



УДК 541.183

## Сорбционные процессы при получении и применении тест-полос на основе алюминона

Островская В.М., Цыганков А.В.

*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

Маньшев Д.А., Прокопенко О.А.

*ФГУП "25 Государственный научно-исследовательский институт  
Министерства обороны России", Москва*

Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

Калач А.В.

*Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации*

Апяри В.В.

*Московский государственный университет, Москва*

---

### Аннотация

Создана тест-полоска, обеспечивающая оперативную, достоверную информацию о качестве подготовки внутренних поверхностей алюминиевых емкостей, предназначенных под залив окислителя на основе азотной кислоты. Разработан метод определения алюминия на поверхности средств хранения в окислителе марки меланж 27И. Погрешности определения визуальным методом по цветовому компаратору составили 10–30 %. Это согласуется с ожидаемой максимальной погрешностью определения по цветовой шкале с геометрической прогрессией концентраций определяемого аналита

**Ключевые слова:** индикаторная полоса, алюминон, иммобилизация, азотная кислота

The test strip providing operative, trustworthy information about quality of preparation of internal surfaces of aluminium capacities, intended under a gulf of an oxidizer on the basis of nitric acid is created. The method of definition of aluminium on a surface of means of storage in an oxidizer of mark melange 27И is developed. Detection errors a visual method on the colour comparator has made 10–30 %. It will be co-ordinated with an expected maximum error of detection on a colour scale with a geometrical progression of analyte concentration defined.

---

### Введение

При разработке индикаторных полос (ИП) с аккумулирующим жидкость слоем из полипеноуретана со смачивающим и впитывающим свойствами для экспрессного определения микроколичеств алюминия(III) на поверхности сухих

алюминиевых конструкций было установлено, что неразмываемость индикаторной бумажной зоны ИП и достижение диапазона определяемых концентраций 0,1 – 5 мкг/см<sup>2</sup> алюминия (с образованием комплекса алюминоната алюминия красного цвета на этой зоне) было обеспечено применением композиции адсорбированного алюминона с ковалентно иммобилизованным алюминоном при следующих массовых соотношениях: модифицированная эпихлоргидрином целлюлозная матрица : адсорбированный алюминон : ковалентно иммобилизованный алюминон (500 – 1000) : (5 – 9) : 1; причем традиционная сорбционная пропитка бумаги алюминоном приводит к вымываемости комплекса алюминона, а чисто ковалентная прививка алюминона (при отмывке непривитого алюминона) на ИП не дает с алюминием контрастной тест-реакции. Эти сорбционные процессы с алюминоном противоречат литературным сведениям о составе комплекса в соотношении 1 : 1. Нами установлено, что мол. м. алюминоната алюминия равна 909.655 (m/z 909), что соответствует составу металл : лиганд = 2 : 2.

Все твердофазные тест-методы основаны на сорбционных и хроматографических процессах. На примере сорбции алюминона C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> на целлюлозный носитель мы столкнулись со случаем, когда состав комплекса алюминона с алюминием не коррелирует с известными литературными данными.

Разработка экспресс-тестов для оперативного определения состояния поверхности алюминиевых конструкций, в том числе резервуаров, баков, цистерн, необходима для их диагностики по двум параметрам: определению степени коррозии, при которой обнаруживаются ионы алюминия (III), и оценке степени удаления продуктов коррозии с поверхности разнообразных конструкций из алюминия и алюминиевых сплавов.

Известные индикаторные трубки непригодны конструктивно, а индикаторные бумаги – по причине загрязнения адсорбированными на них реагентами поверхности исследуемого объекта.

Была поставлена задача создания тест-полос, обеспечивающих оперативную, достоверную информацию о качестве подготовки внутренних поверхностей алюминиевых емкостей, предназначенных под залив окислителя на основе азотной кислоты. ИП должна представлять собой полимерную подложку с бумажной реакционной зоной на полимерной подложке и со слоем пенополиуретана, удобную для прикладывания и прижимания к поверхности в любой точке емкости; обеспечивающую наибольшую контрастность реакций с Al при исключении загрязнения металлических поверхностей реагентами, вымываемыми с ИП.

Алюминон широко применяется для фотометрического определения алюминия [1] и для получения тест-средств [2, 3]. Однако ИП, полученные простой пропиткой бумаги раствором алюминона, пригодны для диапазона определяемых концентраций 5 – 500 мг/дм<sup>3</sup> алюминия в воде [4], но не чувствительны для определения алюминия на поверхности алюминиевых конструкций, что обусловлено легкой вымываемостью алюминона с целлюлозной основы.

Наша попытка получить ИП путем ковалентной хемосорбции алюминона на эпоксицированной бумаге и его принудительной координации с алюминием 1 : 1 также привела к отрицательным результатам. Отсутствие тест-реакции исключает состав комплекса алюминона с алюминием 1 : 1, установленный ранее спектрофотометрическими методами: при pH 4.7 по кривым насыщения, по методам прямой линии Асмуса и относительному выходу Старика и Барбанеля [5].

При pH 4.7 нами был выделен осадок комплекса и методом масс-спектрометрии установлено, что его состав равен 2 : 2 (а не 1 : 1). Причем состав 2 : 2 не противоречит указанным спектрофотометрическим данным [5]. Поэтому в

настоящей работе нами проведена смешанная сорбция алюминона таким образом, чтобы в смешанном комплексобразовании с ионами алюминия могли участвовать ковалентно привитые на целлюлозу и адсорбированные молекулы алюминона.

## Эксперимент

Использованы стандартные растворы алюминия по ГОСТ 4212-82.

**Полоса РИБ-Алюминий-Тест II** [6]. Бумагу-основу для экспресс-тестов с удельной поверхностью  $160 \text{ г/м}^2$  по ТУ 13-730800-721-85, содержащую 95%  $\alpha$ -целлюлозы, пропитывают 12%-м спиртово-водным (в соотношении 6 : 4 об.) раствором едкого натра, растворитель удаляют и полученную бумагу на основе натрий-целлюлозы заливают эпихлоргидрином, в который добавлен катализатор межфазного переноса 15-краун-5. Через сутки бумагу отделяют от эпихлоргидрина, сушат и пропитывают 0.1 – 0.3%-ным раствором алюминона (триаммонийной соли ауринтрикарбоновой кислоты), сушат при температуре  $80 \div 110^\circ\text{C}$ . Получают реагентную индикаторную бумагу (РИБ) белого с желтым или розовым оттенком цвета. РИБ образует при взаимодействии с алюминием (III) продукт тест-реакции красного цвета. Получена следующая форма ИП (рис. 1): полимерная полоса-подложка, на одном конце которой закреплен квадрат РИБ, между РИБ и подложкой имеется аккумулирующий жидкость слой и крышка-накладка для герметичной изоляции этого слоя от окружающей среды, закрепленная на противоположном относительно РИБ участке подложки, с возможностью создания давления на аккумулирующий жидкость слой, при этом в аккумулирующем жидкость слое и полимерной подложке выполнены сквозные соосные отверстия.

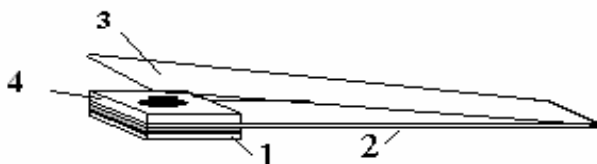


Рис. 1. Вид индикаторной полосы РИБ-Алюминий-Тест II: 1 – индикаторная зона; 2 – полимерная подложка; 3 – полимерная крышка-накладка; 4 – впитывающий слой из пенополиуретана

Полученная при этих условиях РИБ состоит из бумажной матрицы, модифицированной эпихлоргидрином, с композицией из адсорбированного алюминона и ковалентно иммобилизованного алюминона, при следующих массовых соотношениях: эпоксицеллюлоза : адсорбированный алюминон : ковалентно иммобилизованный алюминон ( $500 - 1000$ ) : ( $5 - 9$ ) : 1.

Продукт тест-реакции ИП с алюминием имеет наибольшую оптическую плотность и более высокие показатели коэффициентов диффузного отражения  $R_0/R_i$ , где  $R_0$  и  $R_i$  – коэффициенты отражения чистой ИП и ее комплекса с алюминием при концентрации для пропитки 0,2 – 0,3 масс. % алюминона, температуре  $100^\circ\text{C}$  и времени 5 мин (табл.1).

При соотношениях адсорбированный алюминон : ковалентно закрепленный алюминон менее 5 : 1 окраска бумаги становится менее интенсивной, а при соотношениях более 9 : 1 бумага частично размывается и загрязняет исследуемый объект избытком реагента.

Устойчивость к размыванию определяется отсутствием окрашивания поверхности пробы и равномерностью окраски индикаторной зоны РИБ.

Масс-спектр комплекса алюминия с алюминоном снимали на масс-спектрометре BRUKER DALTONICS. Мол. м. алюминоната алюминия равна 909.655 (m/z 909), что соответствует составу металл : лиганд = 2 : 2.

Таблица 1. Зависимость окраски ИП от условий закрепления алюминона

Температура закрепления, °С	Концентрация алюминона, % масс.	Фон, мг/дм <sup>3</sup>	Интенсивность окраски (оптическая плотность А*) при концентрации Al, мг/дм <sup>3</sup>				
			0	0,1	0,3	1	3
80	0,1	1	1,12	1,48	1,55	1,83	1,70
	0,2	1	1,28	1,44	1,85	2,28	2,45
	0,3	1	1,18	1,74	2,07	2,84	3,05
90	0,1	1	1,11	1,26	1,74	1,90	1,81
	0,2	1	1,22	1,38	2,16	2,68	2,16
	0,3	1	1,09	1,63	2,11	2,48	2,85
100	0,1	1	1,25	1,36	1,60	1,82	1,92
	0,2	1	1,25	1,65	1,93	2,33	2,70
	0,3	1	1,27	1,56	2,32	2,93	3,24
110	0,1	1	1,15	1,44	1,57	1,67	1,83
	0,2	1	1,12	1,56	1,73	2,37	2,13
	0,3	1	1,26	1,89	2,37	3,03	2,69
115	0,1	1	1,64	1,85	1,99	2,15	2,28
	0,2	1	1,40	1,41	1,56	1,88	1,94
	0,3	1	1,41	1,59	1,58	1,95	2,09

\*  $A = R_0/R_i$  - показатель, где  $R_0$  и  $R_i$  – коэффициенты диффузного отражения чистой ИП и ИП после взаимодействия с раствором алюминия (III) соответственно. Рефлектометрические показатели измерены на колориметре-рефлектометре МУЛЬТИЭКОТЕСТ фирмы «КОСТИП» КНЖГ 414212.001 ПС. Светодиод 565 нм.

**Процедура тестирования** при определении алюминия (III) на поверхности.

На аккумуляющую жидкость слой из пенополиуретана на ИП наносят 50 мкл ацетатного буферного раствора с pH 3-5 и ИП прижимают с помощью крышки-накладки к поверхности металла индикаторным квадратом РИБ вниз, затем прижим прекращают. Контрастность изменения цвета РИБ позволяет определять содержание алюминия (III) в диапазоне концентраций 0,1 – 10 мкг/см<sup>2</sup>, что соответствует цветовым переходам компаратора (таблица 2).

Таблица 2. Цветовые и концентрационные шкалы компаратора ЭКОТЕСТ

Состав печатной краски, % и порядок их наложения	Диапазоны концентраций алюминия (III), мкг/см <sup>2</sup>					
	0	0,1	0,3	1	3	10
Голубая	0	0	0	0	0	0
Пурпурная	10	20	30	50	60	80
Желтая	0	0	0	10	10	20
Черная	0	0	0	10	10	10

## Результаты и их обсуждение

Нами был предложен новый подход к созданию композиции и формы тест-средства для определения алюминия (III). Сущность его заключается в сочетании на бумажной матрице, модифицированной эпихлоргидрином, композиции адсорбированного и ковалентно иммобилизованного органического реагента – алюминона. Преимущество смешанной иммобилизации алюминона по сравнению с только адсорбционным или только ковалентным закреплением состоит в том, что достигается высокая чувствительность тест-средства при определении алюминия на поверхности (диапазон концентраций 0.1–10 мг/см<sup>2</sup>). Продукт реакции не вымывается из реакционной зоны, в результате развивается устойчивая четкая окраска, а исследуемая поверхность не загрязняется. Использование в данном случае не только простой пропитки бумаги реагентом, но и ковалентно закрепленного реагента объясняется необходимостью проведения измерений на чистой поверхности алюминиевых емкостей для агрессивных жидкостей (концентрированной азотной кислоты, четырехоксида азота), где вымывание реагентов и загрязнение поверхностей недопустимо.

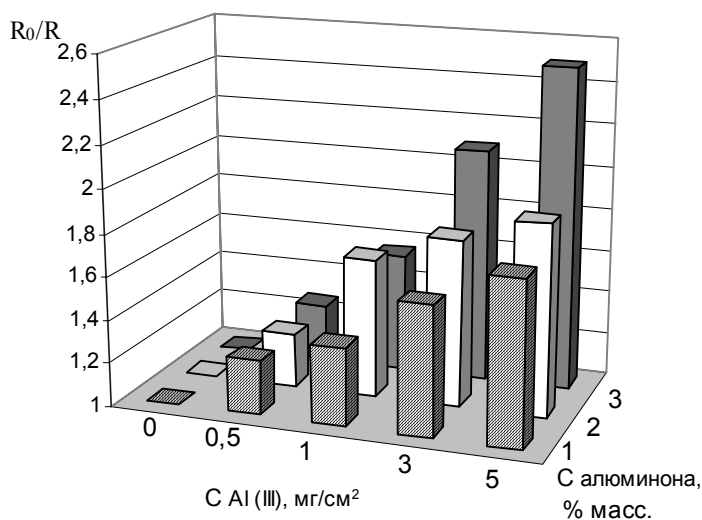


Рис. 2. Интенсивность изменения окраски РИБ-Алюминий-Теста II для определения алюминия (III) на поверхности при разных концентрациях пропиточного раствора алюминона: 0,1 % (1), 0,2 % (2), 0,3 % (3) и температуре 100 °С

Наиболее интенсивный переход окраски ИП от белой к красной развивается при концентрации пропиточного раствора 0.3 % (рис. 2) и соотношении компонентов: ковалентно закрепленный алюминон : адсорбционно закрепленный алюминон : алюминий (III) 5 : 1 : 6 (рис. 3).

Это свидетельствует об образовании олигомерного, связанного ковалентно одним из алюминонатных звеньев комплекса с целлюлозной матрицей. Косвенным подтверждением этого является димерный состав комплекса алюминоната алюминия (мол. м. равна 909.655, m/z 909), выделенного из раствора при pH 4.7 в виде гранул (рис. 4). Димерные и олигомерные комплексы характерны для алюминия [7], но для его соединения с алюминоном ранее не были известны.

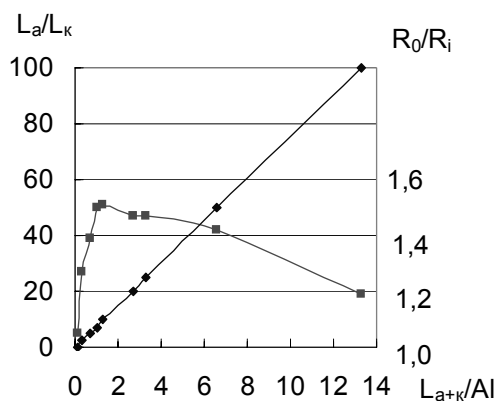
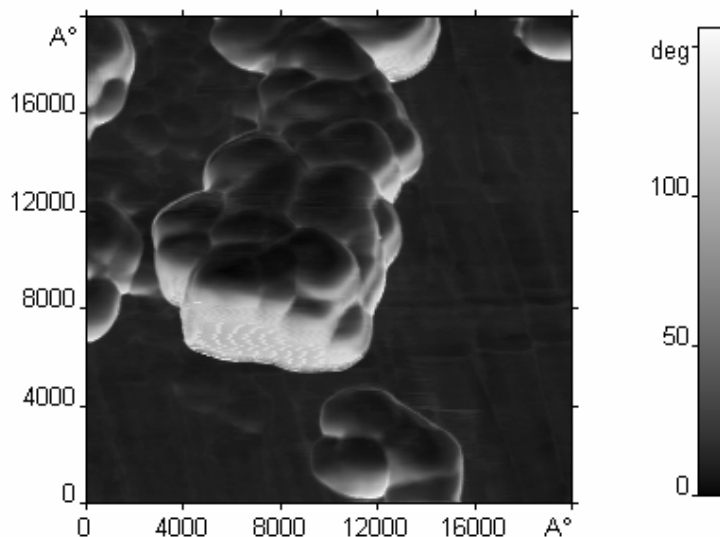


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ИП ( $R_0/R_i$ ) от молярного соотношения компонентов на ИП: ковалентно закрепленный алюминон ( $L_k$ ), адсорбционно закрепленный алюминон ( $L_a$ ), их суммы ( $L_{a+k}$ ) и соли алюминия (Al). Зависимость коэффициентов отражения РИБ и от соотношения лиганда к алюминию. Прокачивание пробы раствора 3 мл, концентрация алюминия 0,3 мг/л. Рефлектометр-колориметр МУЛЬТИЭКОТЕСТ, светодиод 565 нм



File: 08Phase  
Image data: Phase2

Рис 4. Вид гранул димерного комплекса алюминия с алюминоном. Метод сканирующей силовой микроскопии. Эксперименты проводили на микроскопе NT-MDT «Solver» в полуконтактном режиме (tapping-mode) на воздухе при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Разработан метод определения алюминия на поверхности средств хранения окислителей. В окислителе марки меланж 27И при хранении в алюминиевых емкостях образуется осадок, представляющий собой, в основном, соли алюминия. Хранение в некачественно подготовленных резервуарах приводит к увеличению количества осадка, к накоплению в окислителе растворимых солей алюминия. Погрешности определения визуальным методом по цветовому компаратору составили 10–30 %. Это согласуется с ожидаемой максимальной погрешностью определения по цветовой шкале с геометрической прогрессией концентраций определяемого анализта [2, стр. 26]:

$$s_r = \pm 100 \% (c_{n+1} - c_n) / (c_{n+1} + c_n) = \pm 100 \% c_n / 3c_n,$$

где  $c_{n+1} = 2c_n$ .

**Список литературы**

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.. Комплексные соединения в аналитической химии / Пер. с нем. М.: «Мир». 1975. С. 191, 369.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ФГУП «ВТИИ», 2002. 265 с.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Изд. «Эдиториал УРСС», 2002. 302 с.
4. Merckoquants-Tests. Teststabchen zur halbquantitativen Bestimmung von Ionen und Verbindungen, Merck. Darmstadt. S. 96.
5. Тихонов В.Н. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 6. С. 1124.
6. Островская В.М., Золотов Ю.А., Цыганков А.В., Прокопенко О.А., Маньшев Д.А. Пат. РФ 2284520. 2006. Бюл. № 27.
7. Holloway, C.E., Melnik, M. Aluminium coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data // Main Group Met. Chem. 1996. V. 19. № 10. P. 619-698. Freind. A revieww with 402 refs.