнаружено, что желтый цвет воспринимался наблюдателями лучше, чем красный и синий. Как уже объяснялось выше, подобное утверждение ошибочно. Ошибочно оно еще и потому, что, согласно эмпирической зависимости величины порога цветоразличения по цветовому тону от длины волны и закону Вебера-Фехнера, желтый цвет [7] имеет еще большее значение порога цветоразличения, чем

трудно воспринимаемые красный и фиолетовый цвета, и потому визуально оттенки желтого легко различаться не могут. Кроме того, из результатов нашего эксперимента (рис. 1.3), согласующихся с теорией цветовосприятия, видно, что желтый цвет с $\lambda = 550 \pm 20$ нм различим глазом хуже всех других, в том числе красного и синего.

Таким образом, авторы настоящей монографии подтвердили сделанное ими ранее (2009) предположение о том, что минимальное значение ΔE , различимое среднестатистическим глазом в 90% случаев, в своем подавляющем большинстве может отличаться от общепринятого универсального критерия – значения общего цветового различия, равного 10. Достоверность этого вывода обеспечена привлечением большого экспериментального материала. Показано также, что значение общего цветового различия не является константой для всего диапазона видимой области спектра, а зависит от цветового тона шкалы. Это означает, что нельзя строить шкалы для разного цвета с одинаковым шагом. Найден и обоснован минимальный шаг визуальной тест-шкалы сравнения для каждого конкретного цветового тона, что дает возможность априори выбирать шаг для построения такой шкалы.

Литература

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
2. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.
3. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.

4. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 902–932. /Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids // J. Analyt. Chem. 2000. V. 55. № 9. P. 808–836.
5. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. Москва, 2002. 226 с.
6. Кравченко М.С., Осыка В.Ф. Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа. Москва: СЭВ, постоянная комиссия по сотрудничеству в области охраны окружающей среды, 1990. 120 с.
7. Кириллов Е.А. Цветоведение: Учеб. пособие для вузов. М.: Легпромбытиздат, 1987. 128 с.
8. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 593 с. / Judd D., Wyszecki G. Color in business, science, and industry. New York: Wiley, 1975. pp. 553.
9. Комарь Н.П. Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа / Труды комиссии по аналитической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. VIII (XI). С. 21–51.
10. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.
11. Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д. Коррекция градуировочной шкалы для визуального полуколичественного экспресс-определения фосфат-ионов в сельскохозяйственных объектах // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 12. С. 1249–1253. / Knyazev D.A., Zhevnerov A.V., Ivanov V.M., Knyazev V.D. Correction of a calibration scale for the rapid visual semiquantitative determination of phosphate ions in agricultural samples // J. Analyt. Chem. 2006. V. 61. № 12. С. 1149–1153.
12. Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. № 1. С. 113–116.

13. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6. № 4. С. 188–197.
14. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–428.
15. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Применение портативного рефлектометра в цветовом экспресс-анализе / Тезисы доклада. Сессия Совета по анал. химии НАНУ, 17–23 мая 2010, г. Гурзуф, АР Крым, 2010. С. 30.
16. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Использование малобюджетной портативной аппаратуры в цветометрическом экспресс-анализе / Тезисы доклада. VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2011"; Сессия Совета по анал. химии РАН, 26 июня – 2июля 2011, г.Архангельск, 2011. С. 287.
17. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб.: Питер, 2009. 224 с.
18. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Сорбционно-спектроскопический и тест-метод определения перхлорат-ионов с тионином на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 18–22. / Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P., Blank A.B. Adsorption-Spectrometric and Test Methods for Determining Perchlorate Ions with Thionine on Polyurethane Foam // J. Analyt. Chem. 2009. V. 64. No. 1. P. 14–17).
19. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 2. С. 119–124.
20. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с

- участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // Вестн. Моск. ун-та. 2004. Сер. 2. Т. 45. № 2. С. 131–138.
21. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М: Мир, 1994. 267 с.
/ Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
22. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. V. 65. № 3. С. 229–234. / Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once Again About Determination and Detection Limits // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. No. 3. P. 223–228.
23. Purkinje J.E. Neue Beiträge zur Kenntniss des Sehens in Subjectiver Hinsicht. Berlin: Reimer, 1825. pp. 109–110.

Глава 2

Число Фибоначчи как оптимальный шаг при построении тест-шкалы

Как уже ранее отмечалось, в визуальном тест-методе уровень содержания определяемого компонента чаще всего оценивают по изменению окраски тест-средства (после протекания на нем аналитической реакции) с помощью стандартной колориметрической шкалы сравнения [1–3]. Колориметрическую тест-шкалу обычно строят так, чтобы ее элементы располагались в порядке возрастания / убывания концентрации аналита. Как правило, шаг такой шкалы соответствует коэффициенту прогрессии, на протяжении которой соблюдается одна и та же пропорция. К классическим ее видам относятся всего три пропорции: арифметическая, геометрическая и гармоническая (к слову сказать, общее число других возможных пропорций составляет 324) [4]. Как следует из школьного курса, при арифметической пропорции для четырех чисел a , b , c и d имеем $a - b = c - d$; основное ее свойство: сумма крайних членов равна сумме средних: $a + d = b + c$. Геометрическая пропорция получается, когда для чисел a , b , c и d выполняется условие $a/b = c/d$. Основное ее свойство: произведение крайних членов равно произведению средних. Разновидностью геометрической является гармоническая пропорция. Это – пропорция, когда три числа a , b и c , имеют такое свойство, что отношение двух из них равно отношению разностей между каждым из них и третьим числом, а именно, $a/b = (a - c)/(b - c)$. В случае двух чисел $a/b = b/c$; но если число a разложить на два слагаемых b и $(a - b)$, имеем $a/b = b/(a - b)$. Такая гармоническая пропорция, называется гармоническим делением, или Золотым сечением. После приведения последнего уравнения к виду $a^2 - ab - b^2 = 0$. Затем, разделив обе его части на b и обозначив $a/b = \Phi$, получаем уравнение (2.1), после решения которого и с учетом только положительного корня, вытекает уравнение [5] (2.2):

$$\Phi^2 - \Phi - 1 = 0 \quad (2.1)$$

$$\Phi = (1 + \sqrt{5})/2 \quad (2.2)$$

Найденное из формулы (2.2) значение числа Φ равно 1.618 (число Фибоначчи), а значение его обратной величины равно 0.618. Следует заметить, что число $1/\Phi$ называют числом Фидия в честь древнегреческого скульптора и архитектора Фидия, жившего в V веке до н.э., поскольку античные скульпторы и архитекторы широко использовали Золотое сечение при создании своих произведений.

2.1. Числа Фибоначчи и их проявление в окружении человека

С древних времен человек, обращая внимание на шедевры природы, задавался вопросом о причинах их гармоничности. Пифагорейцы, трактуя гармонию как единство противоположностей, пришли к выводу, что в роли универсального ключа к объяснению гармоничности мира должна выступать некая "Формула красоты", или пропорция, которая выражает соотношение частей в целом. Из многих пропорций, которыми издавна пользовался человек, существует одна единственная *гармоничная* пропорция – золотая, формулировка которой дошла и до нашего времени. Сущность одной из самых древних формулировок золотой пропорции сводится к тому, что, как говорил Платон, для соединения двух частей с третьей совершенным образом необходима пропорция, которая бы "скрепила" их в единое целое. Эта пропорция соответствует такому делению целого на неравные части, при котором бóльшая часть должна так относиться к меньшей, как целое к большей части. (Кстати, как отмечено в [6], математически такое деление заключено в формуле (2.1). Эту пропорцию называют по-разному: божественной или золотой, Золотым сечением. История Золотого сечения насчитывает несколько тысячелетий. Хотя часто открытие этой пропорции приписывают Пифагору, считается, что свои знания он позаимствовал у древних вавилонян. А

признанный современный авторитет в области золотого сечения Э.М.Сороко [7] предполагает, что этот термин взят у Клавдия Птолемея, александрийского астронома, астролога, математика, оптика, музыкального теоретика и географа. Именно Птолемей, убедившись, что строение человека (соотношение разных частей его тела) содержит одну и ту же пропорцию, назвал ее численное выражение, равное 1.618, Золотым сечением. Если проследить ретроспективу исторических этапов проявления Золотого сечения в деятельности человека, то складывается следующая последовательность. Древность (пирамиды Древнего Египта, древнегреческая геометрия) – Средние века (научные знания о пропорциях человеческого тела, построение геометрической модели Вселенной) – Предсовременность (Золотое сечение в биологии, медицине) – Современность (новые знания в нейрофизиологии, генетике и др. науках).

Примеров проявления Золотого сечения великое множество, их легко найти в Интернете; среди них – как всемирно известные, так и редкие. В числе первых – Золотая пропорция, обнаруженная в природе, архитектуре, музыке, науке, физиологии, статистике, менеджменте. Так, в спиралеобразной раковине моллюска наутилуса или в спирали, образованной семенами подсолнечника соотношение радиусов окружностей, образующих эту спираль, равно числу Фибоначчи. В архитектуре план Парфенона образует прямоугольник со сторонами $1/\sqrt{5}$, а его фасад вписан в прямоугольник со сторонами $1/2$; установлен целый ряд и других золото-пропорциональных закономерностей. Основным исходным элементом геометрии пирамиды Хеопса в вертикальном ее сечении является прямоугольный треугольник, в котором отношение катетов равно отношению гипотенузы к большому катету и составляет 1.272^6 , а отношение гипотенузы к малому катету равно $\Phi = 1.618$. Примечательно, что во всей пирамиде золотая пропорция выражена неоднократно. В соборе Василия Блаженного тоже встречаются величины золотой пропорции и ее

⁶ Как было замечено, в архитектуре часто используется второе Золотое сечение, которое вытекает из основного сечения и дает отношение $56 : 44$, равное 1.272 [8]. На самом деле, это отношение есть не что иное, как корень квадратный из числа Фибоначчи (см. далее табл. 2.1).

математическое выражение 1.618 и 0.618, причем имеется подозрение, что, скорее всего, зодчие пришли к ней бессознательно. В музыке школа Платона на основе музыкальной гармонии Пифагора развила египетское учение о Золотом сечении, следуя которому гармоничные аккорды имеют такие музыкальные интервалы, в которых соотношения частот звуков, входящих в состав аккорда, близки к числу Фибоначчи. И действительно, отношение частот звуков, образующих большую терцию, в которую "разрешаются" неустойчивые доминант-септ-аккорд и интервал тритон, равно 1.27 (*примечание авторов монографии*). В живописи особого внимания заслуживает творчество Леонардо да Винчи, Рафаэля, во многих работах которых присутствует явление Золотого сечения. В области науки изучением правильных многоугольников занимался Евклид (3-й век до н.э.), создавший эпохальное сочинение "Начала", содержащее основы античной математики. Он доказал, в частности, что существует только пять правильных многогранников, имеющих золотые пропорции, которые позже получили название Платоновых тел. (В 1509 году Лука Пачоли, современник Леонардо да Винчи, тоже нашел в этих Платоновых телах множество проявлений золотой пропорции). Кстати, там же Евклидом впервые дана строгая геометрическая формулировка Золотого сечения – знаменитой "задачи о делении отрезка в крайнем и среднем отношении". В физиологии ритмы сердца и мозга связаны с числом Фибоначчи. Выяснилось, что оптимальным является такой режим работы сердца, когда отношение максимального к минимальному кровяному давлению приблизительно равно 1.6. А, как показали многочисленные исследования, отношение специфических частот электрических колебаний мозга в спокойном и возбужденном состоянии тоже почти точно отвечают числам Фибоначчи. В области статистики недавно неожиданно выяснилось, что практически все знаменитые художники свои лучшие работы создали, когда их возраст составлял 2/3 всей жизни (или 0.6198), причем эта пропорция не зависит от возраста гения. В менеджменте для выполнения условий гармоничной торговли используются определенные ценовые паттерные числа Фибоначчи, которые позволяют теоретически

находить очень вероятные разворотные точки движения цен акций. Роберт Фишер, известный эксперт по Фибоначчи, в 1993 году предложил для применения в менеджменте два числа Фибоначчи: 1.618 и 0.618 [9]. В табл. 2.1 приведены взятые из [10] гармоничные отношения (К), включающие, в том числе, числа Фибоначчи и их производные, значения которых применяются для трейдинговых прогнозов.

Таблица 2.1.

Таблица гармонических отношений

Ключевое отношение К	K^2	\sqrt{K}	1 / К
Числа Фибоначчи и их производные			
0.382		0.618	2.618
0.618	0.382	0.786	1.618
0.786	0.618		1.272
1.000	1.000	1.000	1.000
1.272	1.618	1.128	1.786
1.618	2.618	1.272	0.618
2.618		1.618	0.382
Другие гармоничные пропорции			
0.500	0.250	0.707	2.000
0.707	0.500	0.841	1.414
0.841	0.707		
1.414	2.000		0.707
2.000	4.000	1.414	0.500
5.000		2.236	0.447

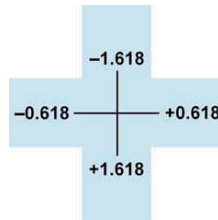
Следует заметить, что все эти отношения, будучи универсальными, используются в других областях науки и техники. Согласно современным представлениям, Золотое сечение – это асимметричная симметрия. Как будет видно далее (раздел 2.2), некоторые из этих величин проявляются и в отношениях цветометрических величин. Для полноты картины следует упомянуть, что наряду с Золотым сечением (1.618) существуют другие [4]: серебряное (2.414), бронзовое (3.302), медное (2.000), никелевое (2.302).

Исследователям, интересующимся Золотым сечением, хорошо известно изречение Иоганна Кеплера, великого астронома XVI века. Он говорил, что "геометрия владеет двумя сокровищами – теоремой Пифагора и Золотым сечением. И если первое из этих двух сокровищ можно сравнить с золотом, то второе – с драгоценным камнем". Действительно, как видно из приведенных выше примеров, Золотое сечение заложено во всех проявлениях материального и духовного мира. Поэтому невольно напрашивается мысль об универсальности этой константы в масштабах мироздания и об ее связи с другими мировыми константами. К последним относятся две всемирно известные константы – действительное число $\pi = 3.14$ и иррациональное число Эйлера $e = 2.71$, являющееся основанием натурального логарифма. Эйлер вывел формулу, связывающую π и e , а С.Шумилин, А.Шумилина, авторы опубликованной в 2013 году книги "Число π . История длиной в 4000 лет" [11], привели простую математическую связь между Φ , π , e и показали, что эти три числа являются триадой мировых констант, кодом мироздания (Φ указывает на гармоничные соотношения между частями мира, π – на сферичность как главный элемент формообразования мира, e – описывает спирально-динамическую структуру эволюционных процессов, присущих мирозданию). И, как излагают авторы [4], все 20 фундаментальных физических постоянных (скорость света в вакууме, постоянная Планка, температура абсолютного нуля, масса покоя электрона, постоянная Авогадро, гравитационная постоянная и пр.) вычисляются с помощью указанной триады.

Как говорилось в самом начале текущего раздела, в тест-анализе для построения колориметрической шкалы используют какую-либо математическую последовательность, в соответствии с которой и располагают элементы шкалы. Одну из таких последовательностей, являющуюся рядом Фибоначчи⁷, мы применили при поиске критерия, участвующего в выборе оптимального шага шкалы (см. раздел 1); в основе его построения лежит число

⁷ Изучение свойств тест-шкалы, построенной в соответствии с последовательностью Фибоначчи будет описано в Разделе 2.2.

$\Phi = 1.618$. Рождение этого ряда, как известно, связано с именем итальянского математика монаха Леонардо из Пизы, которого знают под именем Фибоначчи ("Книга об абаке", 1202). Напомним, что, размышляя на тему о том, сколько пар кроликов в год родится от одной пары, он выстроил ряд 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, ... , в котором, как видно, каждый последующий член равен сумме двух предыдущих. Начиная с 3-го члена ряда, отношение соседних чисел приближается к числу Золотого сечения, в этом месте эта последовательность становится геометрической прогрессией с коэффициентом, равным 1.618. Интересно, что по похожему алгоритму можно построить ряд, в котором каждый последующий член равен сумме предыдущего члена с самим собой: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, Такой ряд называется двоичным, а по численным значениям он совпадает с геометрической прогрессией, имеющий коэффициент 2. Современный автор книги "Древняя тайна Цветка Жизни" и духовный учитель Мельхиседек [12], призывающий учеников "осветлять мир" гармонией, основанной на Золотом сечении, утверждает, что ряд Фибоначчи является женским, а двоичный – мужским гармоничным рядом. Любопытно, что из уравнения Золотого сечения формируется Крест золотого сечения,



имеющий следующие свойства: сложение внутри каждой пары дает 0 и 0, а перемножение дает -2.618 и -0.392 (для сравнения см. числа в табл. 2.1). Кроме того, из чисел Фибоначчи тоже можно сформировать ряд: $\Phi^{-2} = 0.382$, $\Phi^{-1} = 0.618$, $\Phi^0 = 1.000$, $\Phi^1 = 1.618$, $\Phi^2 = 2.618$, ... , а умножение этого ряда на Φ^{+n} и Φ^{-n} порождает новый ряд, сдвинутый вправо или влево от исходного.

В соответствии с рядом Фибоначчи, в природе и технике построены вездесущие композиции, которые человеком воспринимаются как гармоничные. По-видимому, это обусловлено взаимосвязью сознания и

подсознания, поскольку сам человек является гармоничным творением природы. К таким композициям относятся последовательность расположения планет орбит Солнечной системы, порядок распределения листьев на ветке растения, строение поэтических и музыкальных произведений (установлено, что поэзия и музыка сходным образом воздействуют на психику человека), структура фортепианной клавиатуры, статистические зависимости. Например, благодаря ряду Фибоначчи, между Марсом и Юпитером в свое время была обнаружена гипотетическая планета Фаэтон, оставившая на орбите после гибели пояс астероидов. В музыке клавиши на фортепиано (5 черных и 8 белых) расположены в соответствии с придуманным еще в XVIII веке темперированным строем, в котором октава делится на 12 ступеней-полутонов (13-ой считается последняя ступень октавы, повторяющая первую), а числа 5, 8 и 13 принадлежат ряду Фибоначчи. Обнаружено, что композиция музыкальных произведений, как в целом, так и в отдельных его частях построена так, что кульминации смещены относительно центра и находятся в точках (определенное количество тактов), которые соответствуют членам ряда Фибоначчи; примечательно, что наиболее гармоничными (в 90–95% случаях) являются произведения признанных классиков мировой музыки. Установлено, что распределение словесных масс в сонете, а именно, их соотношение в катреной и терцетной частях сонета тяготеет к Золотому сечению. Так, в сонетах Бальмонта объем словесной массы, начиная с минимального значения в 1-й строке, сначала резко возрастает, достигает максимума примерно в первой строке второго катрена (5-я строка), затем снова убывает, стремясь к минимуму в первой строке первого терцета (9-я строка), и снова возрастает, достигая максимума в последней строке второго терцета (14-я строка) [4]. Примечательно, что, как отмечают эти авторы, в формуле научного изобретения деление формулы на ограничительную и отличительную части тоже близко к Золотому сечению, и структура этой формулы коррелирует со строфической структурой сонета. Имеется статистика применения последовательности Фибоначчи для повышения эффективности

системы ставок в букмекерской конторе (при игре на скачках и бегах, на результаты различных спортивных, политических, культурных, финансовых, погодных и прочих событий), поскольку для букмекера важно уметь хорошо прогнозировать предполагаемые вероятности интересующих их событий.

Из всего сказанного видно, что универсальность Золотой пропорции не делает ее простой и доступной для изучения. Об этом говорит неустанное внимание к ее проявлениям, начиная с древних времен, вплоть наших дней. Актуальность этой темы подтверждается большим количеством современных публикаций по этому вопросу [4, 13–29]. И если Золотая пропорция – универсальная мировая константа, то имеются основания для успешного ее применения в научной деятельности, а именно, для изучения особенностей цветометрии. Вот об этом и пойдет речь в Разделе 2.2.

2.2. Тест-шкала на основе ряда Фибоначчи и ее особенности

Как уже было сказано, в визуальном тест-анализе для построения колориметрической шкалы сравнения готовят серию эталонных проб, в которой концентрация определяемого компонента каждой последующей пробы отличается от предыдущей в соответствии с монотонно изменяющейся закономерностью. В аналитической химии для этой цели пригодны степенная функция, а также арифметическая и геометрическая прогрессии. В степенном ряду [30, с. 330] каждый последующий его член n отличается от предыдущего в $q = 10^n$ раз. Но такие шкалы неудобны для их практического применения в анализе, т.к. из-за быстрого (по степенному закону) увеличения концентрации компонента происходит слишком резкое изменение окраски пробы. Поэтому степенные ряды, как правило, преобразуют в логарифмические, где $q = \lg n$. Способ же построения шкалы сравнения в соответствии с арифметической прогрессией, где каждый последующий ее член отличается от предыдущего на одно и то же число, в анализе встречается редко. Например, такая шкала

положена в основу определения плотности дыма, выходящего из труб [30, с. 317]. Следует заметить, что подобная шкала получается после преобразования степенного ряда в логарифмическую последовательность, например, всем известную шкалу для определения рН растворов с помощью индикаторной бумаги. Главным недостатком таких шкал является то, что относительная погрешность анализа непостоянна и растет с увеличением концентрации компонента. Чаще всего тест-шкалы строят в соответствии с геометрической прогрессией, где каждый последующий член отличается от предыдущего в одно и то же число раз ($q = n$). Вопрос о применимости упомянутых шкал дискутируется в литературе на протяжении многих лет. Так, в книге отмечено [31, с. 173], что наилучшее восприятие человеком различия окраски растворов наблюдается при построении шкал в геометрической прогрессии. Но в случае, когда проба, не содержащая определяемого элемента, имеет собственную окраску, можно строить арифметическую шкалу. Н.П.Комарем показано [32], что результаты анализа с использованием геометрической прогрессии, в отличие от арифметической, характеризуются постоянной по всей шкале относительной погрешностью и ее применение в колориметрии предпочтительно. На практике минимальный коэффициент геометрической прогрессии $q = C_{n+1} / C_n$ выбирается экспериментально и в анализе с визуальной индикацией он чаще всего равен 2 (намного реже – 3). Недостатком такой шкалы является сравнительно высокая относительная погрешность анализа. На примере шкалы, основанной на такой геометрической прогрессии, 0; 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64 и т.д. видно, что, если исследуемая проба имеет промежуточную между двумя соседними точками окраску (концентрацию) на этой шкале, то абсолютная погрешность результатов колориметрирования $\Delta_{abc} = (C_{n+1} - C_n) / 2$ составляет 0.5; 0,5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0; 16 и т.д. единиц концентрации (ЕК). Это соответствует относительной (по отношению к середине интервала) погрешности 1; 0.33; 0.33; 0.33; 0.33; 0.33; 0.33 и т.д. ($\Delta_{opt} = (C_{n+1} - C_n) / (C_{n+1} + C_n)$) [33].

Как это было описано в Разделе 1, для построения колориметрической тест-шкалы нами был применен ряд Фибоначчи, в котором каждый последующий член равен сумме двух предыдущих (1; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т.д.) и который, для его практического использования, мы слегка модифицировали путем замены нулем первой единицы ряда (0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т.д.). Можно видеть, что для начального участка этого ряда имеет место арифметическая прогрессия (где $q = n - 1$), а начиная с 5-го члена, прогрессия асимптотически приближается к геометрической с $q = 1.618$, всемирно известному числу Золотого сечения [23]. Использование этого ряда приводит к уменьшению абсолютной и относительной погрешностей анализа. Так, для ряда Фибоначчи Δ_{abc} составляет 0.5; 0.5; 0.5; 1; 1.5; 2.5; 4.0; 6.5; 10.5 и т.д. ЕК, а Δ_{omi} составляет 1; 0.33; 0.20; 0.25; 0.23; 0.24; 0.24 и т.д. Таким образом, главное преимущество использования этого ряда заключается в уменьшении относительной погрешности, благодаря чему увеличивается чувствительность анализа.

Как уже говорилось, геометрическая прогрессия для колориметрической шкалы предпочтительнее арифметической. На самом же деле, в области малых концентраций правильнее было бы строить шкалу в арифметической прогрессии с малым ее шагом, т.к. даже общепринятый минимальный шаг геометрической прогрессии, равный 2, делает интервалы между начальными соседними точками шкалы слишком большими. Напротив, для дальних членов шкалы разумнее было бы использовать геометрическую прогрессию, поскольку между начальными точками шкалы эта прогрессия делает интервалы слишком большими, а применение арифметической прогрессии в этом случае было бы неэффективно ($\Delta_{omi} \gg 100\%$). Видно, что таким условиям как раз отвечает предлагаемый нами в качестве шкалы сравнения ряд Фибоначчи, в котором начальный участок ряда (область малых концентраций) соответствует арифметической прогрессии с шагом $q = 1$ и потому более чувствительный к изменению концентрации компонента, а более отдаленные члены ряда представляют собой геометрическую прогрессию с $q = 1.618$. Поэтому

применение именно этого ряда в качестве тест-шкалы является еще одним явным его преимуществом.

Пригодность ряда Фибоначчи для построения шкалы сравнения была проверена на визуальном тест-определении перхлоратов в виде их ионных ассоциатов с тионином, сорбированных на пенополиуретане (ППУ) [34]. Для сравнения строили шкалы в соответствии как с рядом Фибоначчи, так и с геометрическими прогрессиями, имеющими шаг 1.5 и 2. Готовили набор таблеток ППУ, содержащих перхлораты (концентрации выражали в мг/л, нулевая точка не содержала перхлораты). Располагали таблетки, как обычно, на белом фоне в порядке возрастания концентрации и сравнивали их синюю окраску между собой (рис. 2.1).



Рис.2.1. Тестовая шкалы на белом (ахроматическом) фоне.

Оценку минимального шага (интервала концентраций между двумя соседними точками шкалы) осуществляли с помощью вероятностного подхода, примененного Е.А.Решетняк с сотр. [35] для оценки предела обнаружения; при этом мы рассматривали каждый интервал как отдельную область ненадежной реакции. Если принять данную аналогию, то можно считать минимальным шагом шкалы концентрацию, равную разности соседних концентраций на этой шкале, определяемой с заданной вероятностью (обычно работающие в области тест-анализа аналитики, в соответствии с общими рекомендациями по статистической обработке результатов [36–38], задают вероятность, равную

95%). Шкалы, в которых разности соседних концентраций на шкале определяются с меньшей вероятностью, можно считать неработоспособными. Далее большому числу наивных наблюдателей (достаточное число наблюдений на ППУ равно 50 [35]), как уже упоминалось в Разделе 2.1, задавали вопрос: "Различаются ли между собой по интенсивности синей окраски соседние таблетки на шкале?". Положительным мы считали результат, когда все наблюдатели с вероятностью $\sim 90\%$ давали правильный ответ. Здесь стоит остановиться, чтобы обосновать именно такую непривычную вероятность.

Известно, что восприятие человеком цвета зависит от субъективных особенностей сетчатки его глаза. Из области физиологии мы знаем, что за дневное зрение несут ответственность колбочки, которые способны различать цвет, а в условиях низкой освещенности работает более чувствительное палочковое (ночное) зрение, которое способно различать только оттенки серого. Палочки и различные типы колбочек обладают различной спектральной чувствительностью. В случае рассматривания окрашенного объекта при нормальном освещении задействованы три группы колбочек, реагирующих на красный, зеленый и синий цвет. (Заметим, что, по-видимому, именно с таким свойством глаза связано применение системы *RGB* в цифровой цветометрии). При нарушениях цветовосприятия, пусть даже незначительных, возникают anomalies цветового зрения – дальтонизм. Чаще всего люди с цветовой аномалией так же, как и люди с нормальным зрением являются трихроматами, и им для полного описания видимого цвета тоже необходимо использовать три основных цвета. Однако такие аномалы хуже различают некоторые цвета, поскольку сочетают их в других пропорциях. Гораздо реже встречаются люди-дихроматы, описывающие видимый цвет с помощью только двух цветов, в результате чего они путают некоторые цвета. Очень малая доля (0.01%) людей страдает полной цветовой слепотой, они видят мир в черно-белом изображении, различая лишь градации серого. Люди с аномалиями палочкового зрения воспринимают цвет нормально, но у них снижена адаптация к темноте ("куриная слепота"), поэтому при недостаточной освещенности они плохо

различают интенсивность цветового тона. Все это приводит к искажению правильного цветовосприятия, но при этом, как правило, люди не подозревают о своем недостатке. Статистически установлено, что частота цветовых аномалий встречается у мужчин чаще, чем у женщин, а женское население преобладает над мужским [30, 39–41], поэтому легко подсчитать⁸, что всего лишь 90% наблюдателей (а не 95%, как это широко используется в тест-анализе) может дать объективную оценку.

Вообще говоря, о границе ощущений человека ученые задумывались еще с давних времен. Так, немецким психофизиологом и анатомом Э.Г.Вебером установлен (1830–1834), а одним из первых основоположников психофизиологии и психофизики – немецким психологом Г.Т.Фехнером, окончательно сформулирован (1858) эмпирический психофизиологический закон, носящий название закона Вебера-Фехнера. Он заключается в том, что новый раздражитель будет отличаться по ощущениям от предыдущего, если их интенсивности различаются на величину, пропорциональную интенсивности исходного раздражителя [42]. Этот закон справедлив для восприятия человеком интенсивности света, громкости звука, силы механической нагрузки и т.п. Применительно к зрительному восприятию, в соответствии с законом Вебера-Фехнера, два источника света по яркости должны различаться на 1/100 люмен. Другой ученый, чешский анатом и физиолог, изучающий физиологию зрения, Я.Э.Пуркинье, исследуя особенности цветового восприятия человеческим глазом, обнаружил (1819) явление изменения цветового восприятия при понижении освещенности объекта. Красные цвета в сумерках кажутся более темными, чем зеленые, а в ночное время – практически черными, в то время как синие объекты выглядят более светлыми. Это явление получило название Эффекта или Сдвига Пуркинье [43]. Интересно, что еще Леонардо да Винчи (1452–1519) отмечал, что "зеленый и голубой усиливают свой цвет в полутени,

⁸ Известно [39], что дальтонизмом страдают около 8% мужчин и 0.5% женщин. Кроме того, согласно статистике, в Украине и России проживает 46.3% мужчин и 53.7% женщин. Поэтому широко принимаемая в тест-анализе вероятность, равная 95%, должна быть уменьшена на 0.04–0.05, и тогда ее реальный уровень составит 90%.

а красный и желтый выигрывают в цвете в своих освещенных частях". Этот феномен связан с переключением при снижении освещенности колбочкового зрения на палочковое; в результате при переходе от дневного зрения к сумеречному максимум световой чувствительности сетчатки сдвигается в сторону более коротких волн спектра. Кроме упомянутых, в литературе описан эффект Бецольда-Брюке [44], заключающийся в сдвиге длины волны данного цвета к средней части видимого спектра при изменении интенсивности этого цвета.

Понятно, что в связи с возможными аномалиями и эффектами необходимо стандартизовать условия наблюдения. Как подчеркнуто авторами книги [30], важно, чтобы, наблюдение велось в рассеянном дневном свете или при искусственном освещении, имеющем цветовую температуру 6000 К. Важно также, чтобы каждый элемент колориметрической шкалы имел размер, занимающий поле с угловым размером $4 < \alpha < 10$ градусов.

Кроме правильных условий наблюдения, немаловажен правильный выбор фона, на котором следует сравнивать элементы шкалы. Выяснилось, что в литературе отсутствуют публикации, посвященные этому вопросу. На практике в визуальной колориметрии цвету фона, на котором сравниваются окрашенные пробы, не придают особого значения. Общепринятым является рассматривание окраски на белом фоне. Такой ахроматический фон универсален по отношению ко всем цветам, т.к. он практически полностью отражает световой поток. Однако стоит обратить внимание на то, что авторы книги о цветометрии [30] выделяют способность глаза адаптироваться к какому-нибудь произвольному цвету, при этом восприятие дополнительного цвета становится острее. И действительно, когда мы поместили синие таблетки ППУ на дополнительный желтый фон, различие в окраске таблеток стало заметнее (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Тестовая шкала на желтом (дополнительном по цвету) фоне.

По-видимому, такой прием должен оказаться полезным и для облегчения фиксирования начала появления желтой / синей окраски [35]. Очевидно, что такой же эффект будет наблюдаться для пары красный – зеленый и для других пар. Кстати, нам представляется, что таким простым способом – расположением элементов шкалы на желтом фоне – можно нивелировать желтизну постаревшего ППУ, которая мешает правильному восприятию окраски аналита, т.е. одновременно улучшить такие основные параметры цветометрии, как насыщенность и общее цветовое различие [30, 40].

Однако на практике трудно подобрать [30] фон, соответствующий дополнительному цвету пробы. Для этой цели можно произвести подбор цвета с помощью компьютера, используя цветовые координаты, или применить специальный цветовой атлас [39]. При затруднениях в выборе фона следует пользоваться белым или ахроматическим серым [30] фоном, слегка жертвуя при этом насыщенностью. Более точно дополнительный цвет можно определить визуально, неотрывно рассматривая окраску пробы в течение нескольких секунд, а затем быстро перевести взгляд на чистый лист белой бумаги; на белом фоне тут же проявится и быстро исчезнет изображение пробы в строго дополнительном цвете. В основе этого способа опять-таки лежит правило Золотого сечения. Поскольку весь человек является гармоничным творением природы, то глаз, как и другие его органы, взаимосвязанный с ее проявлениями, подсознательно выбирает гармоничные соотношения, будь то цвет, звук или другие ощущения [42]. Действительно, нетрудно увидеть, что

соотношение длин волн / частоты любого основного и дополнительного к нему тона, как, например, соотношение частот в музыкальном гармоническом интервале (см. раздел 2.1), соответствует второму числу Золотого сечения, равному 1.27. Так, соотношение длин волн, нм, для пар красный (675) : зеленый (530) и желтый (685) : синий (460), действительно, близко к указанному значению.

Исходя из того, что глаза являются частью природы, Золотое сечение, будучи универсальным, кроме гармоничного соотношения длин волн, должно проявляться и в построении тест-шкалы (подобно множеству других гармоничных композиций [23, 45], упомянутых в Разделе 2.1). Подтверждением такого предположения является высокая вероятность положительных ответов для шкалы Фибоначчи и неработоспособность шкалы, в основании которой лежит ряд с $q = 1.5$ (табл. 2.2).

Таблица 2.2.

Результаты наблюдения окраски ППУ для разных шкал

Число наблюдателей	Шкала Фибоначчи		Число наблюдателей	Шкала $q = 1.5$		Цвет фона
	Вероятность обнаружения	Интервал С (ClO_4^-), мг/л		Вероятность обнаружения	Интервал С (ClO_4^-), мг/л	
121	93	0 – 1.0	118	23	0 – 1.0	белый
121	92	1.0 – 2.0	118	3	1.0 – 1.5	
121	80	2.0 – 3.0	118	21	1.5 – 2.25	
121	87	3.0 – 5.0	118	6	2.25 – 3.4	
121	97	5.0 – 8.0	118	0	3.4 – 5.1	
121	85	8.0 – 13.0	118	6	5.1 – 7.6	
119	99	0 – 1.0	119	45	0 – 1.0	желтый
119	99	1.0 – 2.0	119	50	1.0 – 1.5	
119	87	2.0 – 3.0	119	37	1.5 – 2.25	
119	93	3.0 – 5.0	119	50	2.25 – 3.4	
119	99	5.0 – 8.0	119	50	3.4 – 5.1	
119	95	8.0 – 13.0	119	56	5.1 – 7.6	

Несмотря на малое различие коэффициентов прогрессии сравниваемых шкал, вероятность положительных ответов в последнем случае (кроме оценки различия между нулевой и первыми двумя точками шкалы; это различие в

обеих шкалах одинаково), составила всего $\approx 10\%$. Исходя из этого факта и с учетом результатов наших исследований, изложенных в Разделе 1, вытекает логичный вывод, что ряд с $q = 1.618$ является естественной границей цветового восприятия глаза.

Напомним, что попытку оценить границу цветового восприятия глаза, используя другой подход, сделал Д.А.Князев с соавторами [46, 47] (см. Раздел 1). В результате статистической коррекции шкалы с использованием блистерных капельно-таблетных средств для ее построения этими авторами была выбрана геометрическая прогрессия с коэффициентом $q = 1.19$ для визуального экспресс-определения нитратов и $q = 1.41$ для фосфатов. Возможно, более развернутые исследования приблизили бы эти цифры к одному из производных чисел Золотого сечения (см. табл. 2.1). То же, скорее всего, относится и к тест-шкалам на основе растворов, построенных в соответствии с геометрической прогрессией, характеризующейся шагом $q = 1.2-1.5$, рекомендованным авторами [31, с.173].

Мы при тест-определении перхлоратов [34] сравнивали при дневном освещении круглые окрашенные таблетки ППУ (диаметр 16 мм), соответствующий полю с угловым размером ≈ 6 градусов. Угловой размер рассматриваемого поля находили следующим образом. По отношению радиуса таблетки к расстоянию (~ 25 см) от нее до глаза наблюдателя определяли тангенс половины угла, находили сам угол, а затем умножали его на два (рис. 2.3).

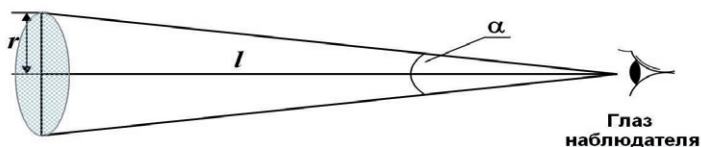


Рис. 2.3. Определение углового размера наблюдаемого поля.

Поскольку шкалы, в которых разности соседних концентраций на шкале определяются с вероятностью $< 90\%$, не могут служить в качестве стандартных, из шкал с шагом 1.5, 1.618 и 2 работоспособными оказались лишь шкалы с шагом 2 и 1.618 (табл. 2.2). Видно, что при незначительном уменьшении шага всего лишь с 1.618 до "неработоспособного" 1.5, вероятность различия цвета среднестатистическим глазом резко падает до 0.1–0.2. Подтвердилось также, что при построении шкал на желтом фоне, дополнительном к синему тону, различие в окраске таблеток ППУ стало заметнее, причем восприятие такого различия немного улучшилось даже в случае неработоспособной шкалы с шагом 1.5.

Как правило, для инструментальной оценки шага шкалы получают экспериментальную зависимость вычисленных значений ΔE (критерий Иванова)⁹ [48, 49] от концентрации определяемого компонента, затем строят цветовую шкалу с постоянным шагом $\delta\Delta E = 10$; при этом считают, что погрешность тест-методики сводится к минимуму и созданная шкала будет различаться глазом любого человека. Указанный критерий применен нами для цветометрической оценки работоспособности обсуждаемых шкал. С этой целью были проведены оценки ΔE для шкал с шагом 1.5; 1.618 и 2, предварительно просканировав набор окрашенных таблеток ППУ упомянутых шкал и обработав на компьютере полученные данные. Как видно из полученных результатов, приведенных на рис. 2.4, оказалось, что хорошо различимые точки на шкале с $q = 2$ характеризуются разницей в значениях общего цветового различия $\delta\Delta E \approx 6$, а вовсе не 10, и это говорит о том, что нельзя безоговорочно применять критерий Иванова в качестве универсального.

⁹ Значение ΔE после оцифровывания изображения шкалы находят цветометрически, как описано во Введении и в Разделе 1; инструменты для оцифровывания см. в Разделе 7.

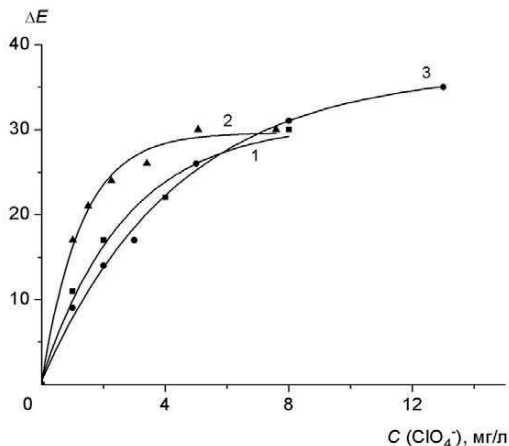


Рис. 2.4. Зависимость общего цветового различия таблеток ППУ от концентрации перхлоратов для разных шкал: кривые 1, 2, 3 соответствуют $q = 2$, $q = 1,5$; $q = 1.618$. Шаг шкалы ($\delta\Delta E$) представляет собой разность между значениями ΔE для соседних точек (элементов шкалы).

Шкала с $q = 1.618$ тоже имеет значение $\delta\Delta E \approx 5$, близкое к упомянутому. В неработоспособной же шкале с $q = 1.5$ значение $\delta\Delta E$ сразу падает до ≈ 2.5 . Следует особо подчеркнуть, что предположение об отличии критерия ΔE от его общепринятого универсального значения, равного 10, достоверно подтверждено результатами цветометрических исследований авторов настоящей монографии, приведенными в Разделе 1.

Хочется отметить, что еще одним преимуществом ряда Фибоначчи является большая практическая легкость построения такой тест-шкалы. И действительно, несмотря на дробный коэффициент этой последовательности ($q = 1.618$), оператор отмеряет целочисленные объемы / концентрации аналита, соответствующие членам упомянутого ряда (0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т.д.). Любопытно, что ряд, построенный по алгоритму, похожему на ряд Фибоначчи, и внешне выглядящий как геометрическая прогрессия с $q = 2$ – двоичный ряд (см. Раздел 2.1), – употребляется чаще других.

Подводя итоги, можно утверждать, что действие универсального закона Золотого сечения, в числе других примеров его использования в науке и технике, распространено и на область цветометрии. Так, напрашивается вывод о том, что структура любой гармоничной композиции, в частности, расположение элементов в колориметрической тест-шкале основана на числе Золотого сечения. В то же время соотношение параметров, в том числе и цветовых, внутри композиции (для отдельного ее члена), по-видимому, должно соответствовать корню квадратному из числа Фибоначчи, равному 1.27. На примере синей тест-шкалы сравнения, построенной на основе ряда Фибоначчи и расположенной на желтом фоне, дополнительном к основному тону, показано, что применение такой шкалы позволяет в несколько раз повысить точность визуального тест-анализа и сделать построение шкалы более удобным. При этом следует подчеркнуть, что крайне важно стандартизовать условия визуального наблюдения и строго их соблюдать во время анализа.

Литература

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. Москва, 2002. 226 с.
3. Кравченко М.С., Осыка В.Ф. Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа. Москва: СЭВ, постоянная комиссия по сотрудничеству в области охраны окружающей среды, 1990. 120 с.
4. Григорьев Ю.Д., Мартыненко Г.Я. Типология последовательностей Фибоначчи: теория и приложения. Введение в математику гармонии //

- Saarbrücken, Germany, LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbh & Co. KG, 2012. 300 с.
5. Савин А. Число Фидия – золотое сечение // Квант. 1997. № 6. С. 32–33.
(<http://kvant.mccme.ru/pdf/1997/06/kv0697kaleid.pdf>)
 6. <http://grani.agni-age.net/articles2/andreev.htm>
 7. Сороко Э.М. Структурная гармония систем. Минск: Наука и техника, 1984. 262 с.
 8. <http://www.abc-people.com/idea/zolotsech/whatsz-txt.htm>
 9. Fisher R. Fibonacci Application and Strategies for Traders. Willey Trader' Advantage, 1993. 178 ps.
 10. http://instaforex.od.ua/education/garmonicheskie_patterny_gartli.php
 11. Шумихин С., Шумихина А. Число Пи. История длиною 4000 лет. М.: Эксмо, 2011. 192 с.
(<http://books.google.com.ua/books?isbn=5457404196>)
 12. Мельхиседек Д. Древняя тайна Цветка Жизни. М.: Изд. дом "София", 2009. 320 с.
 13. Балакшин О.Б. Коды да Винчи – новая роль в естествознании? Неожиданное о золотом сечении: гармония асимметричных подобий в природе. М.: КомКнига, 2006. 176 с.
 14. Мартыненко Г.Я. О ритмико-смысловой динамике сонетов Константина Бальмонта // Мир русского слова. 2004. № 1. С. 28–35.
 15. Martynenko G.Y. Linguistic Numerology. In: Festschrift in Honor of Gabriel Altmann. Berlin / New York, De Gruyter Publishing House, 2006. P. 413–424.
 16. Мартыненко Г.Я. Золотое сечение формулы изобретения // Научно-техническая информация. 2002. Серия 2. № 10. С. 22–25.
 17. Бардаков В.Г., Веснин А.Ю. Об обобщении групп Фибоначчи // Алгебра и логика. 2003. Т. 42. Вып. 2. С. 131–160.
 18. Боднар О.Я. Золотий переріз і неевклідова геометрія у науці та мистецтві. Львів: НВФ Українські технології, 2005. 198 с.

19. Бутусов К.П. Золотое сечение в солнечной системе // В кн.: Астрометрия и небесная механика (сб. статей, посв. 90-летию со дня рожд. А. А. Михайлова). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1978. С. 475–500.
20. Васютинский Н.А. Золотая пропорция. М.: Молодая гвардия, 1990. 240 с.
21. Веснин А.Ю., Ким Ан Чи. Дробные группы Фибоначчи и многообразия // Сиб. матем. журн. 1998. Т. 39. Вып. 4. С. 765–775.
22. Владимиров В.Л., Стахов А.П. Энтропия золотого сечения // В кн.: Гармоничный инновационный менеджмент. М.: Изд-ий дом URSS, 2011. 265 с. С. 181–212.
23. Воробьев Н.Н. Числа Фибоначчи (Серия "Популярные лекции по математике"). М.: Наука, 1984. 144 с.
24. Гликин Я.Д. Методы архитектурной гармонии. Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1979. 96 с.
25. Григорьев Ю.Д. Гармония и золотое сечение. / В кн.: Труды II Всероссийской ФАМ 2003 конференции. Часть 2 (под редакцией Олега Воробьева). Красноярск: ИВМ СО РАН, 2003. С. 51–69.
26. Григорьев Ю.Д., Мартыненко Г.Я. Об одном классе алгебраических уравнений с фибоначчиевыми коэффициентами. 2010. (<http://www.trinitas.ru/rus/doc/0232/009a/02321192.htm>).
27. Alladi K., Hoggatt V.E. On Tribonacci numbers and related function // Fibonacci Quart. 1977. V. 15, No. 1. P. 42–48.
28. Eysenck H.J. An Experimental Study of the Good Gestalt // Psychological Review. 1942. No. 49. P. 344–364.
29. Livio M. The Golden Ratio: the Story of Phi, the World's Most Astonishing Number. New York, Brodway Books, 2002. 294 ps.
30. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 593 с. / Judd D., Wyszecki G. Color in business, science, and industry. New York: Wiley, 1975. pp. 553.
31. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.

32. Комарь Н.П. Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа / Труды комиссии по аналитической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. VIII (XI). С. 21–51.
33. Островская В.М. О максимальной погрешности визуального тестирования воды реagentными индикаторными средствами // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. Р. 1126–1133.
34. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Определение перхлоратов в поверхностной воде после сорбции их ионных ассоциатов с тионином // Тез. докл. Сессии Научного совета НАН Украины по проблеме "Аналитическая химия". Харьков: 2007. С. 96.
35. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 10. С. 1102–1109.
36. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М: Мир, 1994. 267 с.
/ Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
37. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. V. 65. № 3. С. 229–234. / Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once Again About Determination and Detection Limits // Journal of Analytical Chemistry. 2010. V. 65. No. 3. P. 223–228.
38. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: "ИСМА", 2011. 251 с.
39. Большая советская энциклопедия / 3-е изд. под ред. А.М. Прохорова. М.: Изд. "Советская энциклопедия", 1972. Т. 7, с. 441, с. 520.
40. Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. № 1. С. 113–116.

41. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрическая и стохастическая оценка границы зрительного цветовосприятия для целей визуального колориметрического анализа // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 4. С. 363–368. / Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P. Colorimetric and Stochastic Assessment of the Visual Limit of Color Perception for Visual Colorimetric Analysis // J. Analyt. Chem. 2014. V. 69. No. 4. P. 363–368.
42. Большая советская энциклопедия / 2-е изд. под ред. С.И. Вавилова. М.: Изд. "Советская энциклопедия", 1951. Т. 7, с. 81.
43. Purkinje J.E. Neue Beiträge zur Kenntniss des Sehens in Subjectiver Hinsicht. Berlin: Reimer, 1825. pp. 109–110.
44. Frisby J.P. Seeing: Illusion, Brain and Mind. Oxford, Oxford University Press, 1980.
45. Бендукидзе А.Д. Золотое сечение // Квант. 1973. № 8. С. 22–27. (http://kvant.mccme.ru/1973/08/zolotoe_sechenie.htm).
46. Князев Д.А., Иванов В.М., Самохвалов С.Г., Золотов Ю.А., Маркина В.М., Князев В.Д. Блистерные капельно-таблетные тесты на нитраты и нитриты // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 85–92.
47. Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д. Коррекция градуировочной шкалы для визуального полуколичественного экспресс-определения фосфат-ионов в сельскохозяйственных объектах // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 12. С. 1249–1253.
48. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 857–861.
49. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–428.

Глава 3

Раздельное цветометрическое определение окрашенных компонентов при их одновременном присутствии

Как было сказано во Введении, одной из сложных проблем в области химического анализа является определение окрашенных аналитов, входящих в состав анализируемой смеси. В "мокрой" химии для этого чаще всего прибегают к маскированию мешающих компонентов [1]. Но это создает дополнительные трудозатраты и увеличивает общую погрешность анализа. В тест-анализе, в котором, как правило, объектами исследования являются твердофазные тест-средства, в частности, окрашенные сорбаты, практически невозможно визуально оценить вклад каждого из исследуемых компонентов в суммарную окраску их смеси. Нельзя также совместить процедуры химического маскирования и визуального определения компонентов смеси в пределах одной и той же тест-шкалы. Поэтому перед цветометрией в свое время [2–5] была поставлена важная задача исключить визуальную регистрацию и предложить способ раздельного инструментального определения окрашенных компонентов при их одновременном присутствии.

3.1. RGB-цветометрическое индивидуальное определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане

Если в спектрофотометрии окраска вещества соответствует длине волны максимума светопоглощения в спектре, то в цветометрии она определяется доминирующей длиной волны, характеризующей длину волны чистого спектрального цвета на графике CIE XYZ 1931 г. [6–8]. В роли параметра, характеризующего доминирующую длину волны, иногда используют цветовой тон, измеряемый в нм или градусах [6]. Авторами [2–5] разработаны

практические способы раздельного цветометрического определения элементов в смеси их сорбированных окрашенных комплексов, различающихся по цветовому тону. Для этого при определении цветовых параметров ΔL (изменение по светлоте), ΔS (изменение насыщенности) и цветовых координат A , B (в системе CIE *LAB*, 1976) авторами цитируемых работ использовались данные СДО, полученные ими на стационарном колориметре "Спектротон". Однако сложность оборудования и алгоритма последующего расчета цветовых характеристик из спектра диффузного отражения не позволяют проводить экспресс-определение окрашенных компонентов смесей на месте отбора пробы. Это побудило авторов настоящей монографии искать альтернативный способ для проведения такого анализа.

В основе раздельного цветометрического анализа смеси окрашенных соединений, как утверждают авторы [2–5], лежит принцип векторного сложения аналитических сигналов, которыми могут служить разные цветовые параметры (например, ΔL и ΔS). Известно, что величины ΔL , ΔS линейно зависят от содержания окрашенного соединения, а их пропорциональное увеличение или уменьшение наблюдается только в области линейности координат цвета A и B [3, 4]. Следует заметить, что, в отличие от системы CIE *LAB*, характеризующейся двумя селективными (A , B) и одним неселективным (ΔL) параметрами, использование системы *RGB* имеет преимущество, т. к. все три параметра (Red, Green, Blue) селективны и могут зависеть от содержания окрашенного соединения. Еще одним преимуществом системы *RGB* является возможность аппаратного (цифрового) непосредственного измерения цветовых координат, проводимое с высокой точностью, вместо более сложного и трудоемкого использования СДО. Это делает применение системы *RGB* перспективным для анализа смесей, поскольку от погрешности измерения аналитического сигнала зависит полнота последующего раздельного определения окрашенных компонентов [2]. Немаловажно, что применение в таком случае портативной цифровой аппаратуры дает возможность проведения

анализа в полевых условиях. Использование системы RGB для отдельного определения окрашенных микропримесей в литературе не описано.

Авторы настоящей монографии попытались оценить возможности цветометрического отдельного определения окрашенных компонентов в их смеси на примере модельной смеси тиоцианатных комплексов Fe(III) и Co(II) на ППУ [9, 10] с помощью трехцветной RGB-колориметрии и сравнить ее с применяющимся для этой цели известным способом СДО. Для решения этой задачи изготавливали градуировочные тест-шкалы на ППУ, содержащие тиоцианатные комплексы Fe(III) и Co(II) каждого металла как в отдельности, так и в их смеси. Цветовые координаты образцов ППУ в системе RGB измеряли и оцифровывали при помощи портативного рефлектометра-колориметра, разработанного в лаборатории "Аналитической оптоэлектроники" Харьковского национального университета радиоэлектроники [11]. Таблетку ППУ помещали на предметное стекло рефлектометра, прижимали ее массивной белой (фторопластовой) пластиной и измеряли значения яркости каналов R, G, B, которые усредняли и выводили в диалоговое окно программы, обеспечивающей работу рефлектометра. Затем по методу наименьших квадратов рассчитывали коэффициенты уравнений градуировочных зависимостей яркости каналов R, G, B от концентрации Fe(III) и Co(II).

Измерения коэффициентов диффузного отражения проводили на приставке для снятия спектров диффузного отражения к спектрофотометру СФ-2000 Био и компьютерной программы SFScan. Аналитическим сигналом служил коэффициент диффузного отражения R, найденный с помощью уравнения (2), по отношению к холостой пробе, не содержащей аналит. Концентрации Fe(III) и Co(II) рассчитывали для каждого элемента из уравнений градуировочных концентрационных зависимостей R. Статистическую обработку результатов измерений проводили согласно рекомендациям [12, 13].

Чтобы приступить к отдельному определению Fe(III) и Co(II) в модельных растворах методом RGB-цветометрии, сначала были исследованы

цветовые тест-шкалы на ППУ, содержащие сорбированные тиоцианатные комплексы только Fe(III) или Co(II), которые окрашены, соответственно, в красный и голубой цвет [9, 10], а также сиреневые шкалы со смесью этих комплексов. Как уже отмечалось, раздельное визуальное определение окрашенных аналитов в их смеси затруднено, поскольку глаз не может одновременно выделять и количественно оценивать две цветовые составляющие на шкале. Однако, поскольку упомянутые комплексы различаются по цветовому тону, представляется возможным подобрать пару одинаковых общих параметров RGB , изменяющихся с возрастанием концентрации исследуемых элементов в сорбате. Для системы Fe(III) – Co(II) такими параметрами оказались R и G .

Чтобы использовать предложенный авторами [2–5] принцип векторного сложения цветовых характеристик для цветометрического раздельного определения этих элементов, необходимо, прежде всего, оценить линейность изменения параметров R и G на всем диапазоне определяемых концентраций и определить фактор разделения аналитического сигнала.

Обычно концентрационная зависимость координат цвета R , G , B не линейная, а чаще всего экспоненциальная [14, 15]; в системе Fe(III) – Co(II) концентрационные зависимости координат R и G тоже оказались нелинейными. Использование обратной функции $f^{-1}(C)$ (где $f = R, G, B$) позволило легко линеаризовать указанные зависимости в достаточно широком диапазоне концентраций. Заметим, что аналогичный прием линеаризации использован в [13] на примере зависимостей относительного стандартного отклонения (s_r) от обратной концентрации (C^{-1}) аналита в растворе. На рис. 3.1 приведена своеобразная цветовая диаграмма в координатах $R^{-1} - G^{-1}$ с линеаризованными концентрационными зависимостями (концентрации представлены в виде точек на прямых). Видно, что концентрационные диапазоны линейности этих зависимостей для Fe(III) и Co(II) составили, соответственно, 0.01–0.21 и 0.05–1.05 мг/л.

В работах [2–5] в качестве критерия полноты разделения сигнала Ивановым с сотр. предложен фактор разделения аналитического сигнала α , который мы в случае анализа смеси Fe(III) и Co(II) оценивали, применив используемую в цитируемых работах формулу:

$$\alpha = \frac{2|k_{Fe} - k_{Co}|}{|k_{Fe}| + |k_{Co}|}, \quad (3.1)$$

где $0 \leq \alpha \leq 2$, k_{Fe} и k_{Co} – тангенсы углов наклона в градуировочных уравнениях изменения координат цвета от концентрации Fe(III) и Co(II), соответственно.

В градусной системе мер фактор разделения вычисляли по формуле:

$$\beta = |\arctg k_{Fe} - \arctg k_{Co}|. \quad (3.2)$$

Правомерность использования критерия Иванова можно обосновать тем, что он, первоначально применяемый в хроматографии, на самом деле подходит к разделяемым любым путем компонентам, способным к аддитивному сложению их характеристик. К последним относятся и пики хроматограмм, и максимумы в спектрах поглощения / отражения / рассеяния, и характеристики цветотрии, свойства которой, в частности, базируются на аддитивном сложении цвета.

Тангенсы углов наклона в уравнениях изменения координат цвета $\Delta R^{-1}(C) - \Delta G^{-1}(C)$ для Fe(III) и Co(II), соответственно, равны $k_{Fe} = 2.94$ и $k_{Co} = 0.12$; рассчитанный по формулам 3.1 и 3.2 фактор разделения сигнала для смеси Fe(III) и Co(II) составил $\alpha = 1.7$ или в градусах $\beta = 53.6^\circ$. Полученные значения α и β соответствуют указанным в работах [3–5] факторам цветотрического разделения ($\alpha \geq 1$ и $\beta > 25$) для удовлетворительного разделения компонентов при использовании колориметра "Спектротон". В этой же работе отмечается, что критерии удовлетворительного разделения сигнала α и β зависят от погрешности измерения цветовых координат. Поэтому понятно, почему на полноту цифрового цветотрического разделения, как уже упоминалось выше, влияет точность измерения аналитического сигнала. Результаты измерений цветовых координат для любого из каналов R , G или B на всем исследованном диапазоне концентраций характеризовались малыми значениями $s_r = 0.01-0.04$. Однако заметим, что более строгую и одновременно более универсальную

оценку эффективности подобного разделения корректнее было бы делать на основе статистических критериев, например, как это рекомендовано для оценки пределов определения и обнаружения [13].

Далее, используя закон векторного сложения аналитического сигнала [3–5], нами была получена система нелинейных алгебраических уравнений 4-го порядка.

$$\Delta G^{-2} = (2.00 \cdot 10^{-3} C_{\text{Fe}})^2 + (5.09 \cdot 10^{-6} + 4.53 \cdot 10^{-5} C_{\text{Co}})^2,$$

$$\Delta R^{-2} = (6.83 \cdot 10^{-4} C_{\text{Fe}})^2 + (1.83 \cdot 10^{-5} + 3.65 \cdot 10^{-4} C_{\text{Co}})^2,$$

где C_{Fe} и C_{Co} – концентрации Fe(III) и Co(II), соответственно.

Для решения этой системы нелинейных алгебраических уравнений с двумя неизвестными использовали расчетный метод Ньютона и программное обеспечение SciLab 5.2.1. В табл. 3.1 приведены найденные из системы уравнений содержания Fe(III) и Co(II) в модельных растворах.

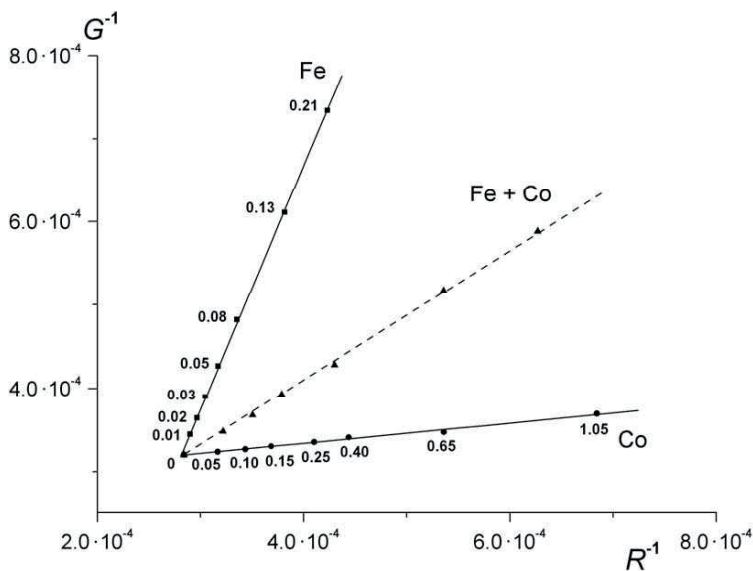


Рис. 3.1. Цветовая диаграмма $R^{-1} - G^{-1}$ с концентрационными зависимостями для Fe(III), Co(II) и их смеси (числа показывают концентрации элементов в растворе в мг/л).

Таблица 3.1.

Результаты определения Fe(III) и Co(II) в модельных смесях методами RGB-цветометрии и СДО (P = 0.95; n = 5)

№ п/п	$C_{\text{введ.}}$, мг/л Fe(III)	$C_{\text{найд.}}$, мг/л Fe(III)	s_r	$C_{\text{найд.}}$ (RGB), мг/л Co(II)	s_r	$C_{\text{найд.}}$ (СДО), мг/л Fe(III)	s_r	$C_{\text{найд.}}$ (СДО), мг/л Co(II)	s_r
1	0.01	0.010 ± 0.001	0.21	0.054 ± 0.007	0.18	0.013 ± 0.011	1.0	0.20 ± 0.20	1.2
2	0.02	0.020 ± 0.003	0.24	0.11 ± 0.01	0.17	0.021 ± 0.011	0.6	0.27 ± 0.19	0.8
3	0.03	0.033 ± 0.005	0.23	0.17 ± 0.02	0.15	0.034 ± 0.019	0.7	0.42 ± 0.31	0.8
4	0.05	0.050 ± 0.008	0.22	0.28 ± 0.03	0.13	0.047 ± 0.029	0.7	0.60 ± 0.34	0.6
5	0.13	0.13 ± 0.01	0.09	0.67 ± 0.02	0.04	0.13 ± 0.03	0.3	1.48 ± 0.39	0.3
6	0.21	0.21 ± 0.01	0.06	1.06 ± 0.04	0.05	0.16 ± 0.02	0.13	1.79 ± 0.31	0.2

Из табл. 3.1 видно, что с учетом доверительных интервалов все найденные методом *RGB*-цветометрии содержания элементов в их смеси совпадают с введенными, это подтверждает правильность результатов их цветометрического определения. Известно, что смешение двух и более цветов осуществляется двумя основными способами – аддитивным и субтрактивным [6–8]. Аддитивное смешение цвета происходит, если поверхность, отражающая свет, равномерно окрашена компонентами с различным цветовым тоном. Субтрактивное смешение в отраженном свете проявляется при прохождении света к наблюдателю последовательно через несколько окрашенных слоев на поверхности. При идеально тонком отражающем слое вклад субтрактивного смешения бесконечно мал, однако из-за неоднородностей реальных поверхностей, прозрачности и неравномерности их окрашивания этот вклад в той или иной степени всегда присутствует. Поэтому практически незначимые отклонения в сторону завышения содержаний кобальта в области больших концентраций (табл. 3.1) могут быть объяснены появлением небольших отклонений от закона аддитивности аналитического сигнала в этой области. Заметим, что экспериментальную проверку аддитивности сигналов при определении компонентов в смеси авторы не проводили, а только исходили из допущения об аддитивности складываемых сигналов на исследуемом линейном участке диапазона концентраций. Способы проверки выявления отклонений от аддитивности с использованием хемометрических алгоритмов подробно рассмотрены авторами [16, 17].

В ходе исследования были установлены допустимые соотношения окрашенных компонентов смеси, которые могут быть отдельно определены с помощью предложенного алгоритма. Для $Fe : Co$ они находятся в диапазоне $1 : 5 - 4 : 1$, при этом, случайная погрешность определения меньше в том случае, если $Co(II)$ присутствует в избытке. Согласно табл. 3.1, погрешности определения элементов зависят от содержания каждого из них, и они, естественно, тем больше, чем меньше это содержание.

Хочется отметить, что, по мнению авторов настоящей монографии, фактор разделения аналитического сигнала (γ), в отличие от описанного выше [2–5], можно оценивать статистически, используя общую погрешность раздельного определения, характеризуемую суммарным относительным стандартным отклонением. Согласно правилам сложения случайных погрешностей [12], суммарная погрешность аналитического сигнала s_{ry} складывается из погрешностей сигналов, оцененных отдельно для каждого из компонентов при построении индивидуальных градуировок (s_{rx1} и s_{rx2}), и вычисляется по формуле:

$$s_{ry} = \sqrt{s_{rx1}^2 + s_{rx2}^2} . \quad (3.3)$$

По-видимому, в роли статистического критерия разделения, γ , может выступать значение s_{ry} , не превышающее 0.33, выше которого определение каждого из компонентов, а следовательно, и их разделение перестает быть количественным [13, 18]:

$$\gamma = \frac{0.33}{\sqrt{s_{rx1}^2 + s_{rx2}^2}} \geq 1 . \quad (3.4)$$

На практике для оценки минимального аналитического сигнала, соответствующего полному разделению компонентов, необходимо сначала из большого массива данных построить концентрационные зависимости s_r в диапазоне концентраций градуировочного графика для каждого из разделяемых элементов (рис. 3.2). Затем на основании этих зависимостей найти минимальные разделяемые концентрации C_{Me1} и C_{Me2} , соответствующие $s_{ry} = 0.33$.

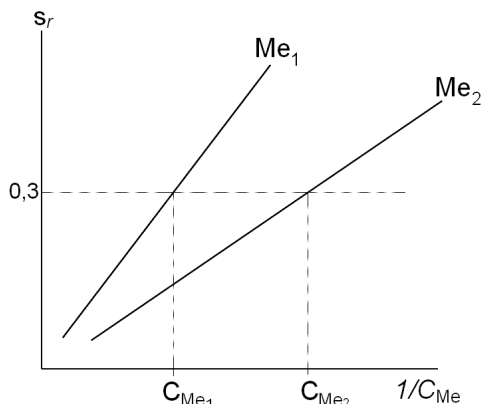


Рис. 3.2. Возможная схема оценки минимальных концентраций разделяемых компонентов с использованием статистического критерия разделения

Раздельное определение Fe(III) и Co(II) в модельных растворах методом СДО. Те же цветные тест-шкалы на ППУ, которые изучались цветометрически, использовались для исследования методом СДО. Обычно в качестве аналитического сигнала в СДО, как отмечалось во Введении, используют функцию Гуревича-Кубелки-Мунка $F = (1 - R)^2/2R$, зависящую от коэффициента диффузного отражения R , изменяющуюся, как правило, линейно с возрастанием концентрации аналита. Однако в нашем случае зависимости $F - C_{\text{Fe, Co}}$, в отличие от линейных зависимостей $R - C_{\text{Fe, Co}}$, оказались нелинейными, поэтому последние и были взяты для дальнейших расчетов. Нелинейность функции F , по-видимому, связана с неоднородностью поверхности, прозрачностью (конечной толщиной) измеряемых образцов ППУ и вкладом зеркальной составляющей в суммарную величину коэффициента диффузного отражения.

На рис. 3.3 приведены спектры диффузного отражения таблеток ППУ, содержащих смесь тиоцианатных комплексов исследуемых элементов. Минимумам R в спектре соответствуют длины волн $\lambda = 470$ нм для Fe(III) и $\lambda = 618$ нм для Co(II), которые и были выбраны в качестве аналитических.

Таким образом, для системы Fe(III) – Co(II) разность в положении максимумов в спектрах составила $\Delta\lambda = 148$ нм, и это должно было бы обеспечить удовлетворительные результаты раздельного определения элементов методом СДО. Действительно, возможность такого определения подтверждается значением фактора разделения, полученного с помощью цветометрии.

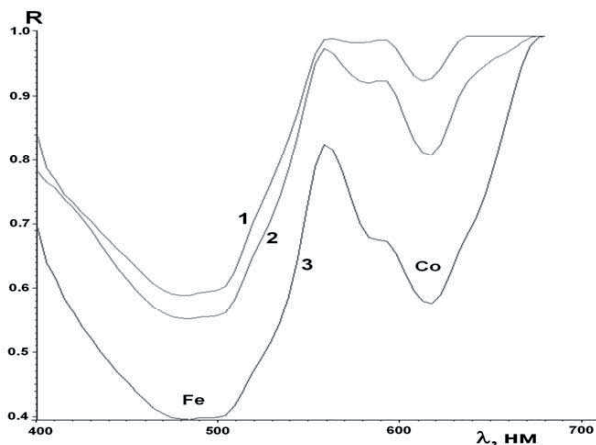


Рис. 3.3. Спектры диффузного отражения таблеток ППУ со смесью сорбированных тиоцианатных комплексов Fe(III) и Co(II). Концентрации элементов, мг/л: 1 – 0.08 и 0.40; 2 – 0.13 и 0.65; 3 – 0.21 и 1.05 для Fe(III) и Co(II), соответственно.

Однако, как видно из табл. 3.1, в которой приведены найденные концентрации Fe(III) и Co(II) методом СДО из уравнений градуировочных зависимостей в модельных растворах, некоторые значения относительного стандартного отклонения превышают 30–50%. Это означает лишь одно, что соответствующие им значения концентраций находятся ниже предела определения или обнаружения [13]. Кроме того, как видно из данных той же таблицы, результаты для кобальта, полученные с помощью СДО, существенно завышены. Поэтому можно заключить, что, несмотря на большую разницу в длинах волн, и естественное предположение, что раздельное определение

Fe(III) и Co(II) в их смеси на ППУ методом СДО не должно вызывать проблем, этот метод оказался малопригодным.

Раздельное определение Fe(III) и Co(II) в природной воде. Проверку правильности раздельного определения Fe(III) и Co(II) проводили по схеме "введено-найдено", вводя добавки исследуемых элементов в пробы природной воды. Результаты анализа указанной смеси при помощи методов *RGB*-цветометрии, СДО и независимым рентгенофлуоресцентным (РФА) методом с предварительным сорбционным концентрированием приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2.

Оценка правильности раздельного определения Fe(III) и Co(II) в природных водах ($P = 0.95$; $n = 5$)

Определяемый компонент	$C_{\text{введ}}$, мг/л	$C_{\text{найд}} (RGB)$, мг/л	s_r	$C_{\text{найд}} (CDO)$, мг/л	s_r	$C_{\text{найд}} (РФА)$, мг/л	s_r	Примечание
Fe(III)	0.08	0.08 ± 0.01	0.08	0.08 ± 0.02	0.22	0.085 ± 0.005	0.06	Скважина "Института монокристаллов"
Co(II)	0.40	0.44 ± 0.05	0.06	0.89 ± 0.10	0.10	0.40 ± 0.05	0.12	
Fe(III)	0.10	0.11 ± 0.01	0.13	0.10 ± 0.02	0.18	0.103 ± 0.005	0.05	Артезианская вода ("Роганская", 721 м)
Co(II)	0.50	0.52 ± 0.03	0.06	1.26 ± 0.07	0.06	0.50 ± 0.06	0.13	

Из таблицы видно, что все значения концентраций железа и кобальта, найденные с помощью *RGB*-цветометрии и метода РФА, практически совпадают и не отличаются от введенных, что подтверждает правильность результатов их определения. Видно также, что метод СДО, согласно табл. 3.1 и табл. 3.2, в случае определения Co(II) дает завышенные результаты, которые, к тому же, характеризуются значительно бóльшими погрешностями, чем метод цветометрии.

Таким образом, на примере Fe(III) и Co(II) впервые разработан способ раздельного определения окрашенных компонентов в их смеси с использованием метода *RGB*-цветометрии, выгодно отличающийся от способа СДО доступностью аппаратуры, простотой и экспрессностью. Показано, что при раздельном определении Fe(III) и Co(II) в их смеси на ППУ метод цифровой *RGB*-цветометрии отличается более точными и правильными результатами, чем метод СДО. Цветометрический анализ проводится с помощью заранее построенных градуировочных графиков, как это часто делается в аналитической практике. Большим преимуществом такого *RGB*-определения, значительно упрощающим анализ, является отказ от использования спектрофотометра с интегрирующей сферой и последующей обработки спектров, необходимых в случае СДО.

3.2. Раздельное RGB-цветометрическое определение смеси красителей с близкими цветовыми тонами

Описанный выше подход, использованный для раздельного *RGB*-цветометрического определения Fe(III) и Co(II) в смеси их тиоцианатных комплексов применили для исследования модельной смеси красителей с близким цветовым тоном: индигокармина (ИК) и малахитового зеленого (МЗ), нанесенных в виде спиртовых растворов на бумагу. Напомним, что установленное в [2] минимальное значение фактора цветометрического

разделения, выраженное в градусах, которое необходимо для удовлетворительного разделения компонентов, должно превышать 25° . Нами показано, что для системы ИК–МЗ $\alpha = 0.8$, а $\beta = 15.5^\circ$, что соответствует разностям в положении максимумов их СДО около 10 нм. Столь малое различие делает разделение с помощью СДО практически невозможным.

Для выяснения условий раздельного цветометрического определения красителей, как и в случае железа и кобальта, были построены концентрационные зависимости для ИК и МЗ в координатах $R-G$ (рис. 3.4). Эти зависимости описываются уравнениями $\Delta G^{-1} = 1.03 \cdot 10^{-6} C_{\text{ИК}}$, $\Delta R^{-1} = 4.39 \cdot 10^{-6} C_{\text{ИК}}$ ($r = 0.99$) и $\Delta G^{-1} = 7.29 \cdot 10^{-6} C_{\text{МЗ}}$, $\Delta R^{-1} = 5.32 \cdot 10^{-6} C_{\text{МЗ}}$ ($r = 0.99$) для ИК и МЗ, соответственно.

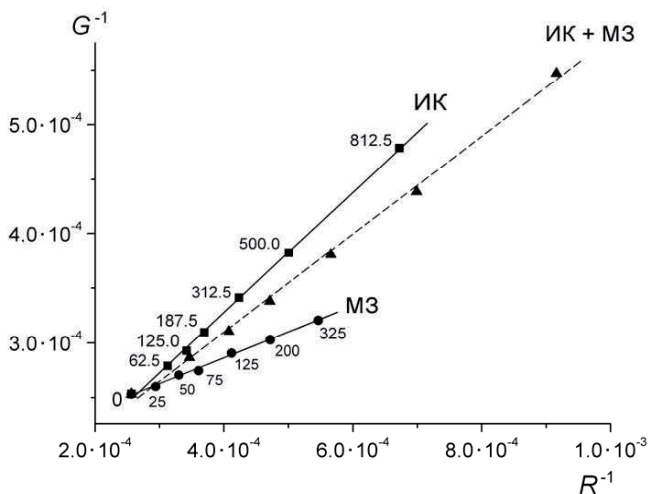


Рис. 3.4. Цветовая диаграмма $R^{-1} - G^{-1}$ с концентрационными зависимостями для ИК и МЗ и их смеси (числа показывают содержание красителей в мг).

Сравнение результатов раздельного определения ИК и МЗ методами СДО и RGB -колориметрии по схеме "введено-найдено" приведено в табл. 3.2.

Таблица 3.3.

Оценка правильности раздельного определения красителей при их совместном присутствии в природных водах ($P = 0.95$; $n = 5$)

Определяемый компонент	Введено, мкг	Найдено (<i>RGB</i>), мкг	s_r	Найдено (СДО), мкг
ИК	13.5	13.6 ± 0.6	0.04	не опред.
МЗ	5.4	5.1 ± 0.3	0.05	
ИК	171	164 ± 7	0.04	
МЗ	66.8	65.3 ± 1.7	0.02	

Из табл. 3.3 видно, что, в отличие от *RGB*-колориметрии, применение СДО для раздельного определения смеси красителей с близкими тонами совершенно невозможно.

Из полученных с применением стационарного спектрофотометра СФ-2000 с приставкой и портативного цифрового *RGB*-колориметра-рефлектометра результатов исследования следует, что точность раздельного определения окрашенных компонентов в их смеси в случае более громоздкого и трудоемкого метода СДО всегда ниже, чем в случае *RGB*-цветометрии. Это связано с тем, что при использовании СДО расчет цветовых координат проводится путем многостадийных вычислений, в отличие от прямого измерения координат с помощью цифровой колориметрии. Следует отметить, что справедливость этого важного с точки зрения аналитической химии вывода не зависит от выбранной аналитической системы.

Литература

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд. 4-е, пер. и доп. Л.: Химия, 1976. 376 с.
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. No. 5. P. 357–372.
3. Morozko S.A. Ivanov V.M. Test Methods in Analytical Chemistry: Separate Colorimetric Determination of Copper and Zinc // J. Anal. Chem. 1997. V. 52. No. 8. P. 777–783.
4. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V., Grineva O.V. Adsorption Preconcentration of Cobalt and Palladium and Their Separate Determination in the Adsorbent Phase by Chromaticity Measurements and Diffuse Reflection Spectroscopy // J. Anal. Chem. 1999. V. 54. No. 3. P. 233–236.
5. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Separate determination of nickel, zinc, and cobalt 4-(2-thiazolylazo)resorcinates in a sorbent phase using chromaticity measurements // J. Anal. Chem. 2000. V. 55. No. 9. P. 899–903.
6. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб: Питер, 2009. 224 с.
7. Кириллов Е.А. Цветоведение: Учеб. пособие для вузов. М.: Легпромбытиздат, 1987. 128 с.
8. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 593 с. / Judd D., Wyszecki G. Color in business, science, and industry. New York: Wiley, 1975. pp. 553.
9. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.

10. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
11. Сніжко Д.В. Рефлектометр для біомедичних досліджень // Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб. 2009. Т. 156. С. 263–267.
12. Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
13. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once Again About Determination and Detection Limits // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. No. 3. P. 223–228.
14. Shishkin Yu.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Pyatkova L.N. Use of a Scanner and Digital Image-Processing Software for the Quantification of Adsorbed Substances // J. Anal. Chem. 2004. V. 59. No. 2. P. 102–106.
15. Аpyari V.V., Dmitrienko S.G. Using a Digital Camera and Computer Data Processing for the Determination of Organic Substances with Diazotized Polyurethane Foams // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. No. 6. P. 530–537.
16. Вершинин В.И., Власова И.В., Цюпко Т.Г. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 4. С. 226–234.
17. Vlasova I.V., Vershinin V.I., Tsytko T.G. Methodology of the Spectrophotometric Analysis of Mixtures of Organic Substances: Nonadditivity of Light Absorption // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. No. 1. P. 22–30.
18. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: "Институт монокристаллов", 2005. 305 с.

Глава 4

Выбор носителей для тест-систем

В связи с применением в аналитической химии твердофазных реагентов и с появлением в середине 80-х годов прошлого века компактных приборов, позволяющих измерять поглощение, отражение, люминесценцию твердых материалов, резко возрос интерес к тестовым методам анализа. Особым спросом стали пользоваться те тест-методы, которые, благодаря развитию вариантов визуального или инструментального экспресс-анализа, могут применяться для экологического мониторинга, в частности, для анализа природной воды. Чтобы реализовать главное преимущество тест-методов – возможность оперативного проведения анализа в полевых условиях – важно правильно подобрать носитель, на котором будет протекать аналитическая реакция. Сочетание подходящего носителя с внедренным в него тем или иным способом аналитическим реагентом приводит к формированию твердофазного реагента, который, в терминах тест-анализа, представляет собой тест-средство. Набор таких тест-средств, вернее, их концентрационная композиция, как рассматривалось в Разделах 1, 2, лежит в основе построения стандартной колориметрической шкалы сравнения (тест-шкалы). Общие сведения о твердых носителях, перспективных для их использования в тест-анализе, содержатся в обзорных работах [1–13]. Кроме того, в этих работах отмечается возможность использования твердофазных реагентов и для концентрирования / отделения аналитов, что позволяет повысить чувствительность и селективность анализа. В цветометрии, которая, как уже говорилось, обладает широкими возможностями и многими достоинствами, в качестве носителя обычно используют неокрашенные или слабоокрашенные твердые сорбенты, но иногда используют прозрачные материалы [14, 15]. В частности, авторы цитируемых работ для указанной цели брали коммерческую фото пленку, которая после специальной обработки становилась прозрачной. Благодаря этому появлялась возможность наблюдать аналитический эффект не только визуально, но и

производить измерения с помощью обычного оборудования для абсорбционной спектрофотометрии.

Во Введении подчеркивалось, что в химических тест-методах обычно используются аналитические реагенты, которые применяются и в "мокрой химии". Поэтому основная задача разработки новых тест-средств, как правило, сводится к поиску лучшего материала-носителя для нанесения на него соответствующих аналитических реагентов. В большинстве случаев проведение химической реакции на твердом носителе связано с процессами сорбции этим носителем компонентов или продуктов реакции. Поэтому наиболее часто предъявляемым требованием к носителям при создании тест-средств является наличие пористой структуры. Но, вместе тем, поверхность не должна быть слишком грубой, чтобы наблюдению /измерению цветового стимула не мешало слишком большое хаотичное рассеивание света.

4.1. Твердые носители: их аналитическое применение в анализе для концентрирования примесей и разделения компонентов (обзор)

Одними из самых опасных для человека и окружающей среды примесями являются тяжелые металлы, поэтому крайне важно располагать тест-методами, пригодными для экспресс-определения упомянутых примесей в указанных объектах. В этой связи предпринятый авторами настоящей монографии литературный поиск по твердым носителям был посвящен определению, концентрированию или разделению с их помощью именно тяжелых металлов. Ниже кратко рассмотрены описанные в литературе различные инструментальные или визуальные аналитические методики с использованием твердых носителей, перспективных для разработки тест-средств.

Силикагели (кремнеземы и кремнийсодержащие носители). Применению силикагелей в анализе посвящены работы [16–77]. При этом силикагель, в частности, может быть использован для предварительного сорбционного концентрирования никеля и кобальта на силикагеле с нанесенными на него 4-(2-пиридилазо)-резорцином и Каприкватом (хлорид октилтриметиламмония) [16]. Авторы [17, 18] проводили твердофазную экстракцию с Waters Sep-Pak-C-18 в картриджах (определение железа, кобальта, меди, цинка и марганца), на пластинах для тонкослойной хроматографии (органические красители) [19]. Для быстрого концентрирования радионуклидов из раствора и непосредственного измерения из α -, β - или γ -активности в фазе сорбента предложены новые наноструктурированные сорбенты на основе силикагеля, покрытого самообразующимся монослоем экстрагента и сцинтиллятора [20]. С помощью сорбентов на основе силикагеля с впечатанной поверхностью [21] произведено отделение никеля от меди, кобальта, цинка и палладия. Встречается описание применения сорбентов (для меди, цинка, кадмия, никеля, свинца, кобальта, железа, золота, серебра, платины, родия, иридия, рутения, осмия, германия, ртути) на основе силикагеля с поверхностями, химически модифицированными различными реагентами [22–34], и сорбентов для платины, палладия, золота, серебра, кадмия, ртути, кобальта, иридия, родия, никеля, цинка, свинца, меди на основе силикагеля с привитыми группами [35–49].

Среди кремнеземов для сорбции палладия, кобальта, иридия, родия, никеля, цинка и меди заслуживают внимания силохром S-120, модифицированный 4-(2-тиазолилазо)резорцином, пиридилазонафтолом, а также сульфокатионит на основе этого силохрома [50–52]. В частности, с помощью силохрома S-120, модифицированного 4-(2-тиазолилазо)резорцином, разработан [53] цветометрический метод раздельного определения никеля и цинка.

Наряду с модифицированными силикагелями большое число работ посвящено применению кремнеземов с модифицированными поверхностями.

Предложен [54, 55] новый эффективный сорбент, представляющий собой мезопористый кремнезем, модифицированный салицилальдегидом или производными тиомочевины, для выделения и концентрирования следовых количеств урана или ртути. Для визуального определения кадмия предложено [56] строить цветовую шкалу сравнения на пластинах кремнезема для тонкослойной хроматографии "Сорбфил", модифицированного 1-[(6-бром-2-бензтиазолил)азо]-нафтолом-2. В работах [57, 58] описано определения палладия, платины, осмия и рутения с помощью кремнезема, модифицированного производными тиомочевины. Изучены сорбенты, поверхность которых модифицирована дитизоном, и разработана цветовая шкала для визуальных тестов для определения серебра, ртути и свинца [59–69]. Исследована сорбция палладия, кобальта, меди, никеля, ртути, свинца, марганца, цинка, железа, РЗЭ, платины и золота с помощью кремнезёмов других модификаций, а также аморфных их видов, в частности, опоков – прочных пористых кремнистых осадочных горных пород, состоящих, в основном, из микрозернистого водного аморфного кремнезема.

В качестве твердофазного сорбента нашли удачное применение в тест-анализе ксерогели. Ксерогель – это специальная форма геля (силикагеля), из которого удалена жидкая среда. Ксерогель, сохраняя свой скелет, становится сверхлегким и имеет большую пористость с размерами пор 1–1.5 нм. Предложены [70] тест-методы определения алюминия и хрома с использованием индикаторных трубок наполненных кремниевым ксерогелем, который был модифицирован хромазуолом S. Для разработки тест-методик исследовались также [71–74] ксерогели, содержащие разные органические реагенты для сорбции меди, серебра, цинка, кадмия, свинца, молибдена, железа, кобальта, никеля, марганца, алюминия.

В работах [75, 76] описаны простые и быстрые методики определения урана или меди с использованием твердофазной экстракции с помощью мембранного диска из октадецил-диоксида кремния, модифицированного оксидом три-*n*-октилфосфином или 11-гидроксинафтацен-5,12-хиноном.

Разработана простая и селективная методика определения висмута с применением октадецилкремнезёмных картриджей, модифицированных суанех301 [77].

Природные и синтетические полимерные сорбенты применялись в работах [78–151]. Хелатные полимерные сорбенты находят широкое применение для селективного концентрирования металлов из водных растворов. В частности, при определении меди, кобальта, никеля в водных растворах сложного состава использовали сорбенты на основе полистирол-азо-салициловой кислоты [78–82]. Для определения следов рутения, золота, ванадия, титана предложен [83] новый хелатирующий сорбент на основе поли(эпокси-меламин). В работах [84–88] описано концентрирование кадмия, меди, кобальта, никеля, цинка железа или платиновых металлов с помощью полимерного хелатного сорбента на основе полистирола или хелатных смол Amberlite XAD-7, NK 8310, Полиоргс-4. Хлорметилированные полимерные гранулы, модифицированные п-трет-бутилкаликс[4]арен-1,2-краун-4, использовали для разделения и предварительного концентрирования меди, кадмия, кобальта, никеля, цинка [89]; авторами [90] для концентрирования предложены новые сорбенты Полиоргс VII, Полиоргс XXIV и DETATA-сорбент. Ультрамалые количества взвешенных и растворенных форм серебра, кадмия, висмута, свинца, таллия концентрировали из природных водс помощью диэтилентриаминтетра-ацетатного ДЭТАТА-сорбента [91].

Описано применение сорбентов на основе полистирола при определении кадмия, меди, кобальта, кадмия, никеля, платиновых металлов [92–94]. С помощью созданных [95] полимерных реагентов, образующих окрашенные полимерные комплексные соединения с палладием, разработана методика селективного сорбционного его извлечения из природных и технологических объектов с одновременным визуальным, колориметрическим и рефлектометрическим его определением. Для этого была синтезирована серия полидентантных иррегулярных 1(5)-гетарилформазанил-замещенных целлюлозы и полистирола в виде индикаторных бумаг, волокнистых и

порошкообразных материалов. Твердофазная экстракция с Chromosorb 102 предложена для определения свинца в почве [96].

Ряд работ посвящен применению пенополиуретана (ППУ). Так, в [97] описана тест-система на его основе для определения таллия с риванолом. С помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии и спектрофотометрии после концентрирования на ППУ железа, кобальта, ртути, урана предложено определять эти элементы в виде различных комплексных соединений [98–102].

Ионообменные материалы, в частности, сорбенты Amberlite XAD-2010, Амберлит IRC-718, анионообменная смола AG1*8 (BioRad), Chelex 100, комплексообразующая смола Муромак-А применялись в работах [103–106]. Сорбционно-цветометрическое исследование системы Fe – 1,10-фенантролин осуществлено авторами [107]; полученные результаты положены в основу тест-определения железа в водах с помощью катионообменников различной природы. Предварительное концентрирование золота, рутения, родия, палладия, иридия, платины с использованием сильно основного анионообменника AG1-X8 описано в [108]. Предложены [109, 110] тест-методики быстрого полуколичественного определения хрома, кобальта, цинка, меди, никеля, железа, тория, палладия, ртути, серебра, урана с использованием сорбции их окрашенных комплексов на ионообменниках из волокнистого материала. Иониты Sulfopropyl Sephadex, Ambersorb-563, Chromosorb-102, Metalfix-Chelamin, синтетические катиониты (КБ-4, КУ-2, амбер-лайт, сульфуголь), Diaion HP-2MG, сорбент ХАД-АВА, ряд макросетчатых и макропористых ионитов с длинноцепочными сшивающими агентами, Amberlite-38, а также упомянутый Amberlite XAD-2, но теперь уже в сочетании с пирокатехином, тироном или ди-(2-этилгексил)тиофосфорной кислотой использованы в [111–122].

Для концентрирования примесей часто применяют полимерные мембраны, которые могут быть микропористыми или жидкоэмульсионными [123–131]. Среди микропористых можно отметить полиамидные и поливинилхлоридные мембраны, через которые специальным образом

фильтруют сорбированные окрашенные комплексы исследуемых элементов. С помощью мембран концентрируют / определяют медь, свинец [123, 124], платину, палладий, золото, серебро, ртуть [125, 126, 131], кобальт, никель, железо [127, 128, 130]. Авторами [129] для определения кальция в водах предложена оптическая тестовая полоска из полиэфирной мембраны с активным слоем, содержащим ионселективный ионофор; такая мембрана обратимо взаимодействует с кальцием, изменяя свой цвет из синего в красный.

Одним из перспективных сорбентов является хитозан (продукт деацетилирования природного полимера – хитина), применяемый в качестве осадителя или соосадителя для концентрирования из воды рутения, индия, ванадия, стронция, родия, кадмия) [132–135, 137]. Синтезирован новый комплексообразующий сорбент в виде хитозановой смолы, дериватизированной с 3,4-дигидроксibenзойной кислотой [136]. Сорбент применен для выделения и концентрирования следовых количеств висмута, урана и берилия из водных проб.

При определении ультраследовых количеств кобальта в качестве сорбента использовали политетрафторэтилен [138]; при определении рутения сначала его связывали в комплекс с о-фенантролином, а затем сорбировали в тефлоновой капиллярной трубке [139]. Встречаются работы с применением полиэтилентерефалатного волокна с привитой метакриловой кислотой (определение цинка, кадмия, кобальта, никеля) [140], полиметилметакрила, модифицированного избирательным лигандом (медь, цинк и кобальт в водах) [141]. Разработана методика определения кобальта, железа, никеля, меди в воде [142], основанная на связывании их в комплексы с 8-гидроксихинолином в присутствии водорастворимого полимера поли(N-изопропилакриламида). Изучена возможность применения синтетического гидроксиапатита для сорбции кадмия из водных сред [143]. Показано [144], что некоторые фитосорбенты (опилки различных пород деревьев, рисовая шелуха) могут количественно извлекать из растворов кобальт, никель, медь. Для определения платины исследованы [145] новые полимерные сорбенты с привитыми

группами диэтилентриамина, аниониты, синтезированные алкилированием хвойных пород древесины промышленной эпоксидной смолой ЭД-20 в присутствии органического основания триэтиламина в качестве катализатора [146]. Кобальт, никель, медь, палладий связывали в комплексы с 2-тиофенальдегид-3-тиосемикарбазоном, а затем выделяли твердофазной микроэкстракцией на полимерном волокне [147]. Мелкодисперсные волокнистые "наполненные" сорбенты ПОЛИОРГС 4-н, Полиоргс-17-н и Полиоргс-33-н, наряду с ранее упомянутым сорбентом Полиоргс-4, использовали для концентрирования золота, палладия, платины, родия [148]. Авторами [149] предложено пять тест-систем для визуального обнаружения в растворе суммы тяжелых металлов (кадмий, кобальт, медь, цинк, никель, свинец) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином, который внедрен в желатиновую пленку, пенополиуретан, метилкремниевую кислоту. В работе [150] изучались аналитические параметры сорбции меди, свинца, цинка, бериллия, скандия и иттрия полимерными хелатообразующими сорбентами с орто-, орто'-диоксиазо функциональными аналитическими группами. Авторы [151] показали, что контрастные цветовые переходы окраски диметилпиримидинилформазапов при комплексообразовании с ионами кобальта пригодны для его визуального тест-определения.

Широкое распространение получило применение целлюлозы (бумаги) [152–173]. Разработаны новые индикаторные бум. полоски и диски с привитыми полидентатными хромогенными реагентами для визуального детектирования серебра, кадмия, кобальта, меди, железа, ртути, никеля, свинца, палладия и цинка в воде [152]. В работе [153] производили предварительное концентрирование никеля, кадмия, меди, кобальта, свинца в виде их аммонийпирролидиндитиокарбонатных комплексов на мембранном фильтре из нитрата целлюлозы. Авторы [154] для определения никеля иммобилизировали диметилглиоксим на фильтровальной бумаге. Для определения палладия разработаны [155] тест-средства в виде полос из реагентной индикаторной бумаги (РИБ) на основе целлюлозы, содержащей 1-

фенил-5-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)формазилил-группировки различных форм. Авторами [156] рассмотрены основные способы концентрирования элементов на тонкослойных фильтрах: сорбция на фильтрах с нековалентно иммобилизованными реагентами, форм с привитыми группами; основу фильтров составляют целлюлоза, синтетические полимеры линейного и разветвленного строения, синтетические волокна, обращенно-фазовые силикагели, пенополиуретаны и др.

В работе [157] проведено тестирование пресных водоемов, водопроводной воды и вытяжки грунтов с помощью индикаторных полос с цветовыми шкалами, а также с помощью карманного устройства для концентрирования и портативного рефлектометра ЭКОТЕСТ. Разработаны тест-методики с использованием бумаги для определения меди, марганца, кобальта, железа, цинка, кадмия, ртути, серебра по катализируемой ими соответствующих индикаторных реакций [158, 159]. В тест-системах [160–162] для определения ионов меди, ртути, серебра, кобальта, висмута использованы осадки диэтилдитиокарбамината свинца, гексацианоферрата меди, дитизонатов меди, цинка, кобальта и сульфида цинка, закрепленные в порах фильтровальной бумаги и способные обмениваться на определяемые ионы с образованием интенсивно окрашенных соединений, а для определения кобальта, хрома, меди и никеля использовали колонку с фосфатом целлюлозы. Авторами [163] создан набор из 50 РИБ-Тестов; с их помощью разработаны тест-методики оперативного определения неорганических и органических веществ в поверхностных и технологических водах. Авторы [164] для выделения тяжелых металлов из образцов питьевой воды применили пластинки ТСХ или хроматографическую бумагу в виде узкой зоны. Отработана [165] методика приготовления и применения индикаторных бумажных тест-полос, импрегнированных ализариновым красным S; в качестве аналитического сигнала использовано время исчезновения интенсивной розовой окраски. Предложен [166] селективный тест-метод определения палладия, основанный на цветной реакции комплексообразования элемента с 4-(2-пиридилазо)-

резорцином в кислой среде, протекающей на целлюлозных фильтрах. Разработаны [167] тест-методики с использованием бумажного носителя для определения микроколичеств родия и рутения по индикаторным каталитическим реакциям окисления азокрасителей (метилового красного и сульфарсазена) периодатом натрия, сопровождающихся изменением окраски. Предложена [168] индикаторная бумага для тестового определения алюминия на основе хроматографической целлюлозной бумаги, модифицированной хромазуолом С. В работе [169] найдены условия количественного извлечения с помощью целлюлозных фильтров кобальта, меди, железа, никеля, свинца, ванадия и цинка из растворов в виде их пирролидиндитиокарбаминатов.

Авторами [170] разработаны тест-полосы для одновременного определения суммы тяжелых металлов, железа, меди, цинка, общей щелочности, жесткости, хлоридов, сульфатов, нитратов, нитритов, фторидов и составные тест-полосы для определения меди, железа, кобальта. Определение основано на концентрационной зависимости длины окрашенных зон индикаторных бумаг, заклеенных в полимерную пленку и контактирующих одним концом с анализируемой жидкостью. Этими же авторами предложены двухслойные для одновременного определения ртути, меди, железа, цинка, кадмия, фторидов, хлоридов – по диаметру окрашенных зон после пропитывания пластин анализируемой жидкостью через отверстие в пленке, которой заклеены индикаторные бумаги. Такие тест-пластины представляют собой квадраты индикаторных бумаг, не соприкасающиеся между собой и заклеенные тремя слоями прозрачной полимерной пленки. В работе [171] показана возможность использования триоксифлуоронов, иммобилизованных на целлюлозных матрицах в качестве реагентов для экспрессного определения титана и германия. Описано [172] предварительное концентрирование разных форм хрома с использованием нового полимерного хелатного сорбента полистирол-метилбенз-триазола.

Наряду с целлюлозой нашли применение волоknистые и наполненные сорбенты [173–187]. В работах [173, 174, 178] изучены сорбционные и

кинетические закономерности выделения и концентрирования цветных и тяжелых металлов из природных вод (в том числе, с высоким солевым фоном) на волокнистых сорбентах с карбоксильными и гидразиновыми группами, а также с помощью разновидностей нового азотсодержащего волокнистого сорбента, полученного его модифицированием полиэтиленполиамином или тиосемикарбазидом (ГЛИПАН-А, ГЛИПАН-1, ГЛИПАН-2). Исследованы различные системы реагент-волокнистый сорбент, наполненный анионообменником, для определения молибдена твердофазной спектроскопией [175]. В работе [176] изучены свойства нового волокнистого сорбента БУСОФИТ, это волокно исследовано в катионной и анионной форме. Так, БУСОФИТ-катионит можно использовать для группового концентрирования меди, железа, никеля, кобальта, кадмия, марганца, свинца, хрома, а БУСОФИТ-анионит рекомендуется применять для селективного выделения молибдена, вольфрама, ванадия. Авторами [177, 182] изучена сорбция свинца и палладия на твердой фазе волокнистого материала, наполненного катионитом КУ-2 или анионитом АВ-17 перед определением свинца визуальным методом с применением цветовой шкалы или с помощью спектроскопии диффузного отражения. Волокнистый комплексообразующий сорбент Тиопан-13 можно использовать [179] для концентрирования золота, платины и палладия из природных вод и растворов, полученных после химического разложения проб горных пород. Авторами [180] предложены тест-методы полуколичественного определения ионов кобальта, никеля, цинка, меди, железа и разных форм хрома с использованием волокнистых материалов, наполненных тонкодисперсными катионо- или анионообменниками, или тканей с ионообменными группами. указанные тест-методы просты в выполнении, используют широко известные реакции, не требуют приборов, дешевы. В работе [181] приведены результаты исследования сравнения методов концентрирования ионов тяжелых металлов, наиболее часто применяемых в анализе водных объектов; показана высокая эффективность сорбционного метода с применением волокнистого хелатообразующего сорбента ФИБАН Х-1 для группового концентрирования

свинца, кадмия, меди, цинка, никеля и марганца. В работе [183] рассмотрена возможность применения в химических тест-методах анализа тканевых матриц из вискозного и хлопкового волокна с адсорбционно закрепленными органическими реагентами; для иммобилизации использованы триарилметановые, тиазиновые, эродиновые, акридиновые, азо- и диазосоединения. Авторами [184] разработаны методики сорбционно-спектроскопического определения тория и урана в виде их комплексов, сорбированных на твердой фазе ПАНВ-АН-31 или на волокнистом материале, наполненном катионообменником КУ-2. В работе [185] изучены сорбционные свойства волокнистых "наполненных" сорбентов ПОЛИОРГС 33-н и 34-н, содержащих амидоксимные группы; эти сорбенты обладают высокой емкостью по отношению к меди, никелю, кобальту, марганцу, свинцу, урану. Авторами [186, 187] рассмотрены варианты избирательного концентрирования и извлечения определяемых ионов тяжелых металлов на "наполненных" волокнистых сорбентах с иммобилизованными формазановыми функционально-аналитическими группировками, в частности, выбраны условия индивидуального концентрирования родия и группового концентрирования палладия, платины и золота сорбентом ПОЛИОРГС 17-н.

Всем известны сорбционные свойства активированных углей (углеродных сорбентов, графита) [188–201]. Предложена [188] методика концентрирования следовых количеств платиновых металлов из разбавленных растворов с помощью зернистых или волоконных углеродистых материалов. Авторы [189, 192, 194–196, 199, 200] в разных работах проводили сорбцию следовых количеств кобальта, урана, молибдена, меди, марганца, кадмия, свинца, никеля, хрома, форм селена, платины, палладия, золота, родия из воды и растворов как непосредственно на активированном угле, так и в заполненной углем микроколонке. Для потенциометрического определения кобальта в водах предложен [190] новый сенсор в виде пастового углеродного электрода, модифицированного цикламом. В работе [191] на примере меди показано, что использование капролактама в качестве модификатора позволяет на основе

промышленного активного угля марки АГ-ОВ-1 получить новый, более активный, сорбент АГ-ОВ-1-кл. Описано [193] предварительное концентрирование / разделение кобальта, никеля, свинца и меди на активном угле, модифицированном 4-пропил-2-тиоурацилом. Исследована [197] сорбция активными и окисленными углями хлоридных комплексов металлов платиновой группы (рутения, родия, палладия, иридия и платины) в широком диапазоне их исходных концентраций. Авторами [198] для концентрирования металлов платиновой группы и золота использована их сорбция на углеродных материалах (активированном угле и спектрально чистом графите). Найдены [201] оптимальные условия количественного сорбционного концентрирования платины, палладия и золота на активированном угле из растворов, облученных УФ.

Работы, посвященные сорбции на оксидах металлов и гидроксидах [202–209], встречаются реже. Авторы [202–204] для сорбции тяжелых металлов из воды использовали оксид алюминия, причем, в [202] добавляли анионное ПАВ, молекулы которого на поверхности оксида алюминия образуют "адмицеллы", усиливающие сорбцию. В работе [205] предложен метод одновременного определения 13 элементов (Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb) в концентрированных водно-солевых растворах, основанный на быстром концентрировании примесей с помощью их соосаждения на смеси гидроокисей иттрия, галлия, магния. Авторами [206, 207] разработаны селективные и простые методики концентрирования и определения следовых количеств кобальта или палладия с использованием оксида алюминия, покрытого 2-нитрозо-1-нафтолом или додецилсульфатом натрия. Предложены [208, 209] методики предварительного концентрирования из природных вод следов тяжелых металлов (Cu, Co, Ni, Cd, Pb и Zn) на колонке с диоксидом титана. Авторами [210] для сорбции кадмия из водных растворов был использован приготовленный ими порошок титаната бария-стронция, модифицированный дитизином.

Еще реже для сорбции применяется нафталин [211–217]. Описано [211] концентрирование / определение следовых количеств кобальта при помощи нанесенных на нафталин 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновой кислоты и хлорида тетрадецилдиметилбензиламмония, палладия в виде его комплекса с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом в колонке, заполненной нафталином [212] или с помощью нафталина, модифицированного 1,5-дифенилкарбазоном [213]. В работе [214] предложено определение следов рутения в виде тройного комплекса (трис(1,10-фенантролин) Ru(2+)-тетрафенилборат) на микрокристаллическом нафталине, модифицированном тетрафенилборатом аммония. Авторами [215–217] для предварительного концентрирования кобальта, никеля, палладия, меди, рутения, молибдена предложено сорбировать их на микрокристаллическом нафталине в виде изоамилксантатных, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтоловых или 2-аминоциклопентен-1-дитиокарбоксилатных комплексов.

Свою нишу среди твердых сорбентов занимают цеолиты [218–222]. В работе [218] для определения в растворах цинка, палладия, платины, серебра был использован цеолит марки ЦВМ-53, модифицированный сульфидом цинка. Авторами [219–222] изучена сорбция меди, железа, кобальта, никеля, цинка, кадмия, палладия на естественных или модифицированных природных цеолитах: клиноптилолите, закарпатском мордените.

4.2. Тест-средства для визуального анализа жидкостей

Прежде всего, для создания тест-средств необходимо найти подходящий твердый носитель. Для этого авторами настоящей монографии испытывались следующие носители:

- бумага (фильтровальная, синяя и белая лента, офисная бумага);
- силиггель С60 для хроматографии;
- оксид алюминия (α - и γ -формы);

- цеолит (СаА 5Å);
- ксерогель;
- оксид магния;
- ткани (хлопчатобумажная, флизелин);
- ППУ;
- полимерные пленки из водорастворимых полимеров (крахмал, поливинилпирроллидон, пищевой желатин);
- полимерные пленки (тефлон, полиэтилентерефталат (PET), полипропилен);
- блистерные ячейки из PET.

Экспериментальным путем установлено, что в качестве носителей для создания тест-средств наиболее подходящими на практике являются пенополиуретаны и бумажные носители (в частности, бумага, модифицированная реагентами, необходимыми для проведения индикаторных реакций). Если же необходимо производить капельный экспресс-анализ, то его лучше всего осуществлять на твердых подложках, например часовых стеклах или в блистерах из полиэтилентерефталата (PET) или оргстекла.

Как следует из книги [223], для экспрессного анализа жидкостей разными исследователями был предложен довольно широкий ассортимент тест-средств, созданных на основе различных твердых носителей. К таким тест-средствам относятся:

- *бумажные полоски*; присутствие или концентрацию аналита определяют по интенсивности окраски или длине реакционной зоны; часто, для предотвращения окисления реагентов кислородом воздуха или от загрязнений индикаторные бумаги заклеивают в полимерную пленку, а перед анализом срезают верхний и нижний края полосок;
- *индикаторные трубки*; присутствие или концентрацию аналита определяют по длине окрашенной или неокрашенной зоны твердого носителя с иммобилизованным реагентом, помещенным в стеклянную трубку; для этого конец трубки опускают в анализируемый раствор;

- *индикаторные порошки* представляют собой смесь сухих сыпучих материалов, на которых иммобилизованы реагенты; присутствие или концентрацию аналита определяют по интенсивности или по изменению окраски самого индикаторного порошка или анализируемой жидкости при внесении в нее индикаторного порошка;
- *таблетки* представляют собой смесь реагентов в виде таблеток или горошин; как носители для реагентов могут выступать, в частности, сахара, силикагель, ППУ; присутствие или концентрацию аналита определяют по интенсивности окраски анализируемого раствора после помещения в него таблетки или по окраске таблетки при нанесении на нее раствора;
- *ампулы*; в тонкостенную стеклянную ампулу помещают химические реактивы и запаивают; тест-анализ проводят путем сравнения со шкалой окраски, возникающей в реакционном контейнере с пробой в присутствии содержимого ампулы; существуют также вакуумированные самозаполняющиеся ампулы для экспресс-анализа;
- *карандаши для тестирования (фломастеры)* представляют собой волокнистые стержни, пропитанные реагентами, или спрессованную смесь реагентов со связующим веществом; при обнаружении аналита происходит окрашивание штрихов, нанесенных карандашом на смоченную анализируемым раствором поверхность;
- *пробирки для полумикроанализа* – это миниатюрные пробирки, содержащие готовую смесь реагентов, высушенных непосредственно в этих пробирках; наличие аналита фиксируют при появлении окраски раствора после его прибавления к сухой смеси реагентов.

Как уже отмечалось, тяжелые металлы являются одними из самых опасных для человека и окружающей среды примесями. Особо опасны радиоактивные изотопы металлов платиновой группы, в частности, Pd-103, Pd-107, Rh-101, Rh-106, которые вносят ощутимый вклад в общий радиоактивный фон и попадают в окружающую среду по разным причинам: утечка радиоактивных веществ (реакторы атомных электростанций, подводных лодок,

кораблей, ядерные отходы в местах их захоронения), ядерные взрывы, катастрофы (Чернобыль, Фукусима) [224, 225]. Кроме указанных элементов, опасность представляет изотоп Со-60, который может накапливаться в оболочках и конструкционных элементах ядерных реакторов, изготовленных из нержавеющей стали. Радиоактивные изотопы и продукты их распада могут попадать с продуктами питания, водой и воздухом в организм человека [226]. Поэтому, естественно, не вызывает сомнений необходимость экспрессного мониторинга объектов окружающей среды по отношению к упомянутым примесям¹⁰. Заметим, что для безопасной разработки соответствующих экспресс-тестов исследователи, конечно же, используют стабильные изотопы интересующих их элементов.

В литературном обзоре (раздел 4.1) встречалась работа [170], в которой ее авторами предложены тест-средства на основе бумаги, заклеенной в пленку, работающие по принципу радиальной и антирадиальной хроматографии.

Похожее тест-средство – с использованием двух слоев бумаг, пропитанных реагентами и запечатанных в полимерную пленку – было разработано авторами [227] для визуального и колориметрического определения кобальта в воде. Такой "сэндвич" в первом слое содержит индикатор (краситель) и регулятор кислотности, а во втором – окислитель. С одной из сторон в пленке сделано небольшое отверстие через которое вводится анализируемый раствор¹¹. Там же отмечено, что для определения палладия наиболее удобными в использовании оказались таблетки ППУ, а для цветометрического и визуального тест-определения родия (в капельном варианте) из всех опробованных тест-средств лучше всего подходят, подобно пробиркам для полумикроанализа, блистерные ячейки из PET. При этом выяснилось, что для визуального тест-определения наиболее удачными являются блистерные ячейки с полукруглым дном, правильная форма и

¹⁰ Выбор для исследований кобальта, палладия и родия связан с конкретными задачами, поставленными перед авторами Украинским научно-техническим центром (УНТЦ) при поддержке иностранных компаний.

¹¹ Подробнее об этом и других тест-средствах для кобальта, а также для палладия и родия см. в Разделе 5.

достаточная толщина поглощающего слоя которых обеспечивают хорошую воспроизводимость и чувствительность аналитического сигнала. Готовили указанное тест-средство путем внесения в ячейки растворов реагентов и последующего высушивания, затем ячейки герметизировали, заклеивая клейкой лентой (скотчем).

Из материала, изложенного в данной главе, видно, что основную долю всех используемых в анализе твердых носителей занимают силикагели (кремнеземы, кремнийсодержащие носители) и полимерные сорбенты (синтетические и природные); второе место занимают целлюлоза (бумага), волокнистые сорбенты, активные угли (углеродные сорбенты, графит); третье место занимают гидроксиды и оксиды металлов, цеолиты и нафталин. При этом, по частоте упоминания в литературе указанных носителей для извлечения из растворов тяжелых металлов можно построить следующий ряд (в сторону убывания этой частоты): активированный уголь > графит > силикагели (кремнеземы) > полимерные сорбенты > целлюлоза (бумага) > волокнистые сорбенты > оксиды и гидроксиды металлов > нафталин > цеолиты. Для большей наглядности на рис. 4.1 этот же ряд представлен в виде диаграммы.

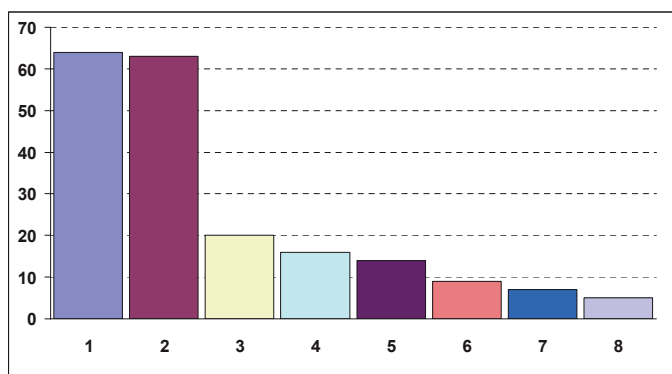


Рис. 4.1. Число цитирований для различных носителей: 1 – силикагели (кремнеземы); 2 – полимерные сорбенты; 3 – целлюлоза (бумага); 4 – волокнистые сорбенты; 5 – активированные угли, углерод, графит; 6 – гидроксиды и оксиды металлов; 7 – нафталин; 8 – цеолиты.

На основе опыта авторов настоящей монографии и с учетом приведенных литературных данных можно сделать вывод, что, наиболее удобными для создания тест-средств являются полимерные (в частности, ППУ) и целлюлозные (бумажные) носители. Силикагели же, несмотря на такое же частое, как полимеры, применение, менее удобны для их практического использования.

Литература

1. Qu Y.B. Recent developments in the determination of precious metals: A review // *Analyst*. 1996. V. 121, No. 2, P. 139–161.
2. Analytical methods for the determination of ruthenium: The state of the art // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2002. V. 32. No. 3. С. 181–226.
3. Радугина О.Г., Казакова Т.А. Наполненные сорбенты в экологическом анализе // *Вестн. Моск. ун-та. Серия "Естеств. науки"*. 2006. № 2. Вып. Химия и хим. экология. С. 78–82.
4. Третьяков А.В. Тонкослойные индикаторные матрицы в химических тест-методах анализа / *Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"*. Москва, Химия, 12–15 апр. 2006. С. 49.
5. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 7. С. 679–695.
6. Баранова Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Осипов А.А. Концентрирование и разделение ионов переходных металлов на карбоксиэтиламинополистироле // *II Всерос. конф. по аналитической химии с международным участием (к юбилею акад. Ю. А. Золотова) "Аналитика России 2007"*. Краснодар, 7–12 окт. 2007 г. С. 186.

7. Иванов Е. О химических методах анализа воды // *Аква-Маг*. 2007. № 1. С. 52–54.
8. Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование микроэлементов в анализе вод и почв / *Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98"* с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 436.
9. Островская В.М. О максимальной погрешности визуального тестирования воды реagentными индикаторными средствами // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 11. С. 1126–1133.
10. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // *Успехи химии*. 2000. Т. 69 № 3. С. 203–217.
11. Островская В.М. Набор реagentных индикаторных тестов для определения микрокомпонентов в водных средах / *Тез. докл. 12-я Международная конференция по производству и применению химических реактивов и реagentов "Реактив-99": Химические реактивы, реagentы и процессы малотоннажной химии*. Уфа, 7–9 сент. 1999. С. 178–180.
12. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Сорбция ионных ассоциатов на пенополиуретанах и ее применение в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 10. С. 1036–1042.
13. Моросанова Е.И. Тест-системы для определения ионов металлов, анионов и органических соединений в агрохимическом контроле / *Каталог рефератов и статей*. 2003. Т. 2. Воронеж. Международный Форум "Аналитика и аналитики", Воронеж, 2–6 июня 2003. С. 487.
14. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветowych шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа // *Методы и объекты химического анализа*. 2011. Т. 6. № 4. С. 188–197.

15. Loginova L.P., Konovalova O.Yu. Test films for test-determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel // *Talanta*. 2008. V. 77. No 2. P. 915–923.
16. Sato K., Goto T. Determination of nickel(II) and cobalt(II) in an aqueous solution using 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol/Capriquat-loaded silica gel // *Bunseki Kagaku* (Яп.) (N J. Jap. Soc. Anal. Chem.). 1998. T. 47, No. 10. P. 735–738.
17. Hu Q., Yang G., Huang Z., Yin J., Dong X. Determination of iron, cobalt, copper, zinc and manganese in water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography // *Fenxi huaxue* (Кит.) (N Chin. J. Anal. Chem.). 2004. V. 32. No. 5. P. 633–636.
18. Yang B., Li B.-Y., Fu J., Yang G.-Y., Yin J.-Y. Спектрофотометрическое определение кобальта в биологических пробах с применением микроволнового разложения и твердофазной экстракции // *Guangpu shiyanshi* (Кит.) (N Chin. J. Spectrosc. Lab.). 2004. V. 21. No. 3. P. 473–475.
19. Третьяков А.В., Амелин В.Г. Пластины ТСХ в качестве матриц для создания тест-систем / Тез. докл. 7 Конференциб "Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004", Новосибирск, 11–16 окт. 2004. Т. 2. С. 161.
20. Addleman R. S., Egorov O.B., Hara M.J., Busche B., Zemanian T.S., Fryxell G. Preconcentration and assay of radionuclides with self assembled monolayers on mesoporous supports // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 263. No. 1. P. 59–64.
21. Jiang N., Chang X., Zheng H., He Q., Hu Z. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 577. No 2. P. 225–231.
22. Lessi P., Dias Filho N.L., Moreira J.C., Campos J.T.S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole // *Anal. Chim. Acta*. 1996. V. 327. No. 2. P. 183–190.
23. Losev V., Bakhvalova I., Volkova G., Mazniak N., Trofimchuk A. Sorbtion of noble metals with silicagels, chemically modified by thiourea derivatives and its using in analytical chemistry // *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997*. T. 1. P. 26.

24. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №. 7. С. 692–693.
25. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Качин С.В., Мазняк Н.В. Сорбционное извлечение платины, палладия и родия химически модифицированными кремнеземами из солянокислых и нитритных растворов / Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина, "Аналитика России", Москва, 27 сент. – 1 окт. 2004. С. 313.
26. Кудрина Ю.В. Сорбция платиновых металлов силикагелями, химически модифицированными серу- и серуфосфорсодержащими лигандами, и ее использование в аналитической химии / Автореф. дисс.... канд. хим. наук. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2005. 21 с.
27. Запорожець О.А., Петруньок Н.І., Сухан В.В., Тилтін А.К. Сорбційно-спектрофотометричне визначення кобальту(II) та цинку(II) 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом, іммобілізованим на силікагелі // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 9–10. С. 50–55.
28. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами, для выделения, концентрирования и определения палладия // Тез. докл. VI конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока- 2000", Новосибирск, 21–24 нояб. 2000. С. 190.
29. Gokturk G., Delzende M., Volkan M. Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel // Spectrochim. Acta. B. 2000. V. 55. No. 7. P. 1063–1071.
30. Спосіб тестового визначення кобальту у воді : Пат. 27835 Україна, МПК G 01 N 30/48 / Сухан В.В., Наджафова О.Ю., Запорожець О.А.; Київ. ун-т. № 94012869; заявл. 21.01.1994; опубл. 16.10.2000.

31. Blanco R.M., Villanueva M.T., Uria J.E.S., Sanz-Medel A. Field sampling, preconcentration and determination of mercury species in river waters // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 419. No. 2. P. 137–144.
32. Bagheri H., Gholami A., Najafi A. Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 424. No. 2. P. 233–242.
33. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / *Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю. А. Золотова, "Разделение и концентрирование в аналитической химии"*, Краснодар, 6–11 окт. 2002. P. 194.
34. Zaporozhets O., Petruniok N., Sukhan V. New solid-phase reagents on the base of loaded silica gel for some heavy metal ions recovery and determination / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997.* V. 1. P. 26.
35. D'yachenko N.A., Karenikova E.A., Trophimchuk A.K., Sukhan V.V. The analytical possibilities of sorbents based on silica gel and polyurethane foams containing N-propyl-N''-(1-(2-thiobenzothiazole)-2,2'',2''''-trichloroethyl) urea and 4-adamantyl-2-(2''-oxynaphthylazo-1'')-thiazol groups / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997.* V. 1. P. 54.
36. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // *Укр. хим. журн.* 2004. V. 70. No. 1–2. P. 34–37.
37. Venkatesan K.A., Sukumaran V., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R. Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 260. No. 3. P. 443–450.
38. Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных и сточных

- водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 314.
39. Dyachenko N.A., Trofimchuk A.K., Karetnikova E.A., Sukhan V.V. Concentration and determination of cobalt in waters using a silica absorbent with grafted triphenylphosphonium groups / Book of Abstr. 1st Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Odessa, 11–15 Sept. 2001. P. 68–69.
40. Зайцева Г.Н., Стрелко В.В. Определение бериллия в водах с помощью силикагеля, химически модифицированного аминфосфоновой кислотой // Завод. лаб. 2001. Т. 67. № 8. С. 8–11.
41. Dyachenko N.A., Trofimchuk A.K., Karetnikova E.A., Sukhan V.V. Concentration and determination of cobalt in waters using a silica absorbent with grafted triphenylphosphonium groups / Book of Abstr. 1st Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Odessa, 11–15 Sept. 2001. P. 68–69.
42. Wu X., Liu P., Pu Q., Su Z. FAAS determination of platinum using an on-line separation and preconcentration system with a polymelamine dendrimer immobilized silica gel // Anal. Lett. 2003. V. 36. No. 10. P. 2229–2241.
43. Zaporozhets O.A., Ischenko N.V., Suchova K.O., Mescheryakova V.V. ETAAS, spectroscopic and test determination of heavy metals in natural objects after their preconcentration by adsorption // Book of Abstr. International Conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis ACCA-05" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005. P. 292.
44. Сухан В.В., Запорожец О.А., Верба В.В., Очерedyкo Т.А. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальное тест-определение урана с использованием модифицированного силикагеля // Тез. докл. 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23–28 сент. 2007. Т. 1. С. 450.
45. Запорожец О.А., Петрунеко Н.И., Иванько Л.С. Имобилизованные серосодержащие азосоединения и краун-эфирy – эффективные реагенты для

- экспресс контроля токсичности природных и сточных вод / Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 251–252.
46. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 3. С. 263–267.
47. Sato K., Monden M., Goto T. Preconcentration of trace cadmium from water samples using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol/capriquat loaded silica gel // Bunseki Kagaku (Яп.) (N J. Jap. Soc. Anal. Chem.). 1999. V. 48. № 2. P. 261–264.
48. Safavi A., Iranpoor N., Saghir N., Momeni S. Glycerol-silica gel: A new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt(II) ion // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 569. No. 1–2. С. 139–144.
49. Ngeontae W., Aeungmaitrepirom W., Tuntulani T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) // Talanta. 2007. V. 71. No. 3. С. 1075–1082.
50. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Иммунизация 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнеземах // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 631–637.
51. Kuznetsova O.V., Ivanov V.M. Separation and simultaneous determination of cobalt and palladium using the method of colorimetry // Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15-21, 1997. V. 2. P. 104.
52. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Качин С.В. Сорбция комплексов иридия(3+) и родия(III) с 2,2"-дипиридилем кремнеземами и ее использование в люминесцентном анализе // Вестн. Краснояр. гос. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2004. № 2. С. 100–104.

53. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Раздельное определение 4-(2-тиазолилазо)резорцинатов никеля, цинка и кобальта в фазе сорбента методом цветометрии // Журн. аналит. химии. 2000. V. 55. № 9. С. 998–1003.
54. Jamali M., Assadi Y., Shemirani F., Hosseini Milani M., Kozani R., Masteri-Farahani M., Salavati-Niasari M. Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 579. No. 1. С. 68–73.
55. Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Сорбционно-атомно-флуоресцентное определение ртути в природных водах с использованием кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевинны // Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 312.
56. Стоян Т.А., Беклемишев М.К., Долманова И.Ф. Тест-определение кадмия в водах сорбционно-каталитическим методом // Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 82.
57. Дьяченко Н.А., Сухан В.В., Трофимчук А.К., Каретникова Е.А. Модифицированный N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2"-трихлорэтил]мочевинной кремнезем – эффективный аналитический реагент на палладий и платину // Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 137.
58. Бахтина М.П. Сорбция осмия и рутения кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевинны, и ее аналитическое применение / Дисс.... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 158 с.
59. Zaporozhets O., Petrunicock N., Sukhan V. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate // Talanta. 1999. V. 50. No. 4. P. 865–873.

60. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Сухан В.В. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с помощью кремнеземного сорбента с привитыми N-пропил-N'-пропил-N"-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2",2""-трихлорэтил]мочевинными группами // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 2. С. 159–161.
61. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Сухан В.В. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитрозо-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфосфониевыми группами и его последующее определение в фазе сорбента // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 11. С. 1202–1205.
62. Смык Н.И., Запорожец О.А., Смык С.Ю. Имобилизованные на кремнеземе дитизон, 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол и 4-(2-пиридилазо)-2-нафтол для анализа почвенных вытяжек / Тез. докл. 5 Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003" с международным участием, Санкт-Петербург, 6–10 окт. 2003. С. 346.
63. Abou-El-Sherbini Kh. S., Hassanien Mohamed M. Synthesis of controlled-pore silica glass functionalized with quercetin and its application for the separation and preconcentration of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) // *Separ. Sci. and Technol.* 2004. V. 39, No. 5. P. 1177–1201.
64. Стайков А.И., Чеботарев А.Н., Исса Е.В. Атомно-эмиссионное определение металлов в маломинерализованных водах с предварительным сорбционным концентрированием // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 3–4. С. 43–47.
65. Алыков Н.Н. Сорбция редкоземельных элементов сорбентом СВ-1 с целью их последующего определения / Тез. докл. итог. науч. конф. Астрах. гос. пед. ун-та (АГПУ), Астрахань, 29 апр. 1997. *Анатомия и физиол. человека и животных. Физ.-хим. и мат. методы в анал. химии. Химия*, 1997. С. 28.
66. Алыков Н.М., Реснянская А.С. Концентрирование и последующее определение тяжелых токсичных металлов / *Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием*, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 174–175.

67. Seijo Echevarria M., Del Toro Deniz R., Martinez Saez S., Rosell Juan F. Concentration of Pb(II) by adsorption and its atomic absorption spectrometric determination // *Ecletica Quim.* 1997. Т. 22. С. 199–203.
68. Лосев В.Н., Аленикова Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркапто-группами для сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов в природных и техногенных водах // *Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000.* С. 315.
69. Запорожець О.А., Кеда Т.Є., Потьомкіна Ю.В., Левченко К.П., Притика І.В. Взаємодія платинових металів та аурому(I,III) з іммобілізованим на кремнеземі дитизином // *Вопр. химии и хим. технол.* 2006. № 6. С. 13–17.
70. Козлов М.А., Козлова М.Г., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Тест-методы определения алюминия и хрома(6+) в водных растворах с использованием хелатообразующих реагентов // *Всерос. конф. "Хим. анализ веществ и матер."*, Москва, 16–21 апр. 2000. С. 349.
71. Великородный А.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Органические реагенты, включенные в ксерогели на основе кремния, для сорбционного концентрирования и тест-определения ионов тяжелых металлов / *Орган. реагенты в анализе химии.* Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 87.
72. Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для анализа объектов окружающей среды / *Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000.* С. 119–121.
73. Козлова Л.М., Мызникова И.В., Моисейкина Н.А. Тест-определение алюминия(3+) в природных водах с сульфохромом, иммобилизованным на ксерогеле кремниевой кислоты / *Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа"*, Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 39.

74. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И. Тест-система для определения кобальта и никеля из одной пробы / Тез. докл. Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии", Москва, 11–15 марта 2002. Т. 1. С. 87–88.
75. Shamsipur Mojtaba, Ghiasvand Ali Reza, Yamini Yadollah. Solid-phase extraction of ultratrace uranium(VI) in natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. No. 21. P. 4892–4895.
76. Shamsipur Mojtaba, Avanes Armen, Rofouei Mohammad Kazem, Sharghi Hashem, Aghapour Ghasem. Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5,12-quinone and flame atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2001. V. 54. No. 5. P. 863–869.
77. Yamini Yadollah, Chalooosi Marzieh, Ebrahimzadeh Homeira. Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples // *Talanta.* 2002. V. 56. No. 4. P. 797–803.
78. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Игнатов Д.Е., Розовский Ю.Г. Физико-химические условия сорбции Cu, Co, Ni полимерными хелатными сорбентами на основе полистирол-азо-салициловой кислоты / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 359.
79. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Игнатов Д.Е., Розовский Ю.Г. Предварительное групповое концентрирование меди, кобальта и никеля полимерным хелатным сорбентом в анализе природных вод // *Завод. лаб.* 1999. Т. 65. № 3. С. 10–14.
80. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Сепчаков В.Г., Карпушина Г.И., Игнатов Д.Е., Розовский Ю.Г. Определение ионов тяжелых металлов в природных, питьевых, промышленных сточных водах после

- концентрирования полимерными хелатными сорбентами / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 333–334.
81. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Игнатов Д.Е., Розовский Ю.Г. Определение Cu, Co, Ni в природных водах после концентрирования полистирол-(азо-1)-2-окси-3-карбокисбензол-5-сульфокислотой / Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 245.
82. Басаргин Н.Н., Кичигин О.В., Розовский Ю.Г. Определение Cu(2+), Co(2+) и Ni(2+) в почве и иле после предварительного концентрирования полимерными хелатными сорбентами // Завод. лаб. 2006. Т. 72. № 4. С. 19–21.
83. Chang X., Gong B., Su Z., Yang D., Luo X. ICP-OES determination of traces of Ru, Au, V and Ti preconcentrated and separated by a new poly(epoxy-melamine) chelating resin from solutions // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V. 360. No. 6. P. 736–739.
84. Басаргин Н.Н., Кутырев И.М., Чеботникова Ю.А., Астахова М.Н., Голосницкая В.А., Розовский Ю.Г. Концентрирование кадмия, меди, кобальта полимерными хелатными сорбентами при анализе объектов окружающей среды / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 261.
85. Черняк М.Ю., Буйко Е.В., Сафина Р.Г., Щеглова Н.В., Харитоновна Л.Г. Сорбционно-электрохимическое извлечение платиновых металлов из высокомедистых продуктов / Проблемы теоретической и экспериментальной химии : Тез. докл. VIII Всероссийской студенческой научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика И.Я.Постовского (1898–1980), Екаткринбург, 18–20 марта 1998. С. 90.
86. Tewari P.K., Singh A.K. Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), CO(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)

- and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000. V. 367. No. 6. P. 562–567.
87. Li Z.-Q., Shen H.-J. Определение следов золота, серебра, платины, палладия в геологических образцах с помощью AAS после сепарирования и концентрирования предварительно для этих элементов хелатной смолой NK 8310 // *Yankuang ceshi* (Кит.). 2001. V. 20. No. 2. P. 91–96.
88. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 5. С. 454–458.
89. Seyhan S., Colak M., Merdivan M., Demirel N. Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 584. No. 2. P. 462–468.
90. Starshinova N., Sedykh E., Shcherbinina N., Myasoedova G., Trutneva L. Sorption preconcentration for simultaneous ICP-AES determination of trace metals in solutions / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997.* V. 1. P. 36.
91. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение следов элементов в природных водах с динамическим концентрированием в электротермических атомизаторах // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 9. С. 923–928.
92. Белкина Н.Л., Кутырев И.М., Астахова М.Н., Чернышева Г.М., Голосницкая В.А., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Сорбционное концентрирование элементов токсикантов полистирол-азо-2,3-диоксиафталином с целью их определения в природных и сточных водах // *Тез. докл. II Всеросс. конф. молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, СГУ, 2–4 сент. 1999.* С. 108.
93. Богачева Л.В., Ковалев И.А., Формановский А.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение платиновых

- металлов в растворах / Тез. докл. II Всерос. симпозиума "Проточный химический анализ", Москва, ИОНХ РАН, 1–3 дек. 1999. С. 48–49.
94. Салихов В.Д., Басаргин Н.Н., Королева Е.А., Розовский Ю.Г. Концентрирование и определение Co, Ni и Cd в природных и сточных водах / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 350–351.
95. Островская В.М., Липунов И.Н., Юшкова О.Г. Синтез и свойства полидентатных полимерных 1(5)-гетарилформазанил-замещенных реагентов на палладий / Тез. докл. XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17–19 апр. 2001. С. 172.
96. El Eci L., Arslan Z., Tyson J.F. Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. B. 2000. V. 55. No. 7. С. 1109–1116.
97. Целик Е.И., Егорова А.В., Бельтюкова С.В. Тест-система для определения галлия в водах // Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 435.
98. Дмитриенко С.Г., Алов Н.В., Осколок К.В. Рентгенофлуоресцентное определение металлов на пенополиуретановых сорбентах / Анализ объектов окружающей среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 292.
99. Moawed E.A. Preparation of novel ion exchange polyurethane foam and its application for separation and determination of palladium in environmental samples // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 580. No. 2. P. 263–270.
100. Agarwal S., Mathur S.P. Photometric determination of cobalt(II) by adsorption of its 1-allyl-3-(5-chloropyridyl)thiourea complex on polyurethane foam // Indian J. Chem. A. 2001. V. 40. No. 5. P. 544–545.

101. El-Shahat M.F., Moawed E.A., Farag A.B. Chemical enrichment and separation of uranyl ions in aqueous media using novel polyurethane foam chemically grafted with different basic dyestuff sorbents // *Talanta*. 2007. V. 71. No. 1. P. 236–241.
102. Nabivanets B., Sukhan V., Lysenko E., Gorlach V. Sorption photometric test-method of cobalt determination in natural waters / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997*. V. 2. P. 17.
103. Gundogdu A., Duran C., Senturk H.B., Elci L., Soylak M. Simultaneous preconcentration of trace metals in environmental samples using amberlite XAD-2010/8-hydroxyquinoline system // *Acta Chim. Sloven.* 2007. V. 54, No. 2. P. 308–316.
104. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. Investigation of the speciation of aluminium in drinking waters by sorption on a strong anionic-exchange resin AG1*8 // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 367. No. 1–3. P. 215–222.
105. Chang H., Sung Y., Huang S. Determination of ultra-trace amounts of cadmium, cobalt and nickel in sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry with on-line preconcentration / *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Orlando, Fla, March 7–12, 1999: PITTCON'99*. P. 1919.
106. Park C.-I., Cha K.-W. Spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt with 2-hydroxybenzaldehyde-5-nitro-pyridylhydrazone in presence of surfactant after separation with Amberlite IRC-718 resin // *Talanta*. 1998. V. 46. No. 6. P. 1515–1523.
107. Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. Тест-определение железа(2+) в экологическом мониторинге вод зон смешения река – море / *Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа"*, Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 15/1-15/2.
108. Smishowski P., Gomez D., Moraes M.C.B., Gine M.F., Menegario A.A. On-line pre-concentration flow system for the determination of gold, palladium and platinum by inductively coupled plasma spectrometry / *ICP Inf. Newslett.* 2002. V. 28. No. 1. P. 21.

109. Dedkova V.P., Shvoeva O.P. Express-tests for heavy metals determination using organic reagents and ion exchangers as solid carriers / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997. V. 2. P. 13.*
110. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Влияние маскирующих веществ на цветные реакции дитизона с ионами Pd(2+), Hg(2+) и Ag(2+) после сорбции из хлоридных комплексов на волокнистом наполненном анионообменнике АВ-17 // *Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 704–708.*
111. Torala M.I., Paipa C., Narvaez J., Richter P. Simultaneous determination of iron and ruthenium by preconcentration on sulfopropyl sephadex cation exchanger // *Microchem. J. 2002. V. 73. No. 3. P. 317–324.*
112. Tewari P.K., Singh A.K. Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) // *Talanta. 2000. V. 53. No. 4. P. 823–833.*
113. Kumar M., Rathore D.P.S., Singh A.K. Metal ion enrichment with Amberlite XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications // *Analyst. 2000. V. 125. No. 6. P. 1221–1226.*
114. Саракоглу С., Сойлак М., Элси Л. Предварительное концентрирование и разделение железа, кобальта, свинца, кадмия и хрома на сорбенте Ambersorb 563 перед определением пламенным атомно-абсорбционным методом // *Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 12. С. 1259–1263.*
115. Saracoglu S., Soylak M., Elci L. Preconcentration of Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II) and Pb(II) ions in some manganese salts with solid phase extraction method using chromosorb-102 resin // *Acta Chim. Sloven. 2003. V. 50. No. 4. P. 807–814.*
116. Iglesias M., Antico E., Salvado V. On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta. 2003. V. 59. No. 4. P. 651–657.*

117. Kenduzler E., Turker A.R. Preconcentration of cobalt using Amberlyst 36 as a solid-phase extractor and its determination in various environmental samples by flame atomic absorption spectrometry // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2006. V. 86. No. 11. P. 843–853.
118. Rovira M., Cortina J. L., Arnaldos J., Sastre A. M. Impregnated resins containing di-(2-ethylhexyl) thiophosphoric acid for the extraction of palladium(II). II. Selective palladium(II) recovery from hydrochloric acid solutions // *Solv. Extr. and Ion Exch.* 1999. V. 17. No. 2. P. 351–366.
119. Михайлов И.Н., Павлов В.И., Смирнова Л.Г., Сыроватская Г.В. Сорбция ионов кобальта(2+) синтетическими сорбентами / Тез. докл. XVII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 17–20 апр. 2007. С. 113–114.
120. Tuzen M., Soylak M. Column system using diaion HP-2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 504. No. 2. P. 325–334.
121. Cekic S.D., Filik H., Apak R. Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 505. No. 1. P. 15–24.
122. Качин С.В., Кононова О.Н., Калякина О.П., Лукьянов А.Н., Даниленко Н.В., Холмогоров А.Г. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов цветных металлов в сточных водах и промышленных растворах // Каталог рефератов и статей. Международный Форум "Аналитика и аналитики", Воронеж, 2–6 июня 2003. Т. 2. С. 334.
123. Motomizu S., Oshima M., Ohsaki T. Determination of heavy metals in waters by atomic absorption spectrophotometry coupled with membrane filtration/concentration // *Gaodeng xuehiao huaxun xuebao (Кит.)*. 1999. V. 20. P. 58.
124. Su Q., Zhang S., Li F., Wang M. Определение следовых количеств свинца в водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с

- предварительным концентрированием при помощи жидко-эмульсионной мембраны // Kuangwu yanshi (Кит.). 1999. V. 1. P. 97–99.
125. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Оптимизация условий сорбции платиновых металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерный носитель с последующим определением их в фазе сорбента / Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 260.
126. Kolev S.D., Sakai Y., Cattrall R.W., Paimin R., Potter I.D. Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 413. No. 1–2. P. 241–246.
127. Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Определение кобальта с 1-(2-пиридилазо)-нафтолом-2 методом твердофазной фотометрии с мембранной фильтрацией // Химия и технол. воды. 1998. Т. 20. № 4. С. 380–384.
128. Yokota F., Endo M., Abe S. Твердофазное предварительное концентрирование и трехпобудительная колориметрия следов кобальта(2+), никеля(2+) и железа(2+, 3+) при использовании Lab-хроматичной диаграммной системы // Bunseki kagaku (Яп.) (N J. Jap. Soc. Anal. Chem.) 1999. V. 48, No. 12. P. 1135–1140.
129. Capitan-Vallvey L.F., Fernandez Ramos M.D., Alvarez de Cienfuegos-G1alvez P. Optical test strip for calcium determination based on a neutral ionophore // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 451. No. 2. С. 231–241.
130. Gupta V.K., Singh A.K., Mehtab S., Gupta B. A cobalt(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N,N"-bis (salicylidene)-3,4-diaminotoluene // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 566, No. 1. P. 5–10.
131. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 280–285.

132. Minamisawa H., Kuroki H., Murashima K., Arai N., Okutani T. Coprecipitation behavior of some metals with chitosan and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao* (Кит.). 1999. V. 20. P. 38.
133. Minamisawa H., Kuroki H., Arai N., Okutani T. Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1999. V. 398. No. 2–3. P. 289–296.
134. Wu W., Qian S., Xiao M., Huang G., Chen H. Preconcentration of vanadium(V) on crosslinked chitosan and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Wuhan Univ. J. Natur. Sci.* 2002. V. 7. No. 2. P. 222–226.
135. Арбатский А.И., Востоков В.М., Трактина Е.И. Извлечение катионов тяжелых металлов из водных растворов природным сорбентом - хитозаном / Тез. докл. 6 Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006", Самара, 26–30 сент. 2006. С. 66.
136. Sabarudin A., Hakim L., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of chitosan resin functionalized with 3,4-dihydroxy benzoic acid moiety and its application to on-line collection/concentration of trace elements / *Abstr. International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005)*, Honolulu, Haw., Dec. 15–20, 2005. *ICP Inf. Newslett.* 2005. V. 31. No. 7. P. 645.
137. Minamisawa H., Iwanami H., Arai I., Okutani T. Adsorption behavior of cobalt(II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1999. V. 378. No. 1–3. P. 279–285.
138. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. Cobalt ultra-trace on-line preconcentration and determination using a PTFE turnings packed column and electrothermal atomic absorption spectrometry. Applications in natural waters and biological samples // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. No. 10. P. 1330–1334.
139. Arkin I., Chen J., Watanabe K. Определение следов рутения методом концентрирования и спектрофлуориметрии на линии с использованием

- тефлоновой капиллярной трубки. // Fenxi huaxue (Кит.) (Chin. J. Anal. Chem.). 2007. V. 35. No. 6. P. 873–876.
140. Bag H., Turker A.R., Coskun R., Sacak M., Yigitoglu M. Determination of zinc, cadmium, cobalt and nickel by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by poly(ethylene terephthalate) fibers grafted with methacrylic acid // Spectrochim. Acta. B. 2000. V. 55. No. 7. P. 1101–1108.
141. Татаева С.Д., Зейналов Р.З. Способ концентрирования и определения ионов $\text{Cu}(2+)$, $\text{Zn}(2+)$ и $\text{Co}(2+)$ в водах / Концентрирование в аналитической химии : Материалы Международной научной конференции, Астрахань, 26–29 нояб. 2001. С. 32.
142. Saitoh T., Ohyama T., Sakurai T., Kaise T., Takamura K., Suzuki Y., Matsubara C. Polymer-mediated extraction of 8-quinolinolato metal chelates for the determination of metal ions in water with graphite furnace atomic absorption spectrometry // Talanta. 1998. V. 46. No. 4. P. 541–550.
143. Rocha N.C.C., Rossi A., Campos R. Sorption of cadmium by hydroxyapatite / Abstr. 6th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Concepcion and Pucon, Dec. 3–9, 2000. ICP Inf. Newslett. 2001. V. 26. No. 10. P. 780–781.
144. Лосев В.Н., Крылова М.А., Величко Б.А. Концентрирование и выделение цветных металлов фитосорбентами // Разделение и концентрирование в аналитической химии : Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю.А.Золотова, Краснодар, 6–11 окт. 2002. С. 195.
145. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuz'min N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Determination of low levels of platinum group metals: new solutions // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 334, No. 1–2. P. 167–175.
146. Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е., Таирова Б.Т. Сорбционный метод концентрирования ионов платины(4+) анионитами на основе отходов деревообработки // Цв. мет. 2007. No. 5. С. 46–48.
147. Kaur V., Aulakh J.S., Malik A.K. A new approach for simultaneous determination of $\text{Co}(II)$, $\text{Ni}(II)$, $\text{Cu}(II)$ and $\text{Pd}(II)$ using 2-thiophenaldehyde-3-

- thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction-high performance liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 603. No. 1. P. 44–50.
148. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // *Аналитика России: Материалы 2 Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием (к юбилею академика Ю. А. Золотава)*, Краснодар, 7–12 окт. 2007. С. 227.
149. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Кармазина В.Э. Влияние материала носителя на предел обнаружения при визуальном тестировании // *Вісник Харк. нац. ун-ту. Серія Хімія.* 2007. № 770. Вып. №. 15(38). С.119–125.
150. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Симакова О.Е. Концентрирование и выделение следовых количеств тяжелых металлов хелатообразующими сорбентами производными полистирол-2-окси-1'-азо-1'-2'-оксибензола / *Тез. докл. 18 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, Москва, 23–28 сент. 2007. Т. 4. С. 79.
151. Кузнецова Е.Г., Половникова Е.С., Глазунова Е.А., Мельник Т.А., Первова И.Г. Формазансодержащие сорбенты для извлечения и определения ионов $\text{Co}(2+)$ / *Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"*, Москва, 12–15 апр. 2006. Т. 1. С. 31.
152. Ostrovskaya V.M. Test methods for determination of trace metals: using polydentate cellulose / *Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997.* Т. 1. С. 27.
153. Narin I., Soylak M. Enrichment and determination of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 493. No. 2. P. 205–212.

154. Gazda D.B., Fritz J.S., Porter M.D. Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 508. No. 1. P. 53–59.
155. Юшкова О.Г., Островская В.М., Липунов И.Н. Тест-определение палладия в растворах / Тез. докл. 7 Конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004", Новосибирск, 11–16 окт. 2004. Т. 1. С. 312.
156. Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Фильтры для концентрирования элементов из растворов // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 10. С. 1014–1032.
157. Островская В.М., Маньшев Д.А., Прокопенко О.А., Красный Д.В., Миньков А.В., Бару В.М. Тестирование водных объектов с помощью индикаторных полос с прокачным устройством и рефлектометром экотест / Тез. докл. 6 Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006", Самара, 26–30 сент. 2006. С. 230.
158. Починок Т.Б., Сынкova Т.В., Шеховцова Т.Н., Темердашев З.А. Каталитическое тест-определение меди на твердом носителе // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 2. С. 204–207.
159. Темердашев З.А., Починок Т.Б. Сорбционно-каталитическое тест-определение металлов // Тез. докл. 18 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23–28 сент. 2007. С. 229.
160. Амелин В.Г. Тест-метод с использованием индикаторных бумаг для определения тяжелых металлов в сточных и природных водах // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 6. С. 651–658.
161. Предварительное концентрирование ионов тяжелых металлов из водных растворов с помощью фосфата целлюлозы: применение в анализе воды // *Экспресс-инф. (справ.-инф. сб.)*. Геол. изуч. недр и водопольз. 1998. № 11. С. 29–30.
162. Амелин В.Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих малорастворимые комплексы металлов с

- диэтилдитиокарбаминатом // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1088–1093.
163. Островская В.М., Золотов Ю.А. Набор реагентных индикаторных тестов для определения микрокомпонентов в окружающей среде – версия 2000 / Анал. объектов окруж. среды : Тез. докл. 4-й Всерос. конф. "Экоаналитика-2000" с междунар. участием, Краснодар, 17–23 сент. 2000. С. 124.
164. Березкин В.Г., Марданов Р.Г., Марков А.Б., Лапин А.В. Концентрирование примесей некоторых тяжелых металлов из воды на хроматографической бумаге // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1399–1400.
165. Починок Т.Б., Чередник Е.А. Тест-определение ионов $\text{Co}(2+)$ по реакции окисления ализаринового красного S / Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа", Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 9/1.
166. Гордеева В.П., Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Цизин Г.И. Тест-определение палладий в технологических растворах / Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа", Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 17/1.
167. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Федорина Л.И. Экспресс-тесты для определения родия и рутения на основании каталитических реакций / Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа", Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 14/1.
168. Наджафова О.Ю., Лагодзинская С.В., Сухан В.В. Тестовое определение микроколичеств алюминия в питьевой и природных водах с помощью индикаторной бумаги / Тез. докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа", Москва, 28–30 нояб. 2001. С. 7/1–7/2
169. Гордеева В.П., Статкус М.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 834–841.

170. Амелин В.Г. Многокомпонентный анализ жидких сред тест-методом // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 12. С. 1296–1302.
171. Амелин В.Г., Абраменкова О.И. Тест-определение титана(4+) и германия(4+) в сточных и природных водах при их совместном присутствии // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 7. С. 768–773.
172. Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Розовский Ю.Г. Определение хрома (6+) и хрома(3+) в почвах, питьевых, природных и сточных водах после предварительного концентрирования сорбентом // Завод. лаб. 2008. Т. 74. № 6. С. 15–19.
173. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное определение тяжелых и цветных металлов в природных и сточных водах с использованием волокнистых сорбентов / Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998. С. 911–312.
174. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В., Коновалов Л.В. Сорбционное извлечение палладия(2+) азотсодержащим волокнистым сорбентом из серноокислых растворов // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 12. С. 1986–1990.
175. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Определение молибдена(6+) фенолфлуороном методом диффузного отражения на волокнистом материале, наполненном анионообменником // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1140.
176. Дрогобужская С.В., Васильева Т.Н., Басков В.С., Лысенко А.А. Сорбционные свойства угольного волокна бусофит // Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 240.
177. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Определение свинца 4-(2-пиридилазо)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца

- на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-17 // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 12. С. 1248–1251.
178. Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Бурмистрова Н.М. Особенности концентрирования платиновых металлов из растворов их хлоро- и сульфатоккомплексов азо- и азотсеросодержащими волокнистыми сорбентами / Разделение и концентрирование в аналитической химии : Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю.А.Золотова, Краснодар, 6–11 окт. 2002. С. 226–228.
179. Татьянкина Э.М. Атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в растворах после сорбционного концентрирования волокнистым комплексообразующим сорбентом тиопан-13 // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 5. С. 498–501.
180. Швоева О.П., Дедкова В.П., Гитлиц А.Г., Саввин С.Б. Тест-методы для полуколичественного определения тяжелых металлов // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 1. С. 89–93.
181. Орловская Л.А. Методы концентрирования тяжелых металлов при определении их содержания в природных водах // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2003. № 2. С. 42–44.
182. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения палладия в хлоридных растворах на твердой фазе волокнистого ионообменника // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 1. С. 85–90.
183. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 4. С. 430–435.
184. Дедкова В.Н., Швоева О.П., Саввин С.Б. Комплексообразование Th(4+) и U(6+) с арсеназо III на волокнистых наполненных ионообменниках / Тез. докл. 6 Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006", Самара, 26–30 сент. 2006. С. 131.
185. Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П. Волокнистые "наполненные" сорбенты с амидоксимными группами для концентрирования

- тяжелых металлов и радионуклидов / Тез. докл. 6 Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006", Самара, 26–30 сент. 2006. С. 150.
186. Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н. Сорбционное концентрирование и определение металлов полимерными хелатообразующими сорбентами // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. № 6. Ч. 3. С. 1221–1225.
187. Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б., Кубракова И.В., Никашина В.А. Сорбционное концентрирование платиновых металлов "наполненными" волокнистыми сорбентами полиоргс // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 6. С. 604–608.
188. Tarkovskaya I.A., Tikhonova L.P., Rosokha S.V., Korovin Yu.F., Komarov V.P., Kadochnikov V.A. Sorbtion concentration of platinum metals microamounts by carbon materials / Abstr. Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997. T. 1. P. 25.
189. Cerutti S., Moyano S., Gasquez J.A., Stripeikis J., Olsina R.A., Martinez L.D. On-line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination // Spectrochim. Acta. B. 2003. V. 58. No. 11. P. 2015–2021.
190. Pouretedal H.R., Keshavarz M.H. Cyclam modified carbon paste electrode as a potentiometric sensor for determination of cobalt(II) ions // Chem. Res. Chin. Univ. 2005. V. 21. No. 1. P. 28–31.
191. Юстратов В.П., Соловьева Ю.В. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов // Вестн. Кuzбас. гос. техн. ун-та. 2006. № 1. С. 114–115.
192. El-Sayed A.A., Hamed M.M., Hammad H.A., El-Reefy S. Collection/concentration of trace uranium for spectrophotometric detection using activated carbon and first-derivative spectrophotometry // Radiochim. Acta. 2007. V. 95. No. 1. P. 43–48.

193. Ghaedi M., Ahmadi F., Soylak M. Simultaneous preconcentration of copper, nickel, cobalt and lead ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determination // *Ann. Chim.* 2007. V. 97. No. 5–6. P. 277–285.
194. Okutani T., Noshiro K., Sakuragawa A. Determination of a trace amount of molybdenum(VI) by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after adsorption and elution as a molybdenum-pyrocatechol violet complex on activated carbon // *Anal. Sci.* 1998. V. 14. No. 3. P. 621–624.
195. Колпакова Н.А., Буйновский А.С., Агеева Л.Д., Ковыркина Т.В. Оценка механизма и кинетики сорбции платины, палладия, золота и родия активированным углем из хлоридных сред, обученных ультрафиолетом // *Электрохим. методы анал.* 1999. С. 114–115.
196. Narin I., Soylak M., El Eci L., Dogan M. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column // *Talanta.* 2000. V. 52. No. 6. P. 1041–1046.
197. Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Тихонова Л.П., Сварковская И.П. Особенности сорбции хлоридных комплексов платиновых металлов активными углями // *Укр. хим. журн.* 2002. Т. 68. № 5–6. С. 79–83.
198. Колпакова Н.А., Ковыркина Т.В., Агеева Л.Д., Буйновский А.С. Использование сорбционного концентрирования золота, платины, палладия и родия для определения их содержания методами РФА и ИВА / Тез. докл. XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17–19 апр. 2001. С. 155.
199. Колпакова Н.А., Агеева Л.Д., Смышляева Е.А., Буйновский А.С. Использование УФ облучения растворов для разделения и концентрирования благородных металлов / Разделение и концентрирование в аналитической химии : Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю.А.Золотова, Краснодар, 6–11 окт. 2002. С. 63–64.

200. Afkhami A., Madrakian T. Kinetic - spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon // *Talanta*. 2002. V. 58. No. 2. P. 311–317.
201. Агеева Л.Д. Сорбционное концентрирование платины, палладия и золота активированным углем с целью определения рентгенофлуоресцентным методом в минеральном сырье / Дисс.... канд. хим. наук. Северск: 2001. 143 с.
202. Hiraide M., Hori J. Enrichment of metal-APDC complexes on admicelle-coated alumina for water analysis // *Anal. Sci.* 1999. V. 15. No. 11. P. 1055–1058.
203. Ding Jian-hua Предварительное концентрирование на колонке из оксида алюминия, покрытой поверхностно-активным веществом и определение следовых количеств меди, железа и свинца в природных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии // *Foshan kexue jishu xueyuan xuebao. Ziran kexue ban* (Кит.) (N J. Foshan Univ. Natur. Sci. Ed.). 2002. V. 20. No. 2. P. 48–51.
204. Moldovan M., Gomez M.M., Palacios M.A. On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta* 2003. V. 478. No. 2. P. 209–217.
205. Kagaya S., Sagisaka T., Miwa S., Morioka K., Hasegawa K. Rapid coprecipitation technique with hybrid hydroxide system using ytterbium(III), gallium(III), and magnesium(II) for simultaneous concentration of 13 elements in concentrated salt solution prior to their inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2006. V. 79. No. 5. P. 717–724.
206. Haji Shabani A.M., Dadfarnia S., Dehghan K. On-line preconcentration and determination of cobalt by chelating microcolumns and flow injection atomic spectrometry // *Talanta*. 2003. V. 59. No. 4. P. 719–725.
207. Farhadi K., Teimouri G. Preconcentration of palladium in aqueous samples using a surfactant-coated alumina modified with thioridazine~xHCl and its

- determination by atomic absorption spectrometry // *Anal. Lett.* 2004. V. 37. No. 7. P. 1457–1468.
208. Vassileva E., Proinova I., Hadjiivanov K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase) // *Analyst.* 1996. V. 121. No. 5. P. 607–612.
209. Shi T., Liang P., Li J., Lu H. Разделение/концентрирование с применением нанометрового диоксида титана для определения Cd, Co и Zn атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой // *Guangpuxue yu guangpu fenxi (Кит.) (N Spectrosc. and Spectral Anal.)*. 2005. V. 25. No. 3. P. 444–446.
210. Zhang D., Su H., Gao H. Изучение адсорбционной способности порошка титаната бария-стронция, покрытого дитизином, для иона кадмия в воде // *Guangpuxue yu guangpu fenxi (Кит.) (N Spectrosc. and Spectral Anal. 2008.)*. V. 28. No. 3. P. 693–696.
211. Taher M.A., Puri B.K. Column preconcentration of cobalt with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid_-tetradecyldimethylbenzylammonium chloride supported on naphthalene using second-derivative spectrophotometry // *Analyst.* 1995. V. 120. No. 5. P. 1589–1592.
212. Pancras J.P., Puri B.K. Column preconcentration and trace determination of palladium // *Ann. Chim.* 1999. V. 89. No. 5–6. P. 427–434.
213. Gholivand M.B., Garrosi E., Khorsandipoor S. Preconcentration and determination of trace palladium with 1,5-diphenylcarbazone-naphthalene as adsorbent by atomic absorption spectrometry // *Anal. Lett.* 2000. V. 33. No. 8. P. 1645–1654.
214. Nagahiro T., Nishioka H. Spectrophotometric determination of ruthenium by a column method using 1,10-phenanthroline and ammonium tetraphenylborate supported on microcrystalline naphthalene // *Oriental J. Chem.* 1999. V. 15. No. 3. P. 399–401.
215. Malik A.K. Spectrophotometric determination of cobalt, nickel, palladium, copper, ruthenium and molybdenum after adsorption of their isoamylxanthate

- complex onto microcrystalline naphthalene // *Ann. Chim. (Italia)*. 2000. V. 90. No. 9–10. P. 581–591.
216. Puri B.K., Taher M.A. A solid liquid extraction and preconcentration method for the atomic absorption spectrometric determination of trace cobalt in various alloys and biological samples // *Book Abstr. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, La, March 17–22, 2002 : PITTCON'2002 "Global Technical Conference and Exposition"*. P. 532.
217. Gholivand M.B., Mozaffari Y. Sobhani Sh., Ghasemi J. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel and copper using partial leastsquares method after preconcentration of their 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylate complexes on microcrystalline naphthalene // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 3. С. 258–264.
218. Петрова Е.В., Мовчан Н.И., Умарова Н.Н., Сопин В.Ф. Разработка сорбционно-рентгено-флуоресцентного метода определения ионов благородных металлов в сточных водах и технологических растворах / *Разделение и концентрирование в аналитической химии : Материалы международного симпозиума, посвященного юбилею академика Ю.А.Золотова, Краснодар, 6–11 окт. 2002*. С. 95.
219. Юминов А.В., Березюк В.Г., Макурин Ю.Н., Матерн А.И. Перспективы использования клиноптилолита для сорбции тяжелых металлов из водных растворов / *Тез. докл. 7 Конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004"*, Новосибирск, 11–16 окт. 2004. Т. 1. С. 292.
220. Коркуна О.Я., Врублевская Т.Я. Сорбционное концентрирование палладия(2+) закарпатским морденитом и его применение в анализе / *Международный Форум "Аналитика и аналитики"*, Воронеж, 2–6 июня 2003. Каталог рефератов и статей. Т. 2. С. 368.
221. Юминов А.В., Холевинская Л.В., Макурин Ю.Н. Применение клиноптилолита в анализе природных и сточных вод / *Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием, Краснодар, 20–25 сент. 1998*. С. 460–461.

222. Лебединец Л.А., Василечко В.О., Головки В.Е., Грищук Г.В. Использование 1-(2-пиридилазо)-нафтола-2 для модификации закарпатского клиноптилолита / Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 248.
223. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
224. Amano H., Akiyama M., Chunlei B., Kawamura T., Kishimoto T., Kuroda T., Muroi T., Odaira T., Ohta Y., Takeda K., Watanabe Y., Morimoto T. Radiation measurements in the Chiba Metropolitan Area and radiological aspects of fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plants accident // J. Environ. Radioact. 2012. V. 111. P. 42–52.
225. Tagami K., Uchida S., Uchihori Y., Ishii N., Kitamura H., Shirakawa Y. Specific activity and activity ratios of radionuclides in soil collected about 20 km from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant: Radionuclide release to the south and southwest // Sci. Total Environ. 2011. V. 409. No. 22. P. 4885–4888.
226. Leelossy A., Meszaros R., Lagzi I. Short and long term dispersion patterns of radionuclides in the atmosphere around the Fukushima Nuclear Power Plant // J. Environ. Radioact. 2011. V. 102. No. 12. P. 1117–1121.
227. Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P., Stepanenko N.A. Environmental monitoring: fast digital colorimetry and test of some toxic microimpurities in the natural water / Book Abstr. International conference ISEAC-37, Antwerp, Belgium, 22–25 May 2012. P. 156.

Глава 5

Цветометрия и тест-средства для экспресс-определения кобальта, палладия, родия и других примесей в воде и водных растворах

Как отмечалось во Введении, в качестве эффективного и информативного метода для осуществления экологического мониторинга на месте отбора проб может служить цветометрия, которая основана на измерении цветовых характеристик окрашенных соединений [1, 2]. При цветометрическом анализе проводятся визуальные наблюдения, в которых человеческий глаз выступает в роли регистрирующего прибора, или инструментальные измерения – с помощью планшетных сканеров [3, 4], цифровых фото- и видеокамер [5] в сочетании с графическими редакторами. Указанную технику, отличающуюся дешевизной, простотой и обладающую широкими возможностями применения, полезно привлекать для облегчения разработки визуальных экспресс-тестов на основе цветных химических реакций, а также для проведения инструментального цветометрического экспресс-анализа в полевых условиях. Использование визуальной индикации проще, а иногда и чувствительнее аппаратной, однако, напомним, некоторые особенности индивидуального психофизического цветовосприятия вносят погрешности в результаты визуального теста. Существенным плюсом использования визуальных тестов является возможность проведения быстрого скрининга пробы, когда необходим лишь ответ на вопрос: присутствует ли в ней анализируемый компонент с высокой долей вероятности или нет? Для более точного количественного определения содержания искомой примеси уже нельзя обойтись без применения портативных приборов, используемых вне стационарной лаборатории. Таким образом, эти два способа индикации дополняют друг друга и решают две основные задачи химического анализа, которые приходится

решать при экологическом мониторинге – обнаружение и количественное определение искомого компонента.

Большинство реакций обнаружения / определения малых содержаний кобальта, палладия и родия основано на каталитическом окислении азокрасителей сильными окислителями в присутствии субмикроримесей указанных элементов в растворе, сопровождающимся появлением или исчезновением окраски. Например, описаны способы кинетического определения Co(II) , включающие окисление в его присутствии индигокармина [6] или пирокатехина [7] пероксидом водорода в щелочной среде, каталитическое действие Pd(II) на реакцию восстановления марганца (III) хлоридами [8], а также предложен селективный спектрофотометрический метод определения ультрамикроколичеств родия, основанный на каталитическом действии Rh(III) на реакцию окисления нильского голубого периодатом при pH 9.0 [9].

Несмотря на то, что кинетические методики характеризуются высокой чувствительностью, их широкое применение затруднено из-за капризности и трудоемкости, поэтому, аналитики стараются пользоваться реакциями прямого комплексообразования, которое ограничено участием только определяемого элемента и одного или нескольких аналитических лигандов, дающих окрашенные соединения. Так, описаны высокоселективная и чувствительная методика спектрофотометрического определения микроколичеств палладия, основанная на образовании тройного комплекса Pd(II) с иодид-ионами и родамином 6Ж [10], и методика сорбционного извлечения Co(II) на ППУ в виде его тиоцианатных комплексов [11].

Уже говорилось, что при проведении визуального или инструментального тест-анализа аналитическую реакцию проводят на подходящем твердом носителе, по степени изменения окраски которого (после взаимодействия с анализируемым раствором) судят о концентрации определяемого элемента. Общие сведения о твердых носителях, перспективных для использования в тест-методах, содержатся в обзорных работах [12, 13]. Как отмечалось в

разделе 4, после анализа около двухсот научных публикаций, найденных по указанной теме за последние 1.5–2 десятилетия, сложилось впечатление, что наиболее удобными для создания и практического применения тест-средств являются бумажные носители и пенополиуретановая пена.

Поскольку авторы монографии выбрали для своих исследований кобальт, палладий и родий, то на их примере были рассмотрены особенности создания тест-средств для экспресс-анализа воды с целью оптимизации применения этих тест-средств в экологическом мониторинге. Кроме того, авторами поднимался также вопрос о возможности использования для указанной цели доступной портативной цветометрической аппаратуры, способной работать в полевых условиях, которая позволяет избежать субъективных факторов, негативно влияющих на правильность получаемых результатов.

Для приготовления рабочих растворов пользовались реагентами квалификации х.ч. и водой, очищенной двойной перегонкой. Чистоту реагентов контролировали с помощью титриметрии, спектрофотометрии. В качестве исходных растворов изучаемых тяжелых металлов использовали сертифицированные стандартные растворы Co(II), Pd(II), Rh(III) с концентрациями 1 г/л, подкисленные HNO₃ или HCl (Fluka); рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов соответствующей кислотой [14].

Цветовые координаты в системе RGB измеряли при помощи несложного портативного рефлектометра разработки ХНУРЭ¹², предназначенного для инструментального экспресс-анализа твердых проб [15]. Таблетку ППУ или тест-бумагу помещали на предметное стекло рефлектометра, прижимали ее тяжелой белой фторопластовой пластиной и после измерений получали средние значения каналов *R*, *G*, *B*, которые выводились в диалоговое окно программы, обеспечивающей работу рефлектометра. Кроме этого, измеряли окраску таблеток ППУ или тест-бумаги при помощи другого, еще более простого, разработанного нами [16] карманного фотометрического устройства –

¹² Сведения об упоминаемых в данном разделе портативных приборах и другой аппаратуре и приспособлениях, рекомендованных авторами для применения в тест-анализе, содержатся в Разделе 7.

фотометра "Фототест", предназначено для анализа твердых полупрозрачных образцов (см. Раздел 7). С его помощью для построения градуировочных графиков фиксировали ЭДС контрольной пробы (без определяемого компонента) и испытуемых образцов, содержащих определяемый компонент. Заметим, что дальнейшее усовершенствование фотометра "Фототест" путем изготовления к нему набора пленочных цветных светофильтров позволило авторам преобразовать его в простейший фотоколориметр. Применяли еще один способ получения цветовых координат: тест-шкалы сканировали с помощью планшетного сканера Epson V350 Photo в цветном режиме 24 бит с разрешением 300 dpi. Обработку изображений выполняли в графических редакторах Gimp 2.6.7 и Adobe Photoshop 8.0. Для этого изображение сканируемого объекта выделяли и применяли функцию "Гауссово размывание" с радиусом 30 пикселей. Находили центр полученного изображения и с помощью функции "Гистограмма" получали средние значения координат цвета L , A , B в системе CIE LAB . Полученные с помощью рефлектметра или сканера результаты статистически обрабатывали и строили градуировочные зависимости значения каналов R , G , B или ΔE от концентрации микропримеси. При этом все получаемые результаты архивировались. Сравнение возможностей [17] перечисленных портативных приборов на примере определения в воде модельных примесей $Co(II)$ и $Fe(III)$ (в виде их тиоцианатных комплексов [11]) и NO_2^- (по реакции диазотирования ППУ [18]) и его результаты будут представлены в Разделе 7.

5.1. Экспресс-определение кобальта, палладия и родия в воде

В ходе литературного поиска были найдены данные об условиях проведения индикаторных реакций для обнаружения кобальта, палладия и родия в капельном и твердофазном вариантах. Большинство реакций

обнаружения субмикрочастиц указанных элементов основаны на каталитическом окислении в их присутствии азокрасителей (например, метиленового голубого, метилового красного и т.д.) сильными окислителями (йодат, перйодат, пероксид водорода). Чаще всего в найденных методиках окисление проводится при повышенной температуре (90–100°C) на водяной бане. Но, конечно, более удобными являются методики проведения кинетических реакций при комнатной температуре.

Как отмечалось в Разделе 4, выяснилось, что наиболее подходящими при визуальном тест-определении кобальта в воде является или двухслойный бумажный "сендвич" (содержащий в первом слое краситель, а во втором – окислитель) или ППУ, пропитанный соответствующим реагентом. Заметим, что в литературе описан похожий способ упаковки индикаторной бумаги [19], при котором индикаторные полоски, пропитанные реагентами, тоже заклеены в полимерную пленку (рис. 5.1). Перед тестированием срезают нижний край пленки и погружают его в исследуемую каплю. Через некоторое время сравнивают длину обесцвеченной зоны анализируемой и контрольной полосок. Но такой прием представляется довольно громоздким.

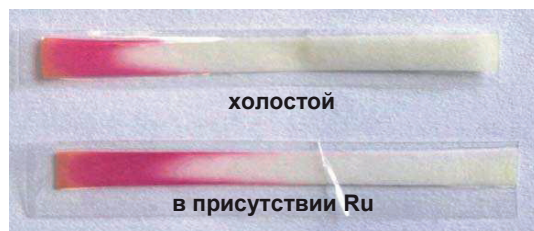


Рис. 5.1. Полоски бумаги, пропитанные метиловым красным для тест-определения рутения.

Для определения палладия из всех опробованных тест-средств лучше всего подходят таблетки ППУ, пропитанные реагентами, а в случае определения родия наиболее удобными в использовании оказались блистерные ПЕТ-ячейки с высушенной смесью реагентов.

5.2. Определение кобальта

Для определения малых содержаний ($\sim 10^{-3}$ мкг) кобальта в воде были выбраны методики, основанные на реакции окисления в его присутствии красителя индигокармина [6] или пирокатехина [7]. Аналитическим сигналом служило время исчезновения (в первом случае синей) или появления (во втором случае розовой) окраски. Сначала получали ряд зависимостей скорости кинетической реакции для известных концентраций кобальта, находили тангенс угла (α) наклона каждой из них и строили градуировочный график в координатах: tg – концентрация кобальта. Подобный график для определения кобальта с пирокатехином представлен на рис. 5.2.

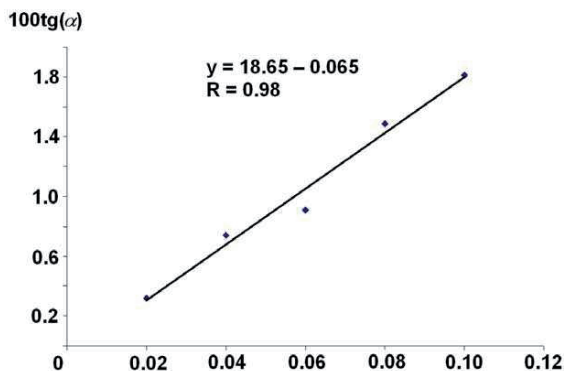


Рис. 5.2. Градуировочный график для методики кинетического определения кобальта с пирокатехином.

Тест-средством служил двухслойный бумажный "сендвич", в зависимости от применяемого красителя выполненные в 2-х вариантах. В первом варианте из фильтровальной бумаги вырезали два квадрата размером 17x17 или 40x40 мм. На один бумажный квадрат, который в "сендвиче" будет представлять собой индикаторный слой, наносили 50 мкл раствора K_2CO_3 (2М), высушивали на воздухе, а затем наносили 50 мкл раствора индигокармина (0.1% раствор в 50% этаноле) и снова высушивали. На другой квадрат, который

в "сендвиче" будет выполнять роль окислительного слоя, наносили 50 мкл 30%-ного раствора пероксида водорода и тоже высушивали. После этого формировали двуслойный "сендвич", запечатывая обе сухие бумаги в полиэтиленовую пленку. Со стороны окислительного слоя в пленке проделывали небольшое отверстие для последующего ввода анализируемого раствора. Во втором варианте из фильтровальной бумаги вырезали два квадрата размером 17x17 или 40x40 мм. Один из них (будущий индикаторный слой) пропитывали 1%-ным раствором пирокатехина в боратном буферном растворе с $\text{pH}=11$, а другой (будущий окислительный слой) – 30%-ным раствором пероксида водорода и высушивали на воздухе. Затем формировали двуслойный "сендвич", как описано выше. Установлено, что в качестве окислителя следует брать только пероксид водорода т.к. использование другого окислителя, например, персульфата калия может привести к побочному окрашиванию, которое искажает аналитический сигнал. Подобное разделение реагентов в "сендвиче" позволяет избежать взаимного их влияния во время хранения тест-средства. Время изготовления описанного тест-средства не превышает 1 часа. На рис. 5.3 схематически изображены оба варианта бумажного "сендвича".

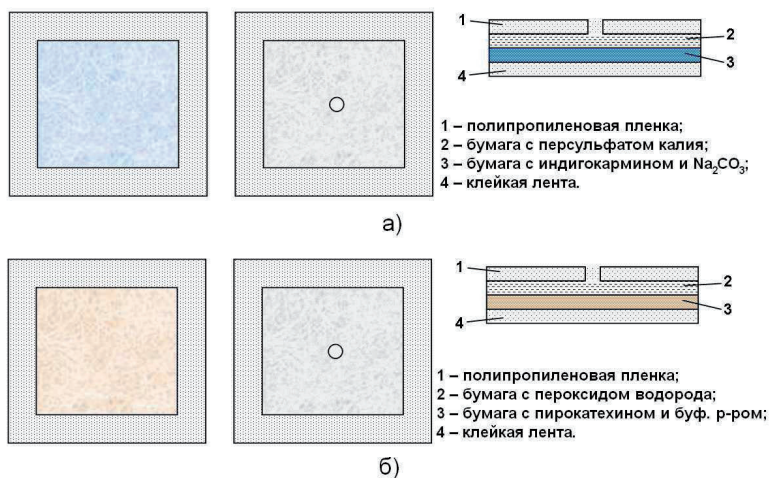


Рис. 5.3. Тест-средство в виде "сендвича" для определения кобальта с индигокармином (а) и пирокатехином (б).

Для инструментального анализа более приемлем вариант с пирокатехином, поскольку, в отличие от индигокармина, тест-средство в присутствии кобальта не обесцвечивается. Установлено, что кроме времени появления розовой окраски, аналитическим сигналом может служить интенсивность окраски образующегося в результате упомянутой реакции пятна. Было показано, что в случае экспресс-анализа с помощью планшетного сканера для большего удобства регистрации аналитического сигнала наилучшей формой бумажного тест-средства является упаковка индикаторной тест-бумаги (размером 40x40 мм) не в пленку, а в пластмассовый слайд-адаптор (рис. 5.4). Такая упаковка упрощает размещение сразу нескольких тест-средств на поверхности сканера, чем ускоряет сканирование и обработку изображений.



Рис. 5.4. Набор слайд-адапторов с индикаторными тест-бумагами для определения кобальта с пирокатехином.

В случае анализа в полевых условиях достаточно измерить цветовые координаты окрашенного пятна с помощью сканера или цифрового портативного рефлектметра. Неизвестная концентрация кобальта в пробах воды определяется по градуировочному графику, заранее построенному в координатах: канал $R - C$, в диапазоне концентраций кобальта 0.05–1 мкг/мл (рис. 5.5).

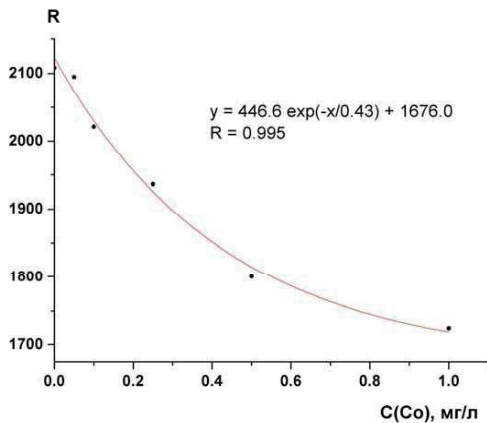


Рис. 5.5. Зависимость яркости канала R (в системе RGB) от концентрации кобальта.

Довольно интересным и неожиданным результатом исследования оказалась возможность такого тест-определения кобальта с пирокатехином, в котором в качестве аналитического сигнала вместо интенсивности окраски появляющегося розового пятна, которое, кстати, имеет форму эллипса, используется его площадь (S). Эту площадь легко оценить с помощью обычной линейки, измерив длину большой (a) и малой (b) осей эллипса, тогда $S = \pi ab$. Перед проведением анализа заранее строят градуировочный график в диапазоне концентраций кобальта 0.1–1 мкг/мл в координатах $S - C$. По этому градуировочному графику (рис. 5.6), определяют неизвестную концентрацию кобальта в пробах воды.

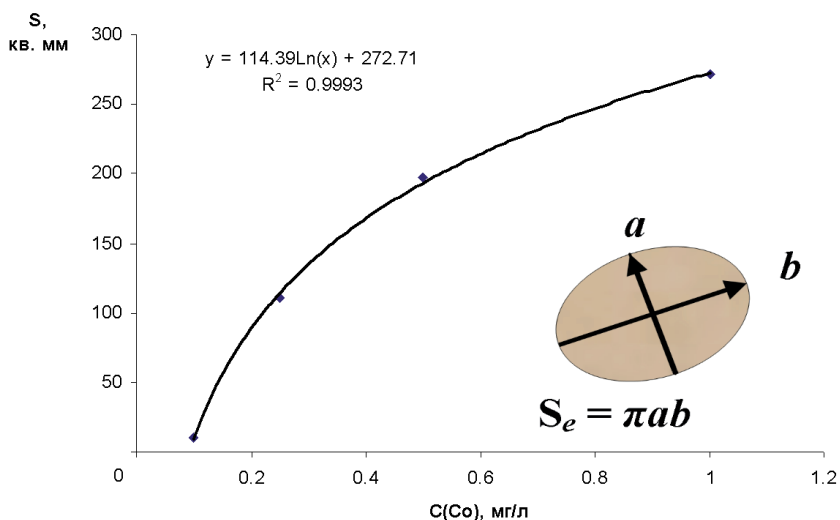


Рис. 5.6. Градуировочный график для определения кобальта с пирокатехином по площади окрашенного пятна.

Поскольку, как известно, кинетические методы зачастую капризны и требуют тщательного выполнения условий протекания реакций, как альтернатива каталитическим реакциям нами использованы более надежные реакции простого комплексообразования с аналитическими лигандами. Так, для визуального тест-определения кобальта в природной воде, которая всегда содержит посторонние микро- и макропримеси, показана перспективность его визуального определения по реакции образования синего комплекса с пиридилазонафтолом (ПАН) [20] с применением тест-средства в виде бумажного диска, пропитанного указанным реагентом (рис. 5.7).

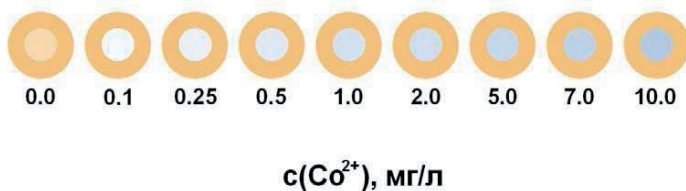


Рис. 5.7. Тест-шкала на бумаге для тест-определения кобальта с ПАН.

Для приготовления *тест-шкалы на бумаге* из фильтровальной бумаги вырезали диски диаметром 10 мм, размещали их на предметном стекле, наносили на каждый диск по 10 мкл раствора ПАН (0.1% масс.) и высушивали на воздухе. После этого на бумагу наносили еще по 10 мкл водного раствора с разными концентрациями кобальта и снова высушивали.

Кроме упомянутой, нами разработана простая колориметрическая методика, основанная на реакции образования синего тиоцианатного (10^{-1} мкг) комплекса, который с применением магнитной мешалки сорбировали на ППУ [11] (рис. 5.8) и который использовали для построения *тест-шкалы на ППУ*.



Рис. 5.8. Тест-шкала на ППУ для тест-определения кобальта в виде тиоцианатного комплекса.

Основой для такой шкалы служил листовой ППУ толщиной 5 мм (марки 22-3.0 на основе простых эфиров), из которого металлическим пробойником вырезали диски-таблетки диаметром 16 мм и массой ~ 0.025 г. Перед построением шкалы эти таблетки ППУ очищали, для чего выдерживали их в 1 М H_2SO_4 в течение 1 ч, а затем промывали водой до нейтральной среды и высушивали на воздухе.

Для тест-шкалы при определении Co(II) в каждый стакан емк. 50 мл помещали 20 мл анализируемого раствора с разными содержаниями кобальта, необходимые реагенты (5 мл 1.5 М раствора KSCN и 0.1 г твердого NaF), чтобы получить окрашенную в синий цвет аналитическую форму; цветовые шкалы строили в диапазоне концентраций кобальт 0.1–3.2 мкг/мл с шагом $q = 2$. Затем в каждый стакан помещали предварительно очищенную таблетку ППУ,

удаляли пузырьки воздуха прижиманием стеклянной палочкой. Содержимое стаканов перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. После этого таблетки вынимали из раствора, отжимали стеклянной палочкой, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания. Во избежание субъективных факторов, присущих визуальному тест-анализу, использовали технику оцифровывания и компьютерную обработку получаемых результатов. Измерение цветовых координат окрашенных таблеток ППУ осуществляли с помощью планшетного сканера или портативного рефлектометра или измеряли светопоглощение этих таблеток с помощью карманного фотометра "Фототест". Линеаризованный путем логарифмирования [17] градуировочный график линеен в диапазоне концентраций кобальта 0.1–1.3 мкг/мл.

5.3. Определение палладия

Для определения палладия ($\sim 10^{-2}$ мкг) авторы настоящей монографии предложили использовать известную реакцию образования при его участии тройного комплекса с йодидом и родамином 6Ж в слабокислой среде [10]. Эта простая и надежная реакция послужила еще одним примером альтернативной методики, рекомендуемой для проведения тест-анализа; в качестве тест-средства был выбран ППУ. Образовавшийся в исследуемом растворе окрашенный тройной комплекс сорбировали на таблетках ППУ, высушивали их на воздухе и сохраняли для дальнейшего использования в качестве элементов колориметрической шкалы сравнения при визуальном или инструментальном тест-анализе (рис. 5.9).



Рис. 5.9. Тест-шкала на ППУ для определения палладия.

Для построения тест-шкалы при определении Pd(II) в мерные колбы емк. 25 мл помещали 2.5 мл цитратного буферного раствора ($\text{pH}=4$), прибавляли 3 мл раствора KI (5% масс.), анализируемый раствор с разными содержаниями палладия, 1 мл раствора роданина 6Ж (0.01% масс.) и разбавляли водой до метки. Полученные растворы переводили каждый в свой стакан емк. 50 мл, помещали в них очищенные таблетки ППУ и проводили сорбцию окрашенных комплексов с применением магнитной мешалки в течение 15 мин. Затем таблетки вынимали из раствора, отжимали стеклянной палочкой, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания.

Для большего удобства шкала на основе ППУ может быть переведена в цифровой вариант, ее имитация распечатана на офисной бумаге (рис. 5.10) и использована многократно.

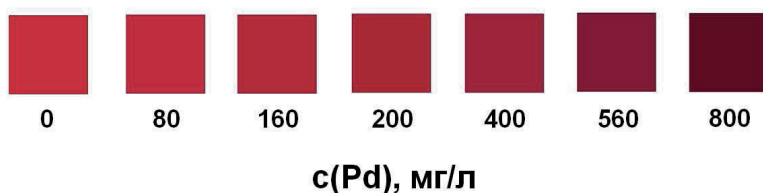


Рис. 5.10. Имитация тест-шкалы для определения палладия, полученная усреднением большого числа измерений.

В случае инструментального варианта измеряли цветовые координаты окрашенных таблеток при помощи портативного рефлектметра и строили градуировочную зависимость интенсивности цветового канала (координата R)

от концентрации Pd(II) в исходном растворе (рис. 5.11). График линейен в диапазоне концентраций 0.08–0.8 мг/л; с его помощью проводили анализ аналогичной таблетки, полученной из анализируемого раствора.

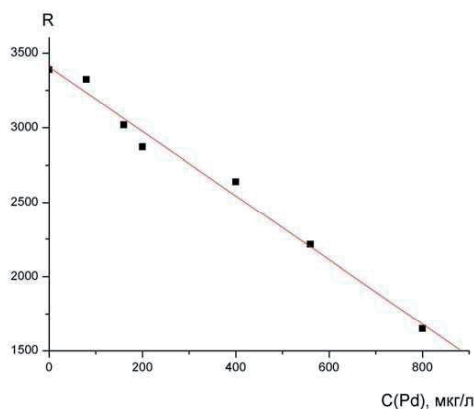


Рис. 5.11. Градуировочный график для определения палладия в растворе.

5.4. Определение родия

Метод кинетического определения родия ($\sim 10^{-4}$ мкг) основан на измерении скорости индикаторной реакции окисления ионов меди (II) периодат-ионами с образованием желтого комплексного соединения меди (III), катализируемой хлоридными соединениями родия в кислой среде. Аналитическим сигналом служит интенсивность (светлота) желтой окраски анализируемого раствора. В качестве носителя были опробованы фильтровальная и офисная бумага, силикагель С60 для хроматографии, α - и γ -оксид алюминия, цеолит, ксерогели, оксид магния, хлопчатобумажная и синтетическая ткани, ПШУ, пленки из водорастворимых и нерастворимых полимеров, блистеры и планшеты для ИФА из полиэтилентерефталата (PET). Как уже отмечалось, наиболее подходящим вариантом для создания тест-

средства в этом случае оказалось нанесение растворов реагентов на гладкие полимерные носители, в частности, на внутреннюю поверхность прозрачных blisterных ячеек из PET, оставшихся после извлечения из них лекарственных таблеток, или, если имеются, минипланшетов ИФА. При этом для визуального тест-определения удачными оказались тест-средства на основе блистеров с полукруглым дном, а для инструментального экспресс-анализа (с помощью упомянутых в начале этого раздела портативного рефлектометра или карманного фотометра "Фототест") – блистеры с плоским дном (рис. 5.12).

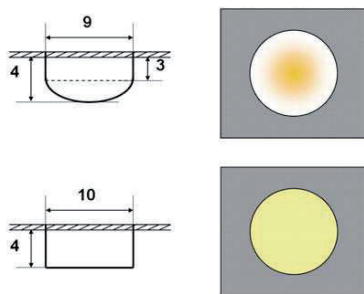


Рис. 5.12. Ячейка блистера с круглым (вверху) и плоским (внизу) дном; справа – вид сверху, слева – в разрезе.

Для проведения инструментального экспресс-анализа в плоскодонную ячейку вносили все необходимые реагенты и анализируемый раствор, а затем устанавливали ее на предметном кварцевом окошке, как показано на рис. 5.13, прикрывали белым экраном, хорошо отражающим свет (например, тефлоном) и производили измерения.

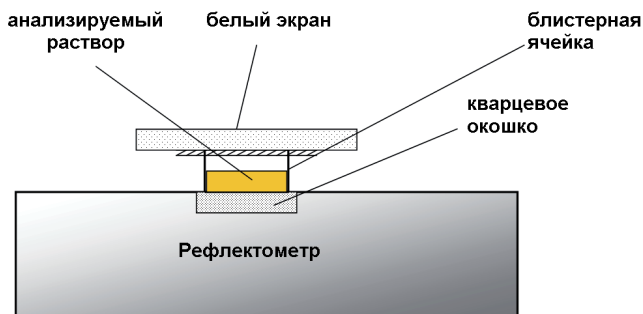


Рис. 5.13. Схема измерения аналитического сигнала при определении родия в блистерных ячейках.

Для приготовления тест-шкалы в блистерах при определении родия в блистерные ячейки вносят по 50 мкл раствора CuSO_4 (0.05% масс), 50 мкл 0.02 М раствора периодата натрия в боратном буферном растворе с $\text{pH}=9.2$ и 50 мкл анализируемого раствора с разными концентрациями Rh(III). Для хранения такой тест-шкалы полученные растворы прямо в ячейках высушивают на воздухе и готовые ячейки сверху заклеивают защитной пленкой. На рис. 5.14 показан блистер, а на рис. 5.15 – минипланшет с "мокрой" шкалой сравнения.

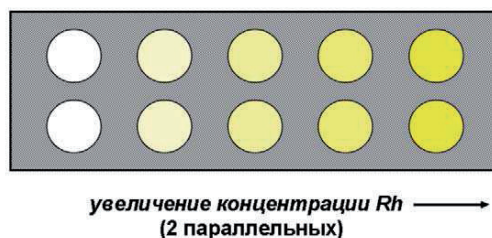


Рис. 5.14. Шкала сравнения в блистере для тест-определения родия (вид сверху).

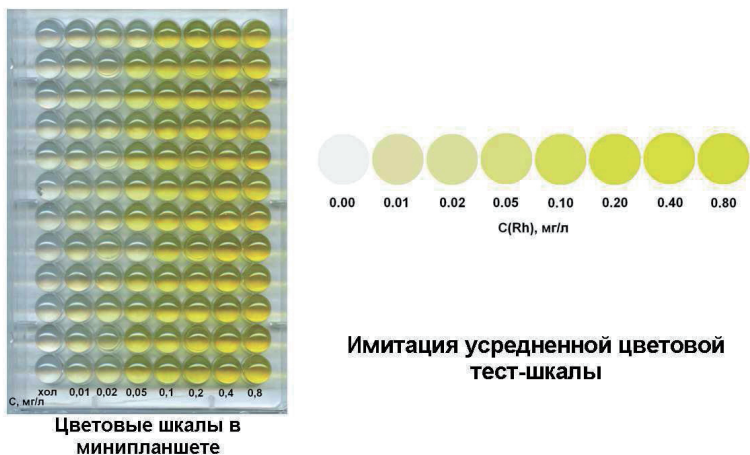


Рис. 5.15. Шкалы сравнения в минипланшете для тест-определения родия. Слева – набор одинаковых "мокрых" шкал, приготовленных для их усреднения, справа – имитация цветовой шкалы, распечатанная на офисной бумаге.

При проведении анализа в ячейку с высушенными реагентами через защитную пленку с помощью инсулинового шприца вносят 50 мкл анализируемого раствора (рис. 5.16), располагают блистеры на белом фоне и через фиксированное время сравнивают окраски в ячейках блистеров, содержащих эталонные (с известными концентрациями родия) и анализируемые (без родия) растворы.



Рис. 5.16. Схема проведения тест-анализа в блистере.

Для исключения субъективных факторов и упрощения анализа цветовые тест-шкалы можно заранее оцифровать с помощью планшетного сканера, получить *RGB*-координаты, построить усредненную из большого числа опытов цветовую шкалу и с помощью цветного принтера распечатать имитацию этой шкалы на офисной бумаге. При анализе, так же как и в случае использования "мокрой" шкалы, через фиксированное после введения реагентов время сравнивают окраску полученного в ячейке раствора с распечатанной шкалой сравнения.

5.5. Особенности применения тест-средств для определения кобальта, палладия и родия

Как уже говорилось, кинетические методики, в основе которых лежит каталитическое воздействие определяемых компонентов на аналитические реакции, выгодно отличаются высокой чувствительностью. Но, к сожалению, они далеко не всегда селективны и слишком капризны. Именно поэтому использование реакций простого комплексообразования определяемых элементов с аналитическим лигандом, отличающимися простотой и надежностью, предпочтительно. Кроме того, проведенные нами специальные эксперименты показали, что результаты анализа с применением комплексообразовательных методик, в отличие от каталитических, не зависят от степени минерализации и уровня жесткости природной воды. И хотя такие методики менее чувствительны, их применение оправдано, в частности, когда требуется определять относительно высокие концентрации указанных элементов, например, в соответствующих технологических растворах или в природной воде во время экологических катастроф.

Вместе с тем, чувствительность обычных комплексообразовательных методик может быть существенно повышена за счет предварительного концентрирования, например, с применением специального концентратора,

описанного в [21]. Нами разработан другой концентратор – на основе медицинского шприца. Для этого иглока в шприце емк. 20 мл заменена специальной насадкой, внутри которой помещается тест-средство в виде бумажного или ППУ диска; перед анализом через этот диск многократно прокачивается исследуемый раствор (рис. 5.17).

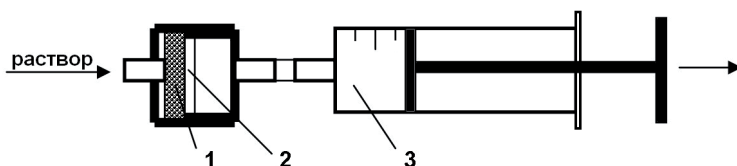


Рис. 5.17. Шприц-концентратор для концентрирования примесей из (1 – проницаемая перегородка, 2 – тест-средство в форме диска; 3 – шприц с анализируемым раствором).

Показано, что такой шприц-концентратор позволяет повысить чувствительность простых комплексообразовательных методик для определения кобальта и палладия на ППУ, а также кобальта с ПАН на бумаге за счет предварительного концентрирования примесей на один-два порядка и достичь уровня чувствительности кинетических (10^{-3} – 10^{-4} мкг) методик. Естественно, что указанное устройство может быть использовано в полевых условиях непосредственно перед экспресс-анализом.

В сводной табл. 5.1 приведены метрологические характеристики предложенных авторами визуальных и инструментальных тест-методик для внелабораторного экспресс-анализа природной воды с использованием разработанных ими тест-средств.

Таблица 5.1.

Метрологические характеристики разработанных тест-методик для анализа природной воды

Определяемый элемент	Аналитическая реакция (тест-средство)	Метод индикации	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	C_{\min}^* или C_{\lim}^{**} (мг/л) критерий их оценки	s_r (для середины диапазона)	
Со(II)	Окисление индигокармина пероксидом водорода в присутствии ионов Со(II) ("сендвичи")	Визуальный тест	0.5–10	0.5*	–	
		Визуальный тест	0.01–1.0	0.01*	–	
	Окисление пирактехина пероксидом водорода в присутствии ионов Со(II) ("сендвичи")	Инструментальный (RGB)	0.005–0.1	0.005**	6σ-критерий	0.06
		Визуально-инструментальный (площадь)	0.01–1.0	0.01**		0.1
	Образование окрашенного комплекса с ПАН (фильтровальная бумага)	Визуальный тест	0.25–10	0.25* 0.25**	по нижней точке	–
			0.002–0.1 (с концентрированием)	0.002**		
Образование окрашенного комплекса с тиоцианатом (ПТУ)	Инструментальный (RGB)	0.05–10	0.05**	6σ-критерий	0.05	
		0.001–0.1 (с концентрированием)	0.001** по нижней точке			
Образование окрашенного комплекса с тиоцианатом (ПТУ)	Визуальный тест	0.02–1.5	0.02*		–	
		0.01–1.5	0.01**	$s_r=0.3$	0.01	

Продолжение табл. 5.1.

Rh(III)	Окисление Cu(II) периодатом натрия в присутствии ионов Co(II) (блистерные ячейки)	Визуальный тест	0.005–0.8	0.005*	–
				0.005** 6 σ -критерий 0.01** $s_f=0.3$, по нижней точке	0.1
Pd(II)	Образование окрашенного комплекса с родамином 6Ж (ППУ)	Визуальный тест	0.04–0.8	0.04*	–
				0.06**	0.1
		Инструментальный (RGB)	0.04–0.8	6 σ -критерий 0.08** $s_f=0.3$	
				0.04** по нижней точке	0.1
Инструментальный (RGB) с концентрированием	0.004–0.08	0.004** по нижней точке	0.1		
		0.008** $s_f=0.3$		0.1	

* C_{\min} – предел обнаружения (при вероятности "попаданий" 90% или по 3 σ -критерию для холостого опыта)** C_{\lim} – предел определения (при $s_f=0.3$, или по 6 σ -критерию для холостого опыта, или по нижней точке)

Для составления таблицы полученные в ходе работы результаты обрабатывали статистически в соответствии с рекомендациями [22, 23]. Оценку предела определения элементов в инструментальном экспресс-анализе исследуемых производили в соответствии с критериями (6σ , $s_r=0.3$), описанными в [23, 24]. В тех единичных случаях, когда указанные критерии применить невозможно, за предел определения принимали нижнюю точку на градуировочном графике. В визуальном анализе за предел обнаружения принимали наименьшую концентрацию на тест-шкале, правильно определяемую наивными наблюдателями в 90% случаев [24], или в соответствии с критерием 3σ , или, реже, по эмпирической концентрационной зависимости вероятности обнаружения в области "ненадежной реакции", считая критической вероятностью, равную 0.9 [25].

5.6. Метрологические характеристики методик обнаружения / определения кобальта, палладия и родия

В этом разделе читателю предложены выбранные из всех тест-методик, разработанных авторами на основе известных аналитических реакций, наиболее простые, в которых применены предложенные ими доступные и оригинальные, с "изюминкой", приемы изготовления тест-средств, используемые в этих методиках¹³. По результатам проведенных исследований составлены проекты аналитических регламентов упомянутых тест-методик, визуальные варианты которых рекомендуются для надежного анализа природной воды и водных растворов. Немаловажно, что эти методики предназначены для их исполнения в полевых условиях техническим персоналом без специальной подготовки.

- визуально-инструментальное обнаружение и определение 0.01–1.0 мг/дм³ кобальта (II)

¹³ Полный текст указанных методик см. в ПРИЛОЖЕНИИ к Разделу 5.

- визуально-гестовое обнаружение и определение 0.004–0.08 мг/дм³ палладия (II)
- визуально-гестовое обнаружение и определение 0.005–0.08 мг/дм³ родия (III)

К метрологическим характеристикам любой методики, как правило, относятся нижняя граница обнаружения, нижняя граница определения, правильность результатов обнаружения / определения аналита, диапазон определяемых концентраций, а также предельные отношения концентраций определяемого (Me) и сопутствующих (X) элементов, присутствующих в анализируемом растворе.

Нижнюю границу обнаружения (C_{\min}) в случае визуального анализа, напомним, можно определять по способу Н.П.Комаря [25], как концентрацию аналита, определяемую с вероятностью 0.9 из эмпирически выделенной области "ненадежной реакции". Но более корректное значение C_{\min} находят, как уже отмечалось в Разделе 5.4, статистически, когда 90% большого числа наивных наблюдателей еще дают правильные ответы. Такой способ оценки (C_{\min}) гарантирует правильность обнаружения искомого компонента.

Нижнюю границу определения (C_{\lim}) оценивали в случае инструментального экспресс-анализа. Ее устанавливали как минимальную концентрацию аналита, которая отвечает критерию σ или по первой точке на градуировочном графике [23, 24]. Проверку правильности результатов определения производили по схеме "введено-найдено". С помощью t-критерия проверяли незначимость расхождений между введенными и найденными концентрациями: при $P = 0.95$, $f = n - 1$ об отсутствии значимых систематических погрешностей в результатах свидетельствует выполнение неравенства $t_{\text{найд}} < t_{\text{табл}}$.

Кобальт и его тест-обнаружение / определение (по способу измерения площади). Для методики, основанной на каталитической реакции окисления пирокатехина пероксидом водорода в присутствии кобальта(II) на бумаге, $C_{\min} = 0.01$ мг/дм³ и $C_{\lim} = 0.01$ мг/дм³ (первая точка на градуировочном

графике). Область определения $0.01-0.1 \text{ мг/дм}^3$. Систематические погрешности незначимы. Предельные отношения ($\text{Me} : \text{X}$), которые не мешают обнаружению и определению Co(II) в природных водах и водных растворах разного происхождения, для сопутствующих ионов Cu(II) , Mg(II) , Ca(II) , Cr(III,VI) , Zn(II) и Fe(II,III) составляют 1:1.

Палладий и его тест-обнаружение / определение. Для методики, основанной на реакции образования окрашенного тройного комплекса Pd(II) с родамином бЖ и йодид-ионами на ППУ после предварительного концентрирования с помощью шприца-концентратора, $C_{\min} = 0.004 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{lim}} = 0.004 \text{ мг/дм}^3$ (первая точка на градуировочном графике). Область определения $0.004-0.08 \text{ мг/дм}^3$. Систематические погрешности незначимы. Предельные отношения ($\text{Me} : \text{X}$), которые не мешают обнаружению и определению Pd(II) в природных водах и водных растворах разного происхождения, для сопутствующих ионов Mg(II) – 1:60; для Ca(II) – 1:7; для Cu(II) , Fe(II,III) , Al(III) – 1:1.

Родий и его тест-обнаружение / определение. Для методики, основанной на реакции окисления меди (II) перйодат-ионами, катализируемой родием (III), в блистерах или минипланшетах ИФА, $C_{\min} = 0.005 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{lim}} = 0.005 \text{ мг/дм}^3$ (критерий 6σ или первая точка на градуировочном графике). Область определения $0.005-0.8 \text{ мг/дм}^3$. Систематические погрешности незначимы. Предельные отношения ($\text{Me} : \text{X}$), которые не мешают обнаружению и определению Rh(III) в природных водах и водных растворах разного происхождения, для сопутствующих ионов Zn(II) , Ca(II) , Mg(II) , Fe(II) , Fe(III) , Cu(II) , Co(II) составляют 1 : 100.

Таким образом, для мониторинга природной воды в полевых условиях предложены основанные на известных аналитических реакциях визуальные и инструментальные экспресс-тесты, в которых авторы настоящей монографии применили разработанные ими простые и доступные тест-средства. Изучены особенности их изготовления и применения. Показано, что среди методов,

положенных в основу тест-методик, пригодных для внелабораторного экологического мониторинга, большего внимания заслуживают менее трудоемкие, но менее чувствительные, чем каталитические, методики обычного комплексообразования с аналитическим лигандом. Для приближения чувствительности упомянутых методик к каталитическим авторами предложено применять предварительное концентрирование примесей (на один-два порядка) с помощью разработанного ими портативного шприц-концентратора. На примере тест-определения в природной воде экологически опасных кобальта, палладия и родия исследована возможность их определения в виде окрашенных соединений при помощи портативной цветометрической аппаратуры (*RGB*-колориметра-рефлектометра, карманного фотометра или сканера). Рекомендованы визуальные тест-методики для обнаружения ультрамалых содержаний указанных элементов в природной воде при проведении ее скрининга.

5.7. ПРИЛОЖЕНИЕ к Разделу 5

Визуальные тест-методики определения кобальта, палладия и родия

1. Методика измерения 0.01–1.0 мг/дм³ (0.01–1.0 мкг/см³) примесей кобальта

Визуально-инструментальное определение кобальта основано на каталитической окислении пирокатехина пероксидом водорода в щелочной среде в присутствии кобальта (II), которое сопровождается появлением окраски продуктов окисления. Количество кобальта (II) пропорционально интенсивности окрашивания или площади окрашенной зоны после прохождения реакции.

Метод измерения – визуальная индикация. Основана на оценке разницы в окрашивании бумажного носителя с нанесенным анализируемым раствором и холостой пробы, не содержащей кобальт, или на измерении площади окрашенного пятна, зависящей от концентрации кобальта в растворе, которую находят по градуировочному графику.

Измерения проводят при комнатной температуре 18–25°C и нормальном атмосферном давлении.

Длительность выполнения всех операций составляет 3–5 мин.

Реактивы и растворы. Стандартный раствор кобальта (II) с концентрацией 1.00 г/дм³ в 2М HCl готовят по ГОСТ 4212-76. Пирокатехин, C₆H₄(OH)₂, хч. Пероксид водорода, H₂O₂, 30%-ный раствор, хч. Боратный буферный раствор с рН=11. Вода деионизованная с электропроводностью 0.05 мкСм/см (или дистиллированная).

Все водные растворы готовят на деионизованной или дистиллированной воде. Рабочие растворы кобальта (II) готовят последовательным разбавлением исходного стандартного раствора в день проведения анализа. Раствор буры 0.05 М готовят растворением соответствующей навески в 500 см³ деионизованной воды. 1%-ный раствор пирокатехина в буферном растворе готовят растворением соответствующей навески реагента в 25 см³ деионизованной воды и добавлением 25 см³ боратного буферного раствора с рН=11 (соотношение объемов растворов 1:1). Раствор готовят в день проведения анализа. 5%-ный раствор пероксида водорода готовят разбавлением 30%-ного раствора деионизованной водой.

Подготовка тест-средства на бумаге ("сендвича"). Фильтровальную бумагу "белая лента" нарезают квадраты размером 40x40 мм и разделяют все квадраты на два одинаковых набора. Каждый из одного набора нарезанных квадратов (1) смачивают 4·10⁻⁴ дм³ смеси пероксиду водорода и буферного раствора с рН=11 в соотношении 1:1 и сушат в сушильном шкафу при t°=40°C до полного высыхания. Каждый из второго набора нарезанных квадратов (2) смачивают 4·10⁻⁴ дм³ 1%-ного раствора пирокатехина в боратном буферном

растворе с $\text{pH}=11$ и тоже сушат в сушильном шкафу при $t^\circ=40^\circ\text{C}$ до полного высухания. Высушенные бумажные квадраты (1) и (2) складывают по парам, формируя "сендвич", каждую пару размещают в рамке для слайдов и зажимают в ней или упаковывают в полимерную пленку (со стороны квадрата (1) в пленке проделывают отверстие для ввода анализируемого раствора).

Срок хранения сухих тест-средств в герметичной таре – 1 неделя в сухом и темном месте или 1 год в холодильнике.

Построение градуировочного графика. Готовят растворы кобальта (II) с массовыми концентрациями 0; 0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 1.00 мг/дм³ в день проведения анализу последовательным разбавлением деионизованной водой рабочего раствора с массовой концентрацией 10.0 мг/дм³ кобальта (II).

Для приготовления тест-шкалы на тест-средство в слайдах или пленке наносят по $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора кобальта (II) с концентрациями 0; 0.01; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 1.0 мг/дм³. В "холостую" пробу вместо раствора кобальта (II) вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды. Через 3 мин после нанесения раствора линейкой измеряют длину полуосей эллипсообразного пятна a и b розового цвета, которое образуется в результате протекания реакции. Вычисляют площадь S пятна по формул $S = \pi ab$ и строят градуировочную зависимость в координатах: S , мм² – концентрация кобальта (II), мг/дм³.

Для более надежного измерения площади окрашенного пятна применяют сканирование слайдов в слайд-адаптерах на сканере через 3 мин после начала реакции (после введения последнего раствора) с массовыми концентрациями кобальта (II) 0; 0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 1.00 мг/дм³. Далее длины полуосей a и b розовых пятен измеряют на сканированном изображении в графическом редакторе с помощью инструмента "линейка". После этого вычисляют площади пятен и строят градуировочную зависимость по алгоритму, приведенному выше.

Экспресс-тестирование выполняют нанесением на тест-средство $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ анализируемой воды. В "холостую" пробу вместо анализируемого раствора вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизированной воды. Далее измеряют площадь,

как при построении градуировочного графика, а затем по заранее построенному градуировочному графику находят концентрацию кобальта (II).

При проведении скрининга (обнаружение) природной воды на наличие кобальта (II) слайд, на который наносили раствор для тестирования, через 3 мин помещают возле "холостой" пробы и сравнивают их окраску.

Для определения кобальта (II) анализируемый раствор наносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ анализируемого раствора на тест-средство (вложенное в слайд-адаптор или запечатанное в пленку). В "холостую" пробу вместо анализируемого вносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды). Через 3 мин после нанесения линейкой измеряют длины полуосей a и b розового пятна. Вычисляют площадь пятна, как указано выше, и находят среднее значения для каждой концентрации кобальта (II) по градуировочному графику, построенному заранее, или из уравнения градуировочной зависимости.

2. Методика измерения $0.004\text{--}0.08$ мг/дм³ ($4\text{--}80$ нг/см³) примесей палладия

Визуально-колориметрическое определения палладия основано на извлечении из воды с помощью шприц-концентратора окрашенного тройного комплекса палладия (II) з родамином бЖ и йодид-ионами на таблетках из ППУ с последующим сравнением окраски полученных таблеток со стандартной цветовой шкалой. Количество палладия пропорционально интенсивности красно-бурой окраски таблетки ППУ.

Метод измерения – визуальная индикация. Основан на оценке разницы цвета окрашенных таблеток после проведения сорбции из растворов анализируемой и "холостой" проб или на сравнении окраски исследуемой таблетки с предварительно подготовленной цветовой шкалой на ППУ.

Измерения проводят при комнатной температуре $18\text{--}25^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении.

Длительность выполнения всех операций – 10 мин; длительность операции концентрирования – 3 мин.

Реактивы и растворы. Стандартный раствор палладия (II) (МСО 0530:2003) с концентрацией 1.00 г/дм³ в 2 М НСl. Родамин 6Ж, чда. Йодид калия, KI, хч. Пенополиуретан на основе простых эфиров, марка 22-3.0. Цитратный буферный раствор с рН=4. Вода деионизованная с электропроводностью 0.05 мкСм/см (или дистиллированная).

Все водные растворы готовят на деионизованной воде. Рабочие растворы палладия (II) готовят последовательным разбавлением исходного стандартного раствора с концентрацией 1.00 г/дм³ в день проведения анализа.

Подготовка пенополиуретана. Таблетки ППУ диаметром 16 мм и массой ~ 0.025 г вырезают металлическим пробойником из листа полимера толщиной 5 мм. Таблетки очищают выдерживанием в растворе 1 М H₂SO₄ в течение 1 ч, затем промывают водой до нейтральной среды и высушивают на воздухе. Очищенные таблетки ППУ хранят в сухом и темном месте.

Построение стандартной цветовой шкалы. Готовят растворы палладия (II) с массовыми концентрациями 0; 0.004; 0.008; 0.016; 0.020; 0.040; 0.056; 0.08 мг/дм³ в день проведения анализа последовательным разбавлением водой рабочего раствора с концентрацией 10.0 мг/дм³ палладия (II). Для построения тест-шкалы, которую готовят заранее, к 25 мл цитратного буферного раствора добавляют 6.0 мл 5%-ного раствора KI, нужное количество раствора палладия (II), 2.0 мл 0.01%-ного раствора родамина 6Ж и разбавляют водой до 250 см³. В "холостую" пробу вместо раствора палладия (II) вводят 5·10⁻⁵ дм³ деионизованной воды. Полученный раствор переносят в стакан, заправляют таблетку ППУ в насадку шприц-концентратора (вместо иглы) и в течение ~ 3 мин осуществляют сорбционное концентрирование окрашенного комплекса палладия (II) путем 10–12 прокачиваний через шприц (в прямом и обратном направлении) всего раствора в стакане по порциям ~ 20 мл каждая; отработанный раствор выбрасывают. Таблетку с концентратом вынимают, промокают фильтровальной бумагой и высушивают на воздухе в течение 5 мин.

Цветовая шкала с массовыми концентрациями палладия (II) 0; 0.004; 0.008; 0.016; 0.020; 0.040; 0.056; 0.08 мг/дм³ строится после оцифровывания нескольких окрашенных тестовых шкал на ППУ с помощью портативного рефлектометра или планшетного сканера через 20 мин после завершения сорбционного концентрирования. Для этого измеряют цифровые координаты изображений всех таблеток ППУ в системе *RGB*, находят средние значения каждой из трех координат *R*, *G* и *B*, потом создают цветовую шкалу в графическом редакторе и распечатывают ее на офисной бумаге.

Для проведения экспресс-теста сначала получают окрашенный комплекс палладия (II): в мерную колбу емк. 250 см³ вносят 25 мл цитратного буферного раствора, добавляют 6.0 мл 5%-ного раствора KI и 2.0 мл 0.01%-ного раствора роданина 6Ж и разбавляют анализируемой водой до 250 мл. Затем полученный раствор переносят в стакан, заправляют чистую таблетку ППУ в насадку шприц-концентратора и в течение ~ 3 мин осуществляют сорбционное концентрирование комплекса, как в случае построения цветовой шкалы. После этого таблетку с концентратом вынимают, промокают фильтровальной бумагой и высушивают на воздухе в течение 5 мин.

Для проведения скрининга (обнаружение) природной воды на наличие палладия (II) полученную таблетку ППУ помещают возле таблетки "холостого" элемента цветовой шкалы и сравнивают их окраски.

Для определения палладия (II) полученную после концентрирования таблетку ППУ помещают возле стандартной шкалы, элементы которой расположены в порядке возрастания концентрации палладия (II) от 0 до 0.08 мг/дм³, и сравнивают ее окраску с окраской элементов шкалы. В случае совпадения окраски исследуемой таблетки ППУ и конкретного элемента тест-шкалы концентрацию палладия (II) в исследуемой пробе считают равной концентрации палладия (II) в данном элементе этой шкалы. Если цвет таблетки соответствует промежуточному цвету между двумя соседними элементами шкалы, то за концентрацию палладия (II) в анализируемом растворе принимают среднее арифметическое этих двух концентраций.

3. Методика измерения 0.005–0.8 мг/дм³ (5–80 нг/см³) примесей родия

Визуально-колориметрическое определение родия основано на каталитическом окислении Cu(II) в присутствии родия (III) периодатом в щелочной среде, которое сопровождается появлением желтого окрашивания продуктов окисления. Количество родия (III) пропорционально интенсивности окраски раствора после прохождения реакции.

Определение родия (III) по данной методике рекомендовано для анализа воды с небольшой (до 3 мг-экв/дм³) жесткостью.

Метод измерения – визуальная индикация. Основана на оценке разницы в окраске анализируемого раствора и "холостой" пробы или на ее сравнении с предварительно подготовленной цветовой шкалой.

Измерения проводят при комнатной температуре 18–25°C и нормальном атмосферном давлении.

Длительность всех операций составляет около 30 мин – при анализе воды с небольшой жесткостью.

Реактивы и растворы. Стандартный раствор родия (III) (МСО для ААС) с концентрацией 0.999 г/дм³ в 5%-ной HCl. Медь сернокислая пятиводная, CuSO₄ · 5H₂O, хч. Калия периодат, KIO₄, хч. Боратный буферный раствор с рН=9.23. Вода деионизованная с электропроводностью 0.05 мкСм/см (или дистиллированная). Все водные растворы готовят на деионизованной воде. Рабочие растворы родия (III) готовят последовательным разбавлением исходного стандартного раствора с концентрацией 0.999 г/дм³ в день проведения анализа. Раствор CuSO₄ (0.05%-ный) готовят растворением в воде соответствующей навески соли CuSO₄ · 5H₂O.

Подготовка тест-средства.

Ячейки в минипланшетах ИФА (для микробиологических исследований) или в блистерах должны быть сухими, чистыми и предварительно обезжирены этанолом.

В ячейки минипланшета ИФА или блистера вносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора периодата калия в буферном растворе, $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ 0.05%-ного раствора сульфата меди. Полученное таким образом тест-средство с раствором используют непосредственно для тестирования (*первый вариант*) или высушивают содержимое ячеек при комнатной температуре, заклеивают их прозрачной клейкой лентой и сохраняют для последующего использования в тест-анализе (*второй вариант*). Срок хранения сухих тест-средств – 3 месяца в сухом, темном и прохладном месте.

Построение стандартной цветовой шкалы (первый вариант). Тест-шкалу готовят непосредственно перед анализом. Готовят растворы родия (III) с массовыми концентрациями 0; 0.005; 0.01; 0.02; 0.05; 0.10; 0.20; 0.40; 0.80 мг/дм³ в день проведения анализа последовательным разбавлением деионизованной водой рабочего раствора с концентрацией 10.0 мг/дм³ родия (III). Для построения тест-шкалы в ячейку минипланшета ИФА или блистера в день анализа вносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора периодата калия в буферном растворе, $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ 0.05%-ного раствора сульфата меди и $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора родия (III) соответствующих концентраций. В "холостую" пробу вместо раствора родия (III) вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды.

Построение стандартной цветовой шкалы (второй вариант). Тест-шкалу готовят заранее. Ее изготовление предусматривает использование минипланшетов или блистеров, которые уже содержат предварительно высушенные реагенты. В каждую ячейку с помощью микродозатора или инсулинового шприца вносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора родия (III) соответствующей концентрации, в "холостую" пробу вместо раствора родия (III) вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды.

Цветовая шкала с массовыми концентрациями родия (III) 0; 0.005; 0.01; 0.02; 0.05; 0.10; 0.20; 0.40; 0.80 мг/дм³ строится после оцифровывания окрашенных тестовых шкал в ячейках ($n=10$) при помощи портативного рефлектометра или планшетного сканера через 20 мин после начала реакции (после введения последнего раствора). Для этого измеряют цветовые

координаты изображений всех окрашенных ячеек в системе *RGB*, находят средние значения каждой из трех координат *R*, *G* и *B*, затем создают цветовую шкалу в графическом редакторе и распечатывают ее на офисной бумаге при помощи цветного принтера.

Тестирование в полевых условиях. Первый вариант.

Для проведения экспресс-теста в ячейку минипланшета или блистера вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ раствора перйодата калия, $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ 0.05%-ного раствора сульфата меди и $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ анализируемой воды. В "холостую" пробу в другой ячейке вместо анализируемой воды вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды. Растворы выдерживают в течение 30 мин (если жесткость анализируемой воды не превышает 3 мг-экв/дм³).

Тестировани в полевых условиях. Второй вариант.

Экспресс-анализ включает использование заранее подготовленных для тест-анализа минипланшетов или блистеров с предварительно высушенными реагентами. В каждую ячейку с помощью микродозатора или инсулинового шприца вносят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ анализируемой воды. В "холостую" пробу в другой ячейке вместо анализируемой воды вводят $5 \cdot 10^{-5}$ дм³ деионизованной воды. Растворы выдерживают в течение 30 мин (если жесткость анализируемой воды не превышает 3 мг-экв/дм³).

Для проведения скрининга (обнаружение) природной воды на наличие родия (III) водный раствор в ячейке, полученный при выполнении тестирования, помещают возле ячейки с "холостым" раствором и сравнивают их окраски.

Для определения родия (III) водный раствор в ячейке, полученный при выполнении тестирования, помещают возле стандартной шкалы, элементы котрой расположены в порядке возрастания концентрации родия (III) от 0 до 0.8 мг/дм³ и сравнивают ее окраску с окраской элементов шкалы. В случае совпадения окраски расвора в ячейке и конкретного элемента тест-шкалы концентрацию родия (III) в исследуемой пробе считают равной концентрации родия (III) в данном элементе этой шкалы. Если цвет ячейки соответствует промежуточному цвету между двумя соседними элементами шкалы, то за

концентрацию родия (III) в анализируемом растворе принимают среднее арифметическое этих двух концентраций.

Литература

1. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветотрии // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 858–865.
2. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 857–861.
3. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. Применение канера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 2. С. 119–124.
4. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветотрических сканер-технологий // Вестн. Моск. ун-та. 2004. Сер. 2. Т. 45. № 2. С. 131–138.
5. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 581–588.
6. Способ кинетического определения кобальта. Пат. 2132554 Россия, МПК (1999) G01N31/10. / Григорьева Л.А., Додин Е.И. № 98109651/04 ; заявл. 15.05.98 ; опубл. 27.06.99.

7. Крейнгольд С.У., Сосенкова Л.И., Взорова И.Ф., Харченко Л.А. Реакция окисления пирокатехина перекисью водорода, катализируемая кобальтом, и ее аналитическое применение // Труды ИРЕА. 1978. Т. 40. С. 130–135.
8. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Тарасенко Ю.А., Любчик С.Б., Фонсека И. Сорбционно-каталитическое определение микроколичеств палладия и его химического состояния на поверхности углеродных адсорбентов // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. №. 1. С. 61–66.
9. Энсафи А.А., Мансор Х.Р., Чамжангали М.А. Спектрофотометрический метод скоростей реакций для определения ультрамикроколичеств родия по его каталитическому влиянию на окисление нильского голубого периодатом // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 5. С. 483–486.
10. Хомутова Е.Г., Федорина Л.И., Рысев А.П., Головачева В.А. Сульфарсазен в кинетическом и непрерывном проточном определении платиновых металлов / Орган. реагенты в анал. химии. Тез. докл. 7 Всерос. конф., Саратов, 20–25 сент. 1999. Саратов: Изд-во Саратов, ун-та, 1999. С. 81
11. Способ определения кобальта. АС СССР № 1673922, МПК G01N21/25 / Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Паршина И.Н., Рунов В.К. № 4733498/25; заявл. 29.08.89 ; опубл. 30.08.91.
12. Саввин С.Б., Михайлова А.В. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49–56.
13. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитренко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41–66. / Zolotov Yu.A., Tsysin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. No. 1. P. 37–60.
14. ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 22 с.
15. Сніжко Д.В. Рефлектометр для біомедичних досліджень // Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб. 2009. Т. 156. С. 263–267.

16. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Возможности портативного фотоколориметра "Фототест" для его использования в экспресс-анализе // Завод. лаборатория. 2012. Т. 78. № 3. С. 24–27.
17. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Сравнение аналитических возможностей вариантов детектирования в цветометрическом экспресс-анализе с помощью портативных инструментов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 777–781.
18. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.
19. Индикаторная тест-полоска для анализа компонентов жидких сред. Пат. 2161304 РФ, МПК (1999) G01N31/22. / Амелин В.Г., Березкин В.Г. № 99121932/28; заявл. 20.10.99; опубл. 27.12.2000.
20. Максимова И.М., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Сорбция кобальта(II) на гидрофобном силикагеле С16, модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и ее использование для одновременного определения кобальта(II) и никеля(II) в системах проточного анализа // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 6. С. 602–606.
21. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
22. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М: Мир, 1994. 267 с. / Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
23. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: "ИСМА", 2011. 252 с.
24. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. V. 65. № 3. С. 229–234. / Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once Again About Determination and Detection Limits // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. No. 3. P. 223–228.

25. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. Ионные равновесия. Харьков: Изд-во. Харьк. ун-та, 1955. 448 с.

Глава 6

Цветометрия как инструмент для изучения свойств функциональных материалов и воды

Как отмечалось во Введении, химическая цветометрия, отличаясь простотой, экспрессностью и высокой точностью, может служить мощным инструментом в области материаловедения, а именно, применяться для исследования свойств и условий изготовления качественных функциональных материалов.

6.1. Исследование монокристаллов CsI(Tl) для оценки радиационной стойкости и качества сцинтилляторов

Радиационная стойкость монокристаллов является важнейшей характеристикой таких ФМ, как сцинтилляционные материалы, в частности монокристаллов CsI(Tl), используемых в детекторах γ -излучения. При обработке сцинтилляторов γ -излучением возникают индуцированные центры окраски (F-центры), которые проявляют себя в виде полос поглощения в электронных спектрах, снижают световой выход и ухудшают люминесцентные свойства этих материалов. В случае CsI(Tl) образование F-центров связано также с наличием кислородсодержащих анионных примесей в монокристаллах и концентрацией таллия, являющегося активатором [1].

Для исследования радиационной стойкости использовали цифровую RGB-цветометрию и сканер-технологии [2, 3]. В первом случае измеряли цвет образца с использованием портативного RGB-колориметра, а во втором образец сканировали планшетным офисным сканером, оцифровывали изображения, усредняя координаты в выбранной площадке, а затем наносили их на цветовую диаграмму. Образцами являлись обработанные и отполированные

монокристаллы CsI(Tl) цилиндрической формы диаметром 22 мм и длиной оптического пути 60 мм. Нами разработан способ обработки полученных изображений и оценки цветовых координат в системах *RGB*, *CIE LAB*, *HSB*, *HSL* и *CMYK* для выявления закономерностей изменения окраски сцинтилляторов CsI(Tl) при последовательном увеличении дозы их γ -облучения. На рис. 6.1 изображен контейнер с упомянутым монокристаллом (верхняя часть рисунка) и локализация исследуемой площадки, выбранной для измерения координат цвета (нижняя часть рисунка). Заметим, что этот монокристалл до облучения бесцветен, а после облучения приобретает красную окраску.



Рис. 6.1. Монокристалл CsI(Tl) в контейнере до γ -облучения (бесцветный) и после дозы (окрашенный):

- 1 – контейнер;
- 2 – кварцевое стекло;
- 3 – диффузный отражатель;
- 4 – исследуемый монокристалл CsI(Tl)

Поскольку изменение окраски сопряжено со спектральными свойствами материала, необходимо было установить связь между изменением цветовых координат и формой спектра монокристалла CsI(Tl) в видимой области. Оказалось, что для исследований наиболее информативными цветовыми системами являются *RGB*, *CIE LAB* и *HSL*.

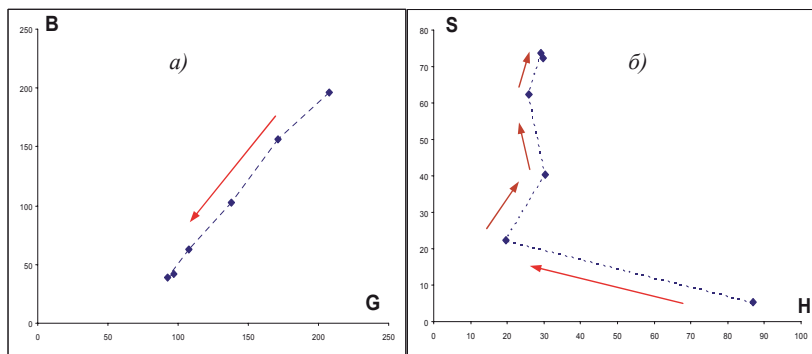


Рис. 6.2. Цветовая диаграмма для оценки качества монокристаллов CsI(Tl). *a)* в системе *RGB*; *б)* в системе *HSL* (стрелками показано изменение окраски образца с увеличением дозы γ -радиации).

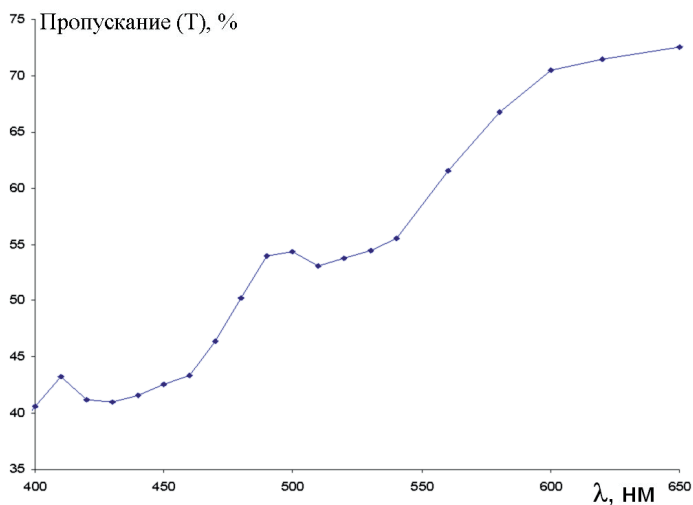


Рис. 6.3. Электронный спектр пропускания монокристалла CsI(Tl) в видимой области после γ -облучения, снятый на спектрофотометре СФ-26.

Из рис. 6.3 видно, что полосы поглощения, обратные пропусканию ($1/T$), находятся в синей (430 нм) и зеленой (530 нм) областях спектра, что соответствует уменьшению значений координат *B* (*Blue*) и *G* (*Green*),

наблюдаемому на диаграмме $B-G$ (рис. 6.2а), и образованию красной окраски монокристалла CsI(Tl) после γ -облучения. На рис. 6.2б видно, что в процессе последовательных облучений цветовой тон (H) практически не изменяется, а насыщенность (S) растет, что свидетельствует о том, что форма спектра поглощения не изменяется, а степень поглощения в синей и зеленой области спектра растет, что подтверждается данными электронной спектроскопии.

С использованием трехцветной RGB -цветометрии и сканер-технологий исследованы цветометрические характеристики монокристаллов CsI(Tl) в виде поперечных срезов, толщиной 14 мм (рис. 6.4а). Для исследований использовались образцы CsI(Tl), отожженные в атмосфере различных газов (воздух, H_2 , I_2), предоставленные одним из технологических отделов "Института сцинтилляционных материалов" НАНУ. Использование сканер-технологии [2, 3] в исследовании поперечных срезов образцов CsI(Tl) позволило оценить радиальное распределение окраски в кристаллах в разных условиях, и, таким образом, оценить эффективность отжига и пригодность сцинтилляторов, изготавливаемых из указанных монокристаллов. На рис. 6.4б приведено радиальное распределение яркости каналов R , G , B в толще кристалла CsI(Tl). На графике видно, что наиболее изменяющимся с возрастанием радиуса параметром является яркость канала B , максимум которого соответствует границе перехода из интенсивно окрашенной центральной зоны кристалла в слабоокрашенную (оптически прозрачную) внешнюю зону.

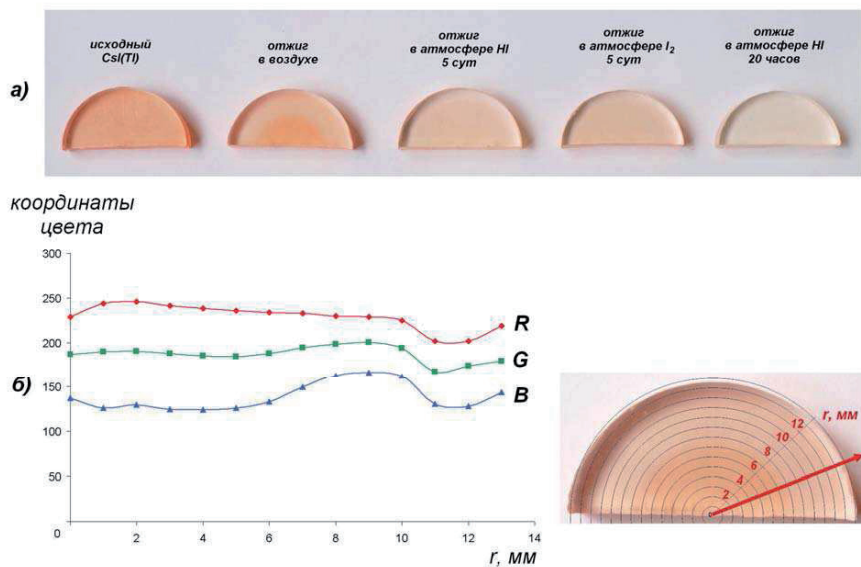


Рис. 6.4. Зависимость цветковых координат от радиуса кристалла CsI(Tl), отожженного в воздухе.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что, исследование радиального распределения F-центров окраски в монокристаллах CsI(Tl) позволяет оценить равномерность их оптических свойств в поперечном сечении, а, следовательно, и пригодность для употребления готовых после отжига сцинтилляторов.

На рис. 6.5 приведена цветовая диаграмма $B-R$ с нанесенными на нее цветовыми характеристиками монокристаллов CsI(Tl), отожженных в разных атмосферах. Используя такую диаграмму можно дать экспрессную оценку степени близости оптических свойств сцинтилляторов к исходному монокристаллу с эталонным качеством. Видно, что наиболее близким к эталонному является монокристалл, отжигаемый в атмосфере HI в течение 5 суток.

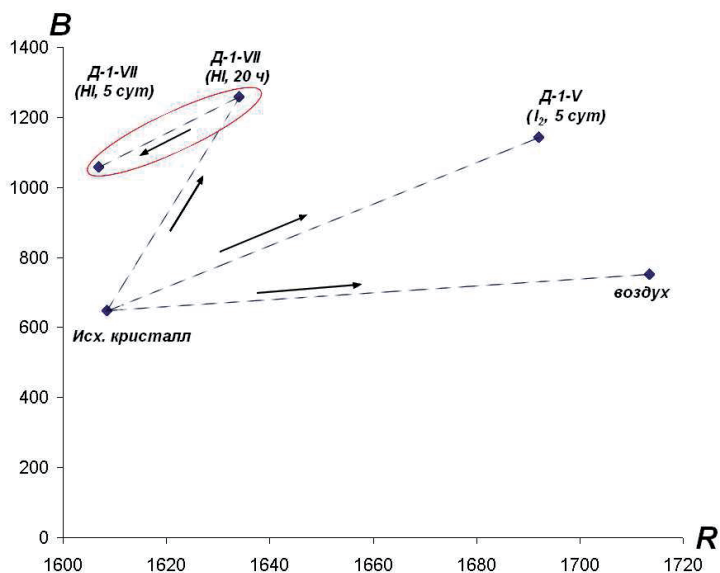


Рис. 6.5. Цветовая диаграмма $B-R$ для оценки качества монокристаллов CsI(Tl). Эллипсом обозначены образцы CsI(Tl) с минимальным количеством F-центров, стрелками – процесс изменения цвета при отжиге, буквами – шифр исследуемых образцов, а в скобках – условия отжига.

Итак, использование сканер-технологии и метода цветowych диаграмм при исследовании радиационной стойкости образцов CsI(Tl) позволило качественно и количественно оценить изменение окраски в монокристаллах без привлечения данных электронной спектроскопии. Результаты измерения RGB -координат образцов с использованием цветowych диаграмм $B-R$ показали перспективность использования экспрессного метода цветометрии для более корректной разбраковки монокристаллов CsI(Tl), чем спектрофотометрия и СДО, благодаря информативности двумерного распределения характеристик цвета.

6.2. Оценка фотоустойчивости красителей

Органические красители, в частности люминофоры, известны как функциональные материалы благодаря своим люминесцентным свойствам и широко применяются при производстве органических сцинтилляторов, а также в лазерной технике, биологии, медицине, аналитической химии и других областях [4, 5].

Под действием излучения в видимой, ультрафиолетовой, рентгеновского областях спектра или γ -излучения люминофоры и любые другие красители способны разрушаться и утрачивать свои функциональные свойства, поэтому важной их характеристикой является фотоустойчивость [4]. Чаще всего потребителя волнует проблема стойкости красителей под действием видимого света. Измерения различных параметров цвета во времени позволяет проследить процесс изменения (ослабления) окраски, происходящего на свету.

Наши исследования показали пригодность и удобство использования цифровой цветометрии для оценки фотоустойчивости на примере таких красителей разных классов, как флуоресцеин, родамин 6Ж, эозин, индигокармин, малахитовый зеленый, метиловый красный. Для этого был использован тестовый стенд, на котором размещали образцы бумаги размером 15x15 мм, пропитанные растворами этих красителей (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Тестовый стенд с образцами бумаги, пропитанными красителями. Каждый ряд состоит из одинаковых (параллельных) проб.

Стенд запечатывали в полиэтиленовую пленку и размещали внутри помещения на оконном стекле ("лицом" к стеклу), подвергая воздействию прямого и рассеянного солнечного света в течение 12 часов в сутки; периодически измеряли цветовые координаты бумажных образцов. Установлено, что для характеристики фотоустойчивости удобно использовать параметр насыщенности ΔS , характеризующий интенсивность определенного цветового тона. Скорость разрушения красителей под воздействием света определяется изменением насыщенности ΔS во времени, описываемого экспоненциальной кривой 1-го порядка (рис. 6.7).

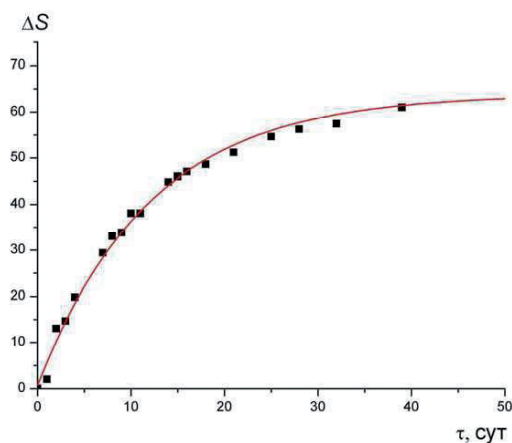


Рис. 6.7. Зависимость параметра ΔS для родамина 6Ж от времени воздействия света.

Количественно фотоустойчивость красителя можно оценить величиной периодом полураспада окраски ($\tau_{1/2}$) – интервалом времени, при котором насыщенность образцов ΔS уменьшается вдвое. Результаты оценки фотоустойчивости исследованных красителей приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1.

Результаты оценки фотоустойчивости красителей

Краситель	Уравнение зависимости ΔS	$\tau_{1/2}$, сут	s_r (n = 5)
Флуоресцеин	$\Delta S = 75.17 - 74.25e^{-\tau/5,07}$	3.5	0.11
Родамин 6Ж	$\Delta S = 63.94 - 63.20e^{-\tau/12,08}$	9.0	0.08
Эозин	$\Delta S = 53.80 - 54.36e^{-\tau/0,87}$	0.6	0.08
Индигокармин	$\Delta S = 28.18 - 27.45e^{-\tau/23,39}$	15.8	0.05
Малахитовый зеленый	$\Delta S = 45.25 - 39.73e^{-\tau/13,33}$	8.5	0.11
Метиловый красный	$\Delta S = 27.49 - 27.29e^{-\tau/28,30}$	16.5	0.05

Из табл. 6.1 видно, что из исследованных ксантеновых красителей наименее фотоустойчивыми оказались эозин и флуоресцеин, а наиболее – родамин 6Ж.

Из остальных трифенилметановых, кубовых и азокрасителей наиболее фотоустойчивые – индигокармин и метиловый красный.

6.3. Цветометрический анализ жидкостей

Портативный *RGB*-колориметр-рефлектометр, разработанный в лаборатории оптохемотроники ХНУРЭ [6], авторы настоящей монографии доработали путем изготовления к нему приставки в виде закрытого кюветного отделения, предназначенного для стандартных (квадратных в сечении) кювет с толщиной слоя $l = 1$ см. При этом, источник света запитывался от USB-порта (рис. 6.8). Такое усовершенствование позволило использовать указанный колориметр для измерения цветовых координат жидкостей. После юстировки и калибровки источника стало возможным измерение *RGB*-параметров жидкостей в диапазоне 0–4095 ед. с точностью 0.1%.

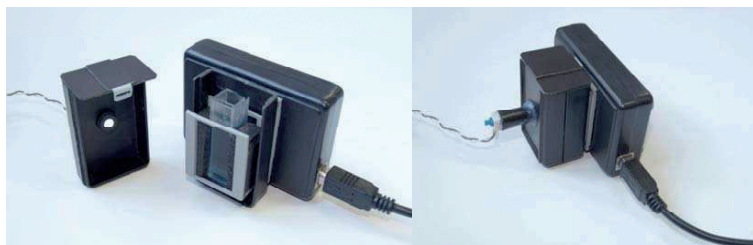


Рис. 6.8. Приставка к цифровому *RGB*-колориметру для измерения жидкостей в стандартной кювете от спектрофотометра.

Кроме описанного выше усовершенствования упомянутого колориметра, был разработан способ помещения исследуемой жидкости в цилиндрический плоскодонный сосуд, оборудованный снаружи специальным отражателем (рис. 6.9). Такая оптическая схема при измерении цветовых координат позволяет существенно повысить чувствительность определения окрашенных

примесей в жидкостях (в ~ 10 раз по сравнению с измерениями в проходящем свете), что, соответственно, приводит к 10-кратному снижению предела определения.

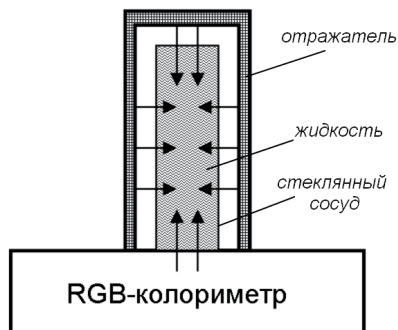


Рис. 6.9. Схема установки для цветометрирования жидкостей в цилиндрическом сосуде.

Предлагаемый способ цветометрирования жидких проб опробовали для измерения цвета водных растворов смеси органических индикаторов (универсальный pH-индикатор). В результате установлена линейная зависимость удельной координаты $R^*=R/(R+G+B)$ от pH в диапазоне от 1 до 10, при использовании которой в качестве градуировочного графика (рис. 6.10), можно на практике проводить экспресс-определение pH исследуемых водных растворов.

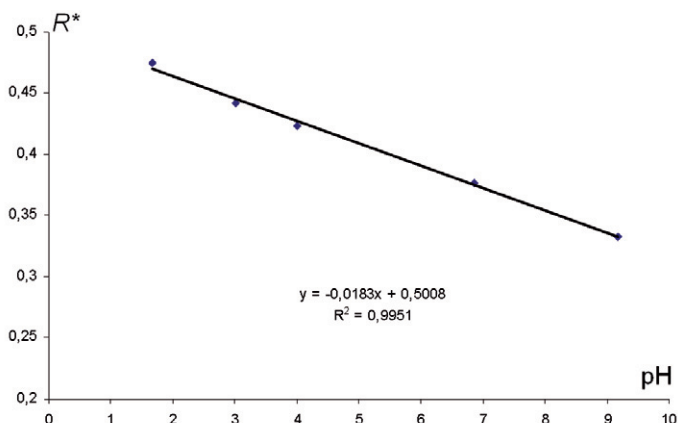


Рис. 6.10. Градуировочная зависимость R^* от pH.

Правильность полученных результатов подтвердили с помощью метода потенциометрии на реальных образцах природной воды. Сходимость результатов определения характеризовалась малыми значениями $s_r=0.01-0.02$. Следует заметить, что подобный характер зависимости $R^*(\text{pH})$ был установлен также для изменения окраски смеси индикаторов, нанесенной и высушенной на бумажной подложке, при прибавлении капли анализируемого раствора.

6.4. Определение цветности воды

Известно, что одним из контролируемых параметров в гидрохимическом анализе является цветность природной воды [7], выражаемая в градусах. Для ее оценки мы и применили *RGB*-колориметр, адаптированный, как описано в разделе 6.3, для измерения цвета жидких проб. В качестве градуировочной шкалы выбрали хром-кобальтовую шкалу растворов, приготовленную согласно [8]. Для оценки правильности проводили сравнение результатов, получаемых с помощью спектофотометра СФ-2000-Био и с использованием портативного *RGB*-колориметра, снабженного приставкой для измерения жидких проб.

Градуировочные графики, линейные в диапазоне 5–70 градусов, строили в координатах: светопоглощение – цветность или яркость канала (B) – цветность, соответственно. Для исследования брали пробы природной воды с разной цветностью и модельные растворы с заданной цветностью (табл. 6.2).

Таблица 6.2.

Результаты определения цветности образцов природной воды и модельных растворов (число опытов $n = 5$)

Образец	Цветность, град	Цветность (RGB), град	Цветность (СФ), град	$s_r(RGB)$	$s_r(СФ)$
Мод. р-р № 1	7	5.4±1.7	7.3±0.2	0.3	0.03
Мод. р-р № 2	33	31.6±1.6	32.8±0.3	0.02	0.01
Мод. р-р № 3	65	64.±4.1	63.2±0.1	0.07	0.01
Поверхн. вода 1	Неизв.	146.5±2.4	148.3±0.3	0.02	0.01
Поверхн. вода 2	Неизв.	24.1±1.5	16.3±0.3	0.07	0.02

Данные таблицы свидетельствуют об удовлетворительном совпадении (с учетом доверительных интервалов) результатов анализа, полученных с помощью спектро- и цветометрии, что говорит об их правильности. Видно также, что случайные погрешности для обоих методов, за исключением модельного раствора № 1, одного порядка и невелики. Однако следует подчеркнуть, что способ определения цветности методом цветометрии имеет преимущества по сравнению со стандартной спектрофотометрической (СФ) методикой [7]. В частности, к явным преимуществам относятся портативность метода, что позволяет выполнять анализ в полевых условиях на месте отбора проб, и возможность определения цветности воды с различной природой окраски (для сравнения: по ГОСТу предусмотрена оценка при $\lambda = 380$ нм только "желтизны", которая, как правило, обусловлена присутствием гуматов и железа).

6.5. Цветометрический сенсор влажности для экспресс-анализа жидкостей

При производстве ФМ важное значение имеет контроль влажности органических растворителей, применяющихся в процессе разработки и синтеза этих ФМ, поскольку присутствие воды в конечной продукции зачастую определяет ее качество и заданные свойства. Для экспрессного контроля влажности газообразных и жидких ФМ и их полупродуктов в последнее время, в соответствии с тенденцией минимизации аналитического оборудования, наиболее подходящим инструментом могут служить сенсоры. В литературе описаны оптические (цветовые) сенсоры, основанные на свойствах некоторых веществ изменять свою окраску в присутствии следов воды в широком интервале ее концентраций [9–17]. Но подобные цветовые сенсоры предназначены, в основном, для определения влажности газов. Информация же о способах экспресс-определения влажности жидкостей носит эпизодический характер. Поэтому целью еще одного нашего исследования явилась разработка цветового сенсора влажности для определения воды в жидких ФМ, в частности, в неполярных органических растворителях, алифатических спиртах, этилацетате.

Известны вещества, способные изменять окраску в присутствии воды; к ним относятся галогениды кобальта, соли ванадия, некоторые сольватохромные красители, кислотно-основные индикаторы [11–13, 15–17]. Так, например, в качестве индикаторов влажности можно использовать безводный хлорид кобальта, хлораниловую кислоту, метиленовый синий и кристаллический фиолетовый. Нами для исследований выбраны хлораниловая кислота [18] и CoCl_2 .

В качестве носителей для указанных индикаторов опробованы α - и γ -оксид алюминия, силикагель С60, целлюлозная пленка, иониты КУ-2 и АВ-17, которые пропитывали водными или водно-спиртовыми растворами соответствующих индикаторов влажности [19]. Наилучшим носителем для

CoCl_2 оказался катионит КУ-2; последний после его пропитки водным раствором хлорида кобальта высушивали при 150°C до темно-синего цвета (до полного удаления кристаллизационной воды). В присутствии воды цвет высушенных гранул за счет образования кристаллогидрата изменяется с темно-синего до желтовато-розового, причем, скорость этого изменения зависит от концентрации воды. А для хлораниловой кислоты, как выяснилось, наилучшим является анионит АВ-17. Оказалось, что хлораниловую кислоту можно либо вводить (без анионита) в анализируемую жидкость и измерять цветовые координаты раствора, либо наносить кислоту на анионит, затем высушивать и далее использовать как элемент сенсора. Желто-оранжевая окраска высушенного анионита в присутствии воды переходит в красную (батохромный сдвиг). На примере этанола, метанола и этилацетата (влажность 0.03–7 мас. %) установлено, что в случае системы CoCl_2 – катионит КУ-2 наибольшее изменение во времени претерпевает цветовой параметр ΔR (система *RGB*), а скорость изменения яркости (тангенс угла наклона градуировочной прямой) возрастает с увеличением содержания воды в пробе. Этот параметр может быть использован для кинетического определения воды, при котором время служит аналитическим сигналом. Выяснилось, что в диапазоне концентраций воды 0.2–100 мас. % это время составляет 5–20 мин, а при содержаниях воды < 0.2 мас. % оно увеличивается до 30 мин.

Предлагаемая модель сенсора представляет собой стеклянный контейнер с крышкой объемом ~ 2 мл, в который помещают навеску носителя (ионита) с подходящим индикатором влажности. Контейнер совмещают с портативным *RGB*-датчиком, который измеряет цветовые координаты и передает их на компьютер. Примечательно, что ионит в контейнере легко регенерируется сушкой и может быть использован многократно.

Подтверждением того, что цифровая цветометрия может служить мощным инструментом в области материаловедения, являются описанные в этом разделе простые и надежные способы решения ряда задач, разработанные

авторами настоящей монографии. Так, при исследовании радиационной стойкости сцинтилляционных монокристаллов использование сканер-технологии и метода цветowych диаграмм позволяет оценивать изменение окраски этих объектов без привлечения в таких случаях данных электронной спектроскопии. Цифровая цветометрия оказалась привлекательной для оценки фотоустойчивости органических красителей. При этом измерения различных параметров цвета во времени позволяет проследить кинетику изменения окраски на свету; выяснилось, что устойчивость красителя, по аналогии с радиоактивным распадом, количественно можно оценивать величиной периодом полураспада его окраски. Усовершенствованный авторами портативный *RGB*-колориметр-рефлектометр, предназначенный для исследования твердых проб, стал пригодным для цветометрического анализа окрашенных водных растворов. Метод цифровой цветометрии, в отличие от стандартной спектрофотометрической методики, позволяет на месте отбора проб контролировать такой важный параметр гидрохимического анализа, как цветность природной воды, характеризующейся не только желтизной, но и другими окрасками. Для экспрессного контроля влажности жидкостей предложен цветовой сенсор (подобные сенсоры предназначены, в основном, для определения влажности газов), модель которого состоит из стеклянного контейнера с носителем, содержащим индикатор влажности, и портативного *RGB*-датчика, связанного с компьютером.

Литература

1. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: АКТА, 2000. 408 с.
2. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Сравнение аналитических возможностей вариантов детектирования в цветометрическом экспресс-анализе с помощью

портативных инструментов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 777–781.

3. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 11. С. 119–124.
4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 2-е изд. Перераб. М.: Химия, 1984. 336 с.
5. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. Харьков: "Институт монокристаллов", 2002. 448 с.
6. Сніжко Д.В. Рефлектометр для біомедичних досліджень // Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб. 2009. Т. 156. С. 263–267.
7. ГОСТ Р 52769-2007. Вода. Методы определения цветности.
8. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь Л.: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
9. Yeо T.L., Sun T., Grattan K.T.V. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement (Review) // Sens. Actuators, A. 2008. V. 144. P. 280–295.
10. Itagaki Y., Nakashima S., Sadaoka Y. Optical humidity sensor using porphyrin immobilized Nafion composite films // Sens. Actuators, B. 2009. V. 142. P. 44–48.
11. Cha S., Choi M.G., Jeon H.R., Chang S.-K. Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents // Sens. Actuators, B. 2011. V. 157. P. 14–18.
12. Tsigara A., Mountrichas G., Gatsouli K., Nichelatti A., Pispas S., Madamopoulos N., Vainos N.A., Du H.L., Roubani-Kalantzopoulou F. Hybrid polymer/cobalt chloride humidity sensors based on optical diffraction // Sens. Actuators, B. 2007. V. 120. P. 481–486.
13. Carmona N., Herrero E., Llopis J., Villegas M.A. Chemical sol-gel-based sensors for evaluation of environmental humidity // Sens. Actuators, B. 2007. V. 126. P. 455–460.

14. Pinheiro C., Lima J.C., Parola A.J. Using hydrogen bonding-specific interactions to detect water in aprotic solvents at concentrations below 50 ppm // *Sens. Actuators, B*. 2006. V. 114. P. 978–983.
15. Zanjanchi M.A., Sohrabnezhad Sh. Evaluation of methylene blue incorporated in zeolite for construction of an optical humidity sensor // *Sens. Actuators, B*. 2005. V. 105. P. 502–507.
16. Citterio D., Minamihashi K., Kuniyoshi Y., Hisamoto H., Sasaki S., Suzuki K. Optical Determination of Low-Level Water Concentrations in Organic Solvents Using Fluorescent Acridinyl Dyes and Dye-Immobilized Polymer Membranes // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 5339–5345.
17. Raimundo I.M. Jr., Narayanaswamy R. Evaluation of Nafion-Crystal Violet films for the construction of an optical relative humidity sensor // *Analyst*. 1999. V. 124. P. 1623–1627.
18. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Лемишко Т.Н. Спектрофотометрическое определение влажности этиленгликоля с использованием сольватохромных свойств хлораниловой кислоты // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 1. С. 61–67.
19. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк Т.А. Разработка и применение сенсора влажности жидкостей с цветометрическим детектированием / Тези доп. ІХ Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, Донецьк, 16–20 вересня 2013. С. 147.

Глава 7

Использование портативных инструментов в цветиметрическом экспресс-анализе

Поскольку экспресс-анализ в полевых условиях сопряжен с необходимостью использования портативной измерительной аппаратуры, для колориметрического анализа жидкостей, газов и твердых образцов применяются различные компактные устройства [1–3].

Авторами [1] разработан фотоколориметр-рефлектометр, состоящий из вольтметра с автономным элементом питания, электрического блока питания для светодиодов и футляра с трубками и имеющий две оптопары, которые содержат источники излучения – светодиоды и фотоприемники, включенные по дифференциальной схеме и образующие два оптических канала; при этом один из каналов выполнен как канал отражения и образует рефлектометр. В качестве фотоприемников выбраны фототранзисторы, образующие вместе со светодиодами два плеча мостовой измерительной схемы. Прибор снабжен сменными приставками для получения спектров пропускания и отражения в видимой области спектра жидких и твердых образцов работы с газообразными, жидкими и твердыми образцами.

Известен портативный фотоколориметр [2], состоящий из измерительного и оптического блоков; последний содержит источник излучения с переключателем и фотодетектор светового пучка от анализируемой среды, размещаемой в кювете для анализа жидких сред. Принцип работы фотоколориметра основан на измерении тока фотодетектора и на автоматическом вычислении светопоглощения исследуемого раствора при прохождении через него светового пучка от источника излучения (светодиода).

В лаборатории "Аналитической оптоэлектроники" Харьковского национального университета радиоэлектроники разработан колориметр-рефлектометр для экспрессного измерения цвета в системе *RGB* [3]. Программное обеспечение рефлектометра позволяет градуировать его под

различные твердые носители, а управление устройством производится с помощью персонального компьютера через USB-интерфейс.

Авторы данной монографии разработали простейшее, миниатюрное и дешевое устройство, пригодное для экспресс-анализа в полевых условиях, как для фотометрирования окрашенных и мутных растворов, так и для окрашенных твердых полупрозрачных образцов [4–6]. Благодаря простоте и миниатюрности разработанный минифотоколориметр "Фототест" может найти применение при мониторинге окружающей среды.

7.1. Использование портативного фотоколориметра "Фототест"

В предлагаемом фотоколориметре "Фототест" (рис. 7.1) применена промышленная усилительно-измерительная схема (мультиметр) и предложенные авторами пленочные светофильтры. Фотоколориметр включает одну оптопару в компактном корпусе. В качестве источника света в оптопаре выступает светодиод, а в качестве фотоприемника (фотодетектора) – фотодиод или фоторезистор, размещенные в сменных блоках. Фотодетектор подключен в фотогальваническом режиме без внешнего напряжения к цифровому мультиметру (DT-830B, фирмы S-Line, Китай), причем при использовании фотодиода выбирают режим милливольтметра (режим измерения электродвижущей силы, E), а при использовании фоторезистора – режим омметра. Питание фотоколориметра осуществляется от трех щелочных микробатарей типа LR44 (AG13), размещенных в корпусе устройства.



Рис. 7.1. Портативный фотоколориметр "Фототест". Слева – мультиметр, справа – фотоколориметр, сверху – шариковая ручка, облегчающая масштабирование.

Конструкция фотоколориметра предусматривает возможность его применения для измерения оптической плотности твердых полупрозрачных образцов (окрашенных пленок, бумаг, таблеток пенополиуретана, стекол, и т.д.) диаметром 7–25 мм. Анализируемые твердые образцы размещают на предметном столике из зачерненного материала непосредственно над фотодетектором. Для работы с жидкими веществами рекомендовано использовать кварцевые цилиндрические кюветы, диаметром 25 мм и внутренней толщиной 10 мм. Для микрообъемов жидкости предусмотрены кюветы-ячейки диаметром 8–9 мм и толщиной 5 мм, изготовленные из прозрачного пластика.

Отсутствие дополнительной усилительной схемы в фотоколориметре обеспечивает минимальный уровень шумов и паразитных сигналов. Однако из-за подключения фотодетектора в фотогальваническом режиме чувствительность разрабатываемого фотоколориметра ниже, чем при

использовании мостовых схем. Для компенсации меньшей чувствительности в качестве источника света выбран белый суперяркий светодиод с яркостью не менее 13 кд с узкой направленностью (не шире 10–15°), излучающий в видимом диапазоне спектра. Конструкционно светодиод расположен на минимальном расстоянии от фотодетектора и отъюстирован таким образом, чтобы центр радиального светового пятна от фокусирующей системы светодиода совпадал с центром полупроводникового кристалла фотодетектора.

Инструментальная погрешность измерений определяется, главным образом, погрешностью измерительного блока – мультиметра. Паспортная точность мультиметра в режиме милливольтметра и в режиме омметра приведена в табл. 7.1.

Таблица 7.1.

Технические характеристики мультиметра

Предел измерений	Разрешение	Точность
200 мВ	100 мкВ	$\pm 0.25\% \pm 2$ ед. счета
200 Ом	0.1 Ом	$\pm 0.8\% \pm 2$ ед. счета
2000 Ом	1 Ом	$\pm 0.8\% \pm 2$ ед. счета
20 кОм	10 Ом	$\pm 0.8\% \pm 2$ ед. счета
200 кОм	100 Ом	$\pm 0.8\% \pm 2$ ед. счета
2000 кОм	1 кОм	$\pm 1\% \pm 2$ ед. счета

Так как значения ЭДС или сопротивления, измеряемые мультиметром, пропорциональны интенсивности светового пучка, то светопоглощение равно отношению значений ЭДС или сопротивления, полученных для холостого (с нулевым содержанием анализируемого компонента) и анализируемого образцов. По правилам арифметических действий с погрешностями при делении [7] максимальная инструментальная погрешность измерения ЭДС или сопротивления равна сумме относительных погрешностей измерения этих величин, поэтому, в соответствии с табл. 7.1, она составляет ± 1.4 мВ. Следовательно, минимальное значение ЭДС, которое может быть измерено с

максимально возможной для количественного анализа погрешностью 30%, должно составлять 4 мВ; при этом следует учесть, что во время логарифмирования число значащих цифр в мантиссе должно быть равно числу цифр, содержащемуся в нестепенном члене логарифма.

Для работы с устройством образец или кювету с раствором располагают на предметный столик и закрывают крышкой осветительного блока с помещенным в нее светофильтром, совмещая юстировочные метки. На селекторе мультиметра выбирают режим милливольтметра или омметра (в зависимости от типа фотодетектора). Для измерений нажимают кнопку питания светодиода в течение 1–2 с пока не установится постоянное показание на дисплее мультиметра. При построении градуировочных графиков фиксируют значения ЭДС (в милливольтках) или сопротивления (в омах) для холостого и испытуемого образцов (E_0 или R'_0 и E или R'). В случае линейной градуировочной зависимости светопоглощения A от концентрации компонента (C) значение A рассчитывают по формуле:

$$A = \lg(E_0/E) = \lg(R'/R'_0) = kC, \quad (7.1)$$

где k – тангенс угла наклона градуировочного графика, построенного в координатах $A - C$.

Величиной темнового сигнала при расчете A можно пренебречь, так как из-за отсутствия предусилительной схемы значения ЭДС (сопротивления) темнового тока намного ниже, чем погрешность измерения мультиметра.

Зависимость A от C часто бывает нелинейная, поэтому для получения линейного градуировочного графика такие зависимости удобно линеаризовать по формуле, взятой из [8]:

$$\ln[a_0/(A - y_0)] = k_1 C/t, \quad (7.2)$$

где a_0 , y_0 и t – параметры экспоненциального уравнения вида $A = y_0 + a_0 e^{-C/t}$, k_1 – тангенс угла наклона градуировочного графика, построенного в координатах $t \ln[a_0/(A - y_0)] - C$.

7.1.1. Определение кобальта, железа и нитритов с помощью портативных инструментов

Проверку работоспособности таких портативных инструментов, как фотоколориметр "Фототест" и портативный рефлектометр-колориметр, проводили на примере определения NO_2^- или тиоцианатных комплексов Co(II) и Fe(III) после сорбции на ППУ. Методики сорбции на ППУ нитритов и указанных окрашенных комплексов кобальта, железа описаны в [9, 10]. В качестве сорбента использовали ППУ марки 22-3.0 на основе простых эфиров. Таблетки ППУ диаметром 16 мм вырезали металлическим пробойником из листового полимера толщиной 5 мм. Таблетки очищали выдерживанием в 0.1 М HCl в течение 1 ч, затем промывали водой до $\sim \text{pH} = 7$ промывной жидкости и высушивали на воздухе. Масса таблетки ППУ составляла ≈ 0.025 г. При проведении анализа готовили стандартные градуировочные шкалы на таблетках ППУ. По результатам измерения шкал строили градуировочные графики в координатах аналитический сигнал – концентрация или содержание компонента. В случае "Фототеста" аналитическим сигналом служило светопоглощение, а в случае рефлектометра – одна из цветовых координат *RGB*.

Метрологические характеристики оценивали в соответствии с рекомендациями [11]. Рассчитывали пределы определения и относительное стандартное отклонение середины диапазона градуировочного графика для каждой примеси. Для оценки предела определения S_{lim} , был выбран критерий $6s$, где s – стандартное отклонение аналитического сигнала для холостой пробы [12, 13].

В табл. 7.2 приведены результаты определения кобальта, железа и нитритов на ППУ при помощи рефлектометра и фотоколориметра "Фототест".

Таблица 7.2.

Метрологические характеристики определения Co (II), Fe (III) и NO_2^- на ППУ с помощью рефлектометра и фотометра "Фототест"

Прибор	Исследуемая примесь	Диапазон град. графика, мг/л	C_n	s_r для середины диапазона
Рефлектометр	Co (II)	0.1–1.6	0.012	0.01
	Fe (III)	0.1–1.6	0.08	0.01
	NO_2^-	0.3–2.4	0.016	0.05
"Фототест"	Co (II)	0.1–1.3	0.08	0.06
	Fe (III)	0.05–0.4	0.14	0.17
	NO_2^-	0.3–3.9	0.38	0.15

Из табл. 7.2 видно, что погрешности результатов, полученных с помощью заявляемого устройства, удовлетворяют требованиям количественного анализа, а результаты хорошо согласуются с данными, полученными при помощи рефлектометра. Видно также, что более точные результаты получены с помощью рефлектометра, а погрешность измерения с помощью фотокометра "Фототест", хоть и выше рефлектометра, но в 2–5 раз ниже, чем при визуальном тест-анализе, относительное стандартное отклонение которого составляет 0.25–0.3.

7.1.2. Пленочные светофильтры к фотоколориметру "Фототест"

Для измерения спектров поглощения авторы настоящей монографии вместо множества светодиодов, как это сделано авторами [2], предлагают использовать цветные пленочные светофильтры (рис. 7.2), изготовленные

типографским способом. Изготовление светофильтров осуществляли следующим способом [14]. При помощи программы Spectra (efg's Computer Lab) были найдены соответствия цветовых координат в системе *RGB*, соответствующим длинам волн видимого диапазона спектра от 380 до 760 нм. Для изготовления светофильтров в графическом редакторе Gimp 2.6 создавали круглые графические объекты диаметром 25 мм, используя заливку с найденными параметрами цвета в системе *RGB*, и воспроизводили отпечатки на прозрачной пленке толщиной 0.1 мм при помощи офисного принтера. Преимуществами таких светофильтров является достаточно узкая полоса пропускания света, высокий коэффициент пропускания, исключительная простота изготовления и очень малая стоимость. Кроме того, на практике может быть реализована возможность комбинирования нескольких светофильтров для выделения узкой полосы пропускания.

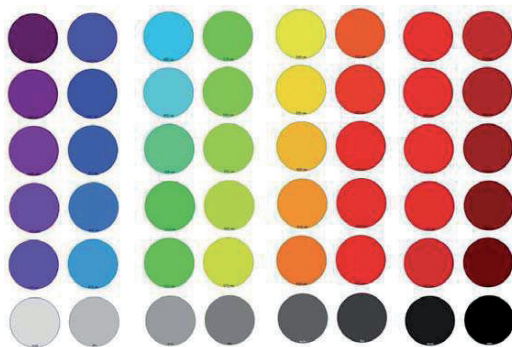


Рис. 7.2. Цветные пленочные светофильтры.

Изготовление цветных пленочных светофильтров нанесением светофильтрующей композиции на прозрачную пленку из полиэфирного материала типографским способом при помощи цветного принтера позволяет существенно снизить их стоимость и время изготовления. Традиционное окрашивание пленок композицией красителей не позволяет контролировать толщину окрашенного светофильтрующего слоя, равномерность его нанесения,

а главное – длину волны максимального пропускания. При использовании же для этой цели цветного принтера можно достичь, как показали наши исследования, точного воспроизведения цвета, а следовательно, и длины волны максимального пропускания такого светофильтра.

Спектральные характеристики изготовленных светофильтров были измерены при помощи спектрофотометра "СФ-2000 Био" в диапазоне длин волн 380–1000 нм. Данные измерений показали, что ширина области максимального пропускания светофильтров составляет около 30–50 нм, что удовлетворяет требованиям к светофильтрам для колориметрических измерений [15].

Изготовленные предложенным способом цветные пленочные светофильтры в сочетании с фотометрическим анализатором "Фототест" могут применяться для колориметрических исследований жидких и твердых образцов, что в ряде случаев, например, при грубой оценке спектральных характеристик сорбированных окрашенных веществ, позволяет заменить стационарный лабораторный спектрофотометр.

Определение светопоглощения окрашенных пленок. Для изготовления пленок в графическом редакторе Gimp 2.6 создавали графические объекты с градацией серого со степенью прозрачности от 0 (полная прозрачность) до 100% (непрозрачность) с интервалом 10%. Рисунки, диаметром 25 мм отпечатывали на прозрачной пленке толщиной 0.1 мм при помощи офисного принтера.

На рис. 7.3 приведен график зависимости десятичного логарифма светопоглощения от логарифма прозрачности пленки.

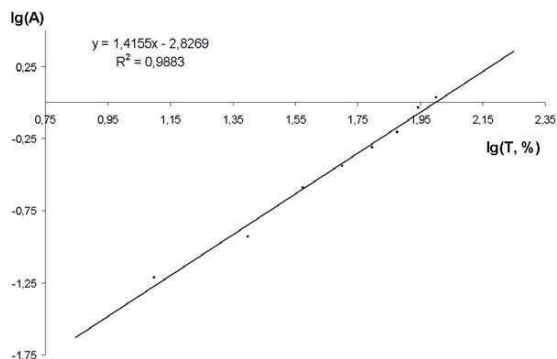


Рис. 7.3. Градуировочная зависимость логарифма светопоглощения (A) от логарифма прозрачности пленки (T, %).

График описывается уравнением $\lg(A) = 1,42 \lg(T) - 2,83$ (коэффициент корреляции $r = 0,994$); прозрачность пленки находили, подставляя измеренное значение A в это уравнение.

Измерение спектров поглощения окрашенных соединений, после сорбции на таблетках ППУ. Устройство "Фототест" позволяет получать спектры поглощения растворов и полупрозрачных твердых образцов в оптическом диапазоне ($\lambda = 380-770$ нм) при использовании пленочных светофильтров.

В качестве примера использовали методику сорбции окрашенных ионных ассоциатов перхлоратов с тионином на таблетках из ППУ диаметром 16 мм и толщиной 5 мм [16, 17]. После сорбции ионных ассоциатов таблетку помещали на предметный столик, закрывали светофильтром и крышкой осветительного блока, совмещая юстировочные метки. Записывали значения ЭДС измеряемых образцов для длин волн ($E_{0\lambda c}$) в диапазоне 380–770 нм с интервалами 10 нм (в области максимума), а также значения ЭДС для каждого светофильтра при отсутствии измеряемого образца ($E_{\lambda c}$). Изменение светопоглощения для данной длины волны (A_λ) рассчитывали по формуле (7.1).

Одновременно эту же таблетку ППУ измеряли на приставке диффузного отражения к спектрофотометру "СФ-2000 БИО" в диапазоне длин волн 400–

760 нм. Аналитическим сигналом служила величина диффузного отражения R , измеряемая относительно контрольного образца, которую преобразовывали в единицы светопоглощения.

На рис. 7.4 показаны зависимости ΔA_λ от длины волны (λ), полученные с помощью устройства "Фототест" и спектрофотометра "СФ-2000 БИО". Видно, что оба спектра имеют одинаковую форму; длина волны максимума поглощения (λ_{max}) для кривой 1 составляет около 610 нм, а для кривой 2 – $\lambda_{\text{max}} = 613$ нм, т.е. максимумы практически совпадают, что позволяет заменить стационарный лабораторный спектрофотометр предлагаемым устройством для приближенной оценки спектральных характеристик сорбированных окрашенных веществ.

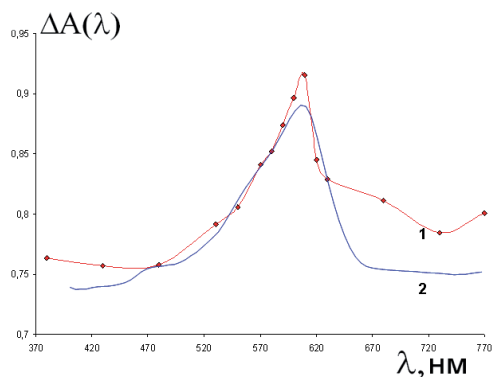


Рис. 7.4. Спектр поглощения ионного ассоциата перхлорат-ионов с тионином, сорбированного на ППУ. 1 – спектр поглощения, полученный с использованием устройства "Фототест", 2 – спектр диффузного отражения, полученный с использованием приставки для спектрофотометра "СФ-2000 БИО".

Таким образом, разработанное портативное фотокolorиметрическое устройство пригодно не только для экспресс-обнаружения, но и для количественного определения микропримесей в воде. От своих аналогов

устройство выгодно отличается простотой, компактностью и невысокой стоимостью.

7.2. Использование портативного рефлектометра и планшетного сканера

Измерение тест-шкал с помощью рефлектометра. Цветовые координаты шкал, исследованных колориметром "Фототест", измеряли также и при помощи портативного рефлектометра [3]. Таблетку ППУ помещали на предметное стекло рефлектометра, прижимали ее белой фторопластовой пластиной и получали средние значения каналов R , G , B , которые выводились в диалоговое окно программы, обеспечивающей работу рефлектометра.

Полученные с помощью рефлектометра или сканера результаты статистически обрабатывали и строили градуировочные зависимости значения каналов R , G , B или ΔE от концентрации микропримеси.

По результатам определения цветовых координат шкал в системе RGB , измеренных при помощи рефлектометра, строили градуировочные зависимости интенсивности того цветового канала (R , G , B), который претерпевал наибольшее изменение, от концентрации. Концентрационные зависимости шкал для экспресс-определения кобальта (II), железа (III), нитритов описываются экспоненциальными уравнениями 1-го порядка. Параметры линеаризованных по формуле (7.2) градуировочных графиков и метрологические характеристики приведены в табл. 7.3. Как видно из таблицы, результаты, полученные при измерении шкал с помощью рефлектометра, отличаются низким уровнем случайной погрешности, характеризуемой относительным стандартным отклонением $s_r = 0.01-0.05$, значения C_{lim} , оцененные в соответствии с [12, 13] в случае $Co(II)$ и $Fe(III)$ примерно равны, а в случае NO_2^- совпадают с ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, что важно при экологическом мониторинге. В случае оценки C_{lim} по b_s критерию

использовали стандартное отклонение измерения цветовых координат R , G или B контрольной пробы.

Измерение тест-шкал с помощью планшетного сканера. В табл. 7.3 приведены результаты определения цветовых координат при помощи сканера с привлечением графического редактора. В качестве аналитического сигнала выбрано общее цветовое различие – ΔE , которое рассчитывали по формуле [1]:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2)^{1/2}, \quad (7.3)$$

где ΔL , ΔA , ΔB – изменения координат цвета в системе CIE LAB. Концентрационные зависимости ΔE для кобальта, железа и нитритов описываются экспоненциальными уравнениями 1-го порядка, причем градуировочные графики этих экспоненциальных функций не переходят в линейный вид при преобразовании по формуле (7.2).

Из табл. 7.3 видно, что пределы определения, оцененные по $6s$ критерию (где s – стандартное отклонение для ΔE контрольной пробы), в случае Fe(III) и NO_2^- находятся ниже ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, а в случае Co(II) – ниже ПДК для питьевой воды.

Тест-шкалы, которые измеряли колориметром "Фототест", сканировали с помощью планшетного сканера Epson V350 Photo в цветном режиме 24 бит с разрешением 300 dpi. Обработку изображений выполняли в графических редакторах Gimp 2.6.7 и Adobe Photoshop 8.0. Для этого изображение каждой таблетки выделяли и применяли функцию "Гауссово размывание" с радиусом 30 пикселей. Выделяли центр полученного изображения и с помощью функции "Гистограмма" находили средние значения координат цвета L , A , B в системе CIE LAB.

В табл. 7.3 приведены метрологические характеристики экспресс-определения Co(II), Fe(III) и нитритов, а также уравнения градуировочных зависимостей для тест-шкал, измеренных при помощи фотоколориметра "Фототест". Видно, что концентрационные зависимости для кобальта и

нитритов описываются экспоненциальными уравнениями 1-го порядка, а железа – линейным. Также видно, что погрешность измерения с помощью фотометра "Фототест" в 2–8 раз ниже, чем при визуальной оценке, которая в зависимости от шага шкалы может составлять 25–50%.

Согласно СанПиН Украины [18], ПДК для Co(II) , Fe(III) и NO_2^- в питьевой воде составляет соответственно 0,3, 0,1 и 3 мг/л, а для вод рыбохозяйственного назначения – 0,05, 0,01 и 0,07 мг/л соответственно. Таким образом, пределы определения, оцененные из концентрационной зависимости s_r [12], для всех трех примесей не превышают их ПДК для питьевой воды (см. табл. 7.3), поэтому применение упомянутой портативной аппаратуры уместно при проведении мониторинга окружающей среды.

Инструментальная точность приборов. Инструментальная точность используемого в работе фотоколориметра определяется точностью измерительного блока мультиметра (см. табл. 7.1). Как уже отмечалось выше, минимальное значение ЭДС, которое может быть измерено с точностью $\pm 0.25\% \pm 2$ ед. счета, при условии ее соответствия максимальной погрешности количественного анализа, равной 30% ($s_r = 0.3$), составляет 4 мВ. Инструментальная погрешность измерения светопоглощения таблеток ППУ, оцененная по результатам параллельных измерений одних и тех же таблеток, не превышала $\pm 1\%$.

При измерении цветовых координат рефлектометром в системе RGB инструментальная погрешность измерения цветовых координат R , G , B таблеток ППУ, оцененная по результатам параллельных измерений одних и тех же таблеток не превышала $\pm 0.1\%$.

При измерении цветовых координат планшетным сканером в системе $CIE LAB$ инструментальная точность может быть приблизительно оценена как величина погрешности измерения цветовых координат L , A , B изображения, которые изменяются в пределах 0–100 с единичной дискретностью. В таком случае инструментальная погрешность составляет $\pm 1\%$.

Таблица 7.3.

Метрологические характеристики определения Co (II), Fe (III) и NO_2^- на ППУ с помощью планшетного сканера, рефлектометра и фотометра "Фототест" ($n = 3$; $P = 0.95$)

Прибор	Определяемый компонент	Диапазон линейности градуировочного графика, мг/л	Уравнение градуировочной зависимости	Параметры уравнения градуировочной зависимости			r	C_{lim} , мг/л	s_r для середины диапазона
				y_0	a_0	t			
"Фототест"	Co (II)	0.1–1.3	$t \ln [a_0/(A - y_0)] = 1.02C$	0.194 ± 0.012	-0.189 ± 0.011	0.659 ± 0.091	0.998	0.08*	0.06
	Fe (III)	0.05–0.4	$A = 0.232C$	–	–	–	0.996	0.14*	0.17
	NO_2^-	0.3–3.9	$t \ln [a_0/(A - y_0)] = 0.978C$	0.0890 ± 0.0025	0.0881 ± 0.0024	1.37 ± 0.10	0.998	0.38*	0.15
Рефлектометр	Co (II)	0.1–1.6	$t \ln [a_0/(R - y_0)] = 0.138 + 2.44C$	624 ± 90	2500 ± 141	0.304 ± 0.043	0.998	0.012**	0.01
	Fe (III)	0.1–1.6	$t \ln [a_0/(G - y_0)] = 0.015 + 0.852C$	673 ± 119	2475 ± 114	1.137 ± 0.142	0.999	0.08**	0.01
	NO_2^-	0.3–2.4	$t \ln [a_0/(B - y_0)] = 0.017 + 0.908C$	977 ± 49	1466 ± 55	0.346 ± 0.033	0.994	0.016**	0.05
Сканер	Co (II)	0.1–1.3	$\Delta E = y_0 + a_0 e(-C/t)$	46.0 ± 1.1	-45.2 ± 1.5	0.262 ± 0.021	0.998	0.05**	0.06
	Fe (III)	0.05–1.6	$\Delta E = y_0 + a_0 e(-C/t)$	63.0 ± 2.7	-62.4 ± 3.5	0.246 ± 0.037	0.994	0.025**	0.13
	NO_2^-	0.1–3.2	$\Delta E = y_0 + a_0 e(-C/t)$	46.3 ± 1.4	-45.2 ± 2.2	0.285 ± 0.034	0.995	0.02**	0.12

* – предел определения, соответствующий относительному стандартному отклонению $s_r = 0.3$

** – предел определения, соответствующий критерию $6s$

7.3. Переносная тест-лаборатория "в чемоданчике"

Известно, что гумусовые вещества (ГВ), присутствующие в природной воде, образуют прочные комплексы с микроэлементами. Поэтому для получения правильных результатов анализа, особенно, таких его вариантов, основанных на реакциях комплексообразования, как спектрофотометрия, проводят предварительное разрушение ГВ [19, 20]. Химические "мокрые" методы, наиболее часто используемые для разрушения растворимых органических веществ (в том числе и ГВ), присутствующих в природных водах, трудоемки и длительны. С практической точки зрения физические способы разрушения, в силу простоты и удобства их применения, предпочтительнее химических. Среди эффективных физических способов, наряду с СВЧ, ультрафиолетовым или гамма-облучением, следует отметить ультразвук (УЗ) [21, 22]. В тест-анализе такой прием используется редко [23–25]. Отчасти это связано с тем, что, как правило, тест-анализ рассчитан на его проведение вне лаборатории, где применение стационарного лабораторного оборудования затруднено, а портативная УЗ-аппаратура малодоступна, а также с необходимостью подвергать обработке малые объемы растворов. Поэтому актуальной остается проблема создания портативного простого УЗ-устройства, способного работать с малыми объемами водных проб в полевых условиях.

7.3.1. Портативное ультразвуковое устройство

Основными изготовителями коммерчески доступных лабораторных УЗ-генераторов (диспергаторов) для проб малого объема являются компании Германии и США. Такие диспергаторы имеют высокую стоимость, рассчитаны на напряжение 220 В переменного тока и потому не вполне пригодны для их использования в полевых условиях. Среди отечественных портативных УЗ-устройств наиболее удобным представляется бытовой акустический генератор

(БАГ) "Колибри", предназначенный для стирки белья (рис. 7.5). Он выгодно отличается малыми размерами, небольшой массой и потребляемой мощностью, но, к сожалению, характеризуется недостаточной акустической мощностью. Поэтому время экспозиции может достигать 0,5–1 часа.



Рис. 7.5. Внешний вид БАГ "Колибри" с блоком питания (диаметр УЗ излучателя 5 см, масса ~ 50 г).

Перспективным для внелабораторного использования оказался отечественный аппарат медицинского назначения "Узор-дентал", применяемый для удаления зубного камня. Прибор отличается значительной ультразвуковой мощностью и относительно небольшой стоимостью, он имеет массу около 2 кг, состоит из отдельного блока управления и питания и УЗ-датчика. К датчику прилагаются миниатюрные сменные титановые насадки разной формы для снятия зубных камней, которые как раз удачно подходят для УЗ-обработки растворов небольшого объема. Для создания кавитационного режима работы УЗ-диспергатора, необходимого для успешного разрушения ГВ, нами экспериментально найдена наилучшая форма титановой насадки. Для питания УЗ-устройства в полевых условиях привлекательным является использование автомобильного инвертора, который способен преобразовывать 12 В постоянного тока автомобильной электросети в 220 В переменного тока, или портативного бензинового генератора инверторного типа.

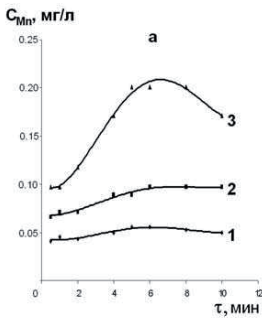
На базе медицинского ультразвукового прибора "Узор-дентал" авторами настоящей монографии создано компактное УЗ-устройство "Узор" для разрушения органических соединений в природной воде (рис. 7.6). В результате модернизации из него был удален блок управления подачей воды и компрессор, а также было произведено переоборудование блока управления устройством и изготовлен держатель проб, обеспечивающий герметичность соединения УЗ-датчика и контейнера для разрушения пробы. Время УЗ-пробоподготовки составляет 4–5 мин.



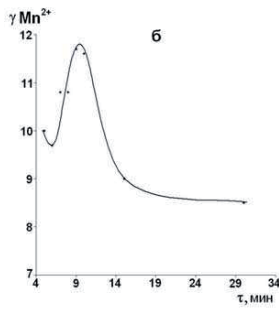
Рис. 7.6. Слева – внешний вид корпуса от исходного медицинского прибора "Узор-дентал" и лежащий на нем новый компактный корпус с размещенной в нем "начинкой", вынутой из исходного прибора. Справа – оптимальной формы УЗ-датчик, погруженный в исследуемый раствор, который помещен в пенициллиновый флакон, выполняющий роль контейнера для проб.

Чтобы оценить работоспособность разработанного нами портативного УЗ-генератора "Узор", мы на примере марганца, тест-определению которого мешают гуматы, сравнивали эффективность разрушения ГВ при помощи стационарного лабораторного диспергатора "УЗДН-А", БАГ "Колибри" и "Узор". В качестве объекта исследования был выбран именно марганец, поскольку в [26, с. 157] уже описаны особенности применения стационарного

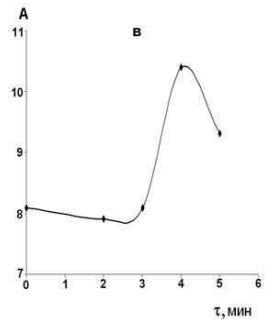
УЗ генератора "УЗДН-А" и переносного медицинского аппарата "Ультрадент" для разрушения гуматов в пробах воды, содержащих марганец. Для этой цели применялась известная экстракционно-спектрофотометрическая методика с диэтилдитиокарбаминатом натрия, при помощи которой определялось содержание марганца в хлороформном экстракте после УЗ-обработки воды с использованием перечисленных выше УЗ-устройств (рис. 7.7).



"УЗДН-А"
(введено марганца:
1 – 0.25; 2 – 5; 3 – 10 мкг;
объем пробы 20 мл)



БАГ "Колибри"
(введено марганца 12 мкг;
объем пробы 50 мл)



"Узор"
(введено марганца 10 мкг;
максимум оптической
плотности (А) отвечает
введенным 10 мкг; объем
пробы 5 мл)

Рис. 7.7. Сравнение эффективности УЗ-обработки воды с помощью разных УЗ-устройств: 7.7а – "УЗДН-А", 7.7б – БАГ "Колибри", 7.7в – "Узор".

Видно, что портативный УЗ-генератор "Узор" выгодно отличается от остальных УЗ-устройств временем обработки (оно сравнимо со стационарным "УЗДН-А") и объемом исследуемой пробы воды (он минимальный). Видно также, что во всех случаях эффективность разрушения ГВ проходит через максимум, и это согласуется с результатами исследований авторов [22] и [19].

7.3.2. Комплектация переносной тест-лаборатории

На основе разработанного нами портативного УЗ-генератора "Узор" создана походная тест-лаборатория, представляющая собой "чемоданчик", в котором кроме указанного генератора размещены тест-средства, необходимые для проведения экспресс-анализа в полевых условиях (рис. 7.8). Кстати, в этом же "чемоданчике" свободно может разместиться и карманный фотоколориметр "Фототест" или портативный рефлектометр.



Рис. 7.8. Фото походной тест-лаборатории. Слева – составные части УЗ-"чемоданчика": новый УЗ-генератор в собранном виде (закрытый УЗ-генератор "Узор") и закрытый "чемоданчик" для походной тест-лаборатории. Справа – датчик в контейнере для УЗ-обработки воды, раскрытый "чемоданчик" с УЗ-генератором и набором тест-средств.

Для обеспечения такой мини-лаборатории электропитанием вне лаборатории предложено использовать автомобильный инвертор, который работает от "прикуривателя" автомобильного генератора. Поскольку

содержимое походной лаборатории в "чемоданчике" состоит из необходимого набора тест-средств и портативного УЗ-устройства, это позволяет применять, указанный "чемоданчик" не только в полевых условиях, но и в лаборатории.

Из всего Раздела 7 можно составить следующее резюме. Применение разработанного миниатюрного фотоколориметра "Фототест", особенно в комплекте с пленочными светофильтрами, обеспечивает значительно большую точность экспресс-анализа по сравнению с визуальным его вариантом, при котором вклад субъективных факторов и погрешностей, зависящих от шага шкалы, в общую погрешность, очень велик. Это делает указанное устройство отличной альтернативой методам с визуальной индикацией. Портативный рефлектометр, благодаря своей чувствительности, точности и мобильности, перспективен и удобен для его использования в экспресс-анализе и в экологическом мониторинге качества вод. Планшетный сканер в сочетании с графическим редактором можно применять как чувствительный метод лабораторного экспресс-анализа, а также он может оказаться полезным для архивирования цветных изображений с целью их обработки в любой удобный момент времени. Портативное УЗ-устройство, входящее в состав походной лаборатории в "чемоданчике", позволяет перед тест-анализом производить УЗ-разрушение гуминовых веществ как в лабораторных условиях, так и на месте отбора проб.

Литература

1. Фотоколориметр-рефлектометр. Пат. 2154260 Рос. Федерация, № 99103750/28; заявл. 24.02.99; опубл. 10.08.00.
2. Фотоколориметр. Пат. 2289799 Рос. Федерация, № 2005139935/28; заявл. 21.12.05; опубл. 20.12.06.

3. Сніжко Д.В., Рожицький М.М. // Тез. докл. ежегодной Сессии Научного Совета НАНУ по проблеме "аналитическая химия". Новий світ, 2009. С. 69.
4. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Возможности портативного фотоколориметра "Фототест" для его использования в экспресс-анализе // Завод. лаборатория. 2012. Т. 78. № 3. С. 24–27.
5. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Сравнение аналитических возможностей вариантов детектирования в цветометрическом экспресс-анализе с помощью портативных инструментов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 777–781.
6. Фотометричний аналізатор. Пат. 82446 Україна, МПК (2013) G01J 3/46. / Химченко С.В. Експериандова Л.П., № а201111440; заявл. 25.01.12; опубл. 12.08.2013, Бюл. № 15, 2013 р.
7. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. СПб.: АНО НПО "Мир и Семья", 2002. 964 с.
8. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 11. С. 119–124.
9. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
10. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: Изд-во МГУ, 2003. 33 с.
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с. / Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
12. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229–234.

13. Бланк А.Б. О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 1. С. 5–8.
14. Спосіб виготовлення плівкових світлофільтрів: пат. 70283 Україна, МПК (2012) G03C7/00 / Химченко С.В. Эксперіандова Л.П., № u201111997; заявл. 12.10.11; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11, 2012 р.
15. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.
16. Химченко С.В., Эксперіандова Л.П., Бланк А.Б. Сорбционно-спектроскопический и тест-метод определения перхлорат-ионов с тионином на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 18–22.
17. Спосіб візуального кількісного визначення перхлоратів в природних водах: пат. 35895 Україна, МПК (2006) G01N 30/00 C02F 1/28 C02F 1/42. / Эксперіандова Л.П., Химченко С.В. № u200805359; заявл. 24.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19, 2008 р.
18. ДСанПін 8.8.1.2.3.4-000–2001. – Київ: Держспоживстандарт України, 2001. 244 с.
19. Макаровская Я.Н., Эксперіандова Л.П., Бланк А.Б. Обработка проб природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 2. С. 130–134.
20. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Каталитическое спектрофотометрическое определение наногаммовых количеств селена (IV) // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 10. С. 1038–1042.
21. Мейсон Т., Линдли Дж., Дэвидсон Р., Лоример Дж., Гудвин Т. Химия и ультразвук. М.: Мир, 1993. 191 с.
22. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Днепропетровск: Изд. Днепрпетр. университета, 2001. 264 с.
23. Линник Р.П., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 4–26.

24. Zaporozhets O., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol // *Talanta*. 1999. V. 49. P. 899–906.
25. Экспериандова Л.П., Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Фёдоров А.И., Городилова Л.И., Гребенюк Н.Н., Бланк А.Б. Тест-определение марганца в природной воде после её ультразвуковой обработки // *Методы и объекты химического анализа*. 2007. Т. 2. № 1. С. 30–34.
26. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: "ИСМА", 2011. 251 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы настоящей монографии попытались разрешить проблемы, перечисленные во Введении. Отчасти им это удалось, но, поскольку, как сказал Козьма Прутков, "нельзя объять необъятное", за "кадром" осталась еще масса проблем, успешному решению которых другими исследователями, как надеются авторы, в какой-то мере поможет изложенный в этой книге материал.

Главным своим достижением авторы считают подтверждение опровержения, сделанного ими же ранее, универсальности критерия в виде общего цветового различия, равного 10, при выборе шага цветовой шкалы сравнения в визуальном тест-анализе. В результате широкомасштабного исследования установлено, что значение общего цветового различия не является константой для всего диапазона видимой области спектра, а зависит от цветового тона шкалы. Найден и обоснован минимальный шаг визуальной тест-шкалы сравнения для каждого конкретного цветового тона, что дает возможность выбирать такой шаг априори. При этом показано, что самым корректным способом оценки минимального шага шкалы, в отличие от других способов, является статистический, при котором 90% большого числа наблюдателей, не обремененных дефектами зрения, при строгой стандартизации условий наблюдения дают правильные ответы. Авторами доказано, что практически для всех основных тонов видимого спектра (кроме желтого) минимальный шаг шкалы соответствует числу Золотого сечения (числу Фибоначчи), равному 1.618, мировой константе, которая присутствует во всех проявлениях, воспринимаемых человеком как гармоничные. С практической точки зрения немаловажно, что построение шкалы, в основе которой лежит ряд Фибоначчи, отличается простотой, поскольку при дробном шаге этой шкалы оператор отмеряет целочисленные количества аналита. Важно также, что построение тест-шкалы на фоне, дополнительном к основному тону, минимизирует относительную погрешность определения, что способствует повышению чувствительности тест-анализа.

Еще одним главным результатом исследования авторов является демонстрация возможности раздельного цветометрического определения окрашенных компонентов в их смеси, в том числе, близких по цветовому тону. Поскольку в визуальном тест-анализе глаз не может одновременно выделять и количественно оценивать цветовые составляющие смеси, то обычно в таких случаях приходится производить предварительное химическое маскирование. Цифровая цветометрия не нуждается в подобном приеме. Показано, что точность цветометрического определения в случае обычно применяемого для этой цели более громоздкого и трудоемкого метода спектроскопии диффузного отражения всегда ниже, чем в случае метода цифровой цветометрии. Это связано с тем, что при использовании спектроскопии диффузного отражения расчет цветовых координат проводится путем многостадийных вычислений, в отличие от прямого измерения координат с помощью метода цифровой колориметрии.

Применительно к тест-анализу, авторами настоящей монографии на основании большого количества литературных данных выбраны наиболее удобные в практическом смысле твердые носители для создания тест-средств, необходимых для построения тест-шкал. Сделан вывод о том, что среди 8 найденных разновидностей носителей наиболее подходящими для этой цели являются полимерные (пенополиуретановые) и целлюлозные (бумажные). Силикагели же, несмотря на такое же частое, как полимеры, применение, менее удобны для их использования на практике. Для мониторинга природной воды в полевых условиях предложены основанные на известных аналитических реакциях визуальные и инструментальные экспресс-тесты, в которых авторы применили разработанные ими простые и доступные тест-средства. На примере тест-определения в природной воде экологически опасных кобальта, палладия и родия исследована возможность их определения в виде окрашенных соединений при помощи портативной цветометрической аппаратуры (*RGB*-колориметра-рефлектометра, карманного фотометра или сканера). Предложены простые тест-методики обнаружения ультрамалых содержаний указанных

элементов в природной воде при проведении ее скрининга, разработанные авторами на основе известных аналитических реакций, в которых применены доступные и оригинальные приемы изготовления тест-средств. Для методик инструментального экспресс-анализа оценены метрологические характеристики.

Поскольку цифровая цветометрия отличается простотой, высокой точностью, надежностью и экспрессностью, перспективно ее применение в материаловедении. Так, с помощью цветометрии изучены условия изготовления радиационнстойких сцинтилляционных монокристаллов и фотоустойчивость органических красителей (при этом выяснилось, что устойчивость красителя, по аналогии с радиоактивным распадом, количественно можно оценивать величиной периодом полураспада его окраски). Метод цифровой цветометрии, в отличие от стандартной спектрофотометрической методики, позволяет на месте отбора проб контролировать такой важный параметр гидрохимического анализа, как цветность природной воды, характеризующуюся в действительности не только, как это принято, желтизной, но и другими окрасками. Для экспрессного контроля влажности органических жидкостей, в противовес хорошо изученному определению влажности газов, предложен цветовой сенсор, состоящий из индикатора влажности, нанесенного на твердый носитель и помещенного в стеклянный контейнер с крышкой, и портативного *RGB*-датчика.

Совершенно естественно, что для успешного проведения инструментального экспресс-анализа вне лаборатории необходим набор портативных инструментов, обеспечивающих значительно бóльшую точность, чем визуальный его вариант, при котором вклад субъективных факторов и погрешностей очень велик. Для этой цели разработаны миниатюрный фотоколориметр "Фототест" и комплект пленочных светофильтров к нему. Усовершенствован портативный рефлектометр, который, благодаря своей чувствительности, точности и мобильности, перспективен для его

использования в экспресс-анализе и в экологическом мониторинге качества вод. Подтверждено, что промышленный планшетный сканер в сочетании с графическим редактором может применяться в качестве чувствительного метода лабораторного экспресс-анализа или для архивирования цветных изображений. Создана походная тест-лаборатория в "чемоданчике", для УЗ-разрушения гуминовых веществ перед тест-анализом природной воды в полевых условиях; в состав "чемоданчика" входят разработанное авторами простое портативное УЗ-устройство и набор тест-средств.

Таким образом, авторами настоящей монографии выявлены и систематизированы общие цветометрические закономерности, которые применены или рекомендованы для их использования в визуальном и инструментальном экспресс-анализе или в материаловедении. Думается, авторам удалось внести посильный вклад в общую картину, связанную с применением цифровой цветометрии в химическом анализе, и показать безусловную ее перспективность.

Авторы благодарят Украинский научно-технический центр (УНТЦ), который оказал неоценимую поддержку, финансируя эти цветометрические исследования в рамках проекта №4819.

Люблю **книги**
ljubljuknigi.ru



yes
I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.ljubljuknigi.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.get-morebooks.com

