



8. Валишко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидро-термальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
9. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Дис. ... д-ра хим. наук / Сарат. ун-т. Саратов, 2000. 383 с.
10. Schreinmakers F.A.H. Gleichgewichte bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei fluessige Phasen auftreten koennen. II // Z. Phys. Chem. 1897. B.22. S.515–535.
11. Остапенко Г.М. Изучение явления высаливания в трех- и четырехкомпонентных системах: Дис. ... канд. хим. наук / Сарат. ун-т. Саратов, 1970. 129 с.
12. Гей А.И., Никурашина Н.И., Харитонова Г.И. Применение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. XI: Политермическое исследование взаимной растворимости акрилонитрила, этиленгликоля и сульфата аммония // Журн. физ. химии. 1974. Т.48, №9. С.2362–2363.
13. Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – ацетонитрил // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т.6, вып.1/2. С.9–13.
14. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Solubility diagram of the ternary H_2O (l, cr) + KNO_3 (cr, II) + CH_3CN (l) system in the temperature range from 268 K to 353 K // ELDATA: Intern. Electron. J. Phys.-Chem. Data. 1996. Vol.2, №4. P.193–202.
15. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат рубидия – вода – ацетонитрил // Журн. неорганической химии. 2008. Т.53, №4. С.695–700.
16. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Синегубова С.И. Фазовые равновесия в тройной системе карбонат калия – метиловый спирт – н. гексан // Химические науки-2004: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2004. Вып.2. С.49–52.
17. Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // Журн. неорганической химии. 2008. Т.53, №1. С.146–152.
18. Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т.8, вып.1. С.25–31.
19. Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Синегубова С.И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т.82, №3. С.421–425.
20. Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т.82, №12. С.2260–2264.
21. Гей А.И., Иванова Г.П., Никурашина Н.И. Изучение взаимной растворимости в системе диметилформамид – вода – сульфат аммония // Журн. физ. химии. 1976. Т.50, №10. С.2680–2682.
22. Никурашина Н.И., Синегубова С.И. Изучение высаливания в трехкомпонентной системе вода – н. пропиловый спирт – хлорид калия политермическим методом // Журн. общ. химии. 1977. Т.47, №3. С.525–528.
23. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур 0–160° // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, №10. С.2211–2215.
24. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Якушев С.А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // Журн. общ. химии. 1998. Т.68, №2. С.250–256.
25. Синегубова С.И., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание н. пропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, №3. С.398–402.
26. Синегубова С.И., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. и др. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77, №12. С.1945–1949.

УДК 543

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ pH

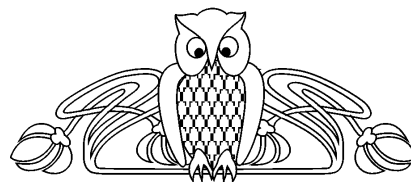
Т.Ю. Русанова, Н.А. Левина, С.Н. Штыков

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: shtykovsn@info.sgu.ru

Предложена методика получения пленок, содержащих кислотно-основные индикаторы трифенилметанового ряда (пирокатехиновый фиолетовый и бромфеноловый синий), которая основана на золь-гель технологии с использованием тетраэтоксисилана. Изучены протолитические свойства иммобилизованных индикаторов, оценены интер-

валы перехода окраски. Показана возможность использования полученных золь-гель пленок в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров pH в диапазоне кислотности от 1 до 8.

Ключевые слова: оптические сенсоры, определение pH, золь-гель технология, трифенилметановые красители.





Sol-Gel Materials with Immobilized Triphenylmethane Dyes as Sensitive Layers of pH Optical Sensors

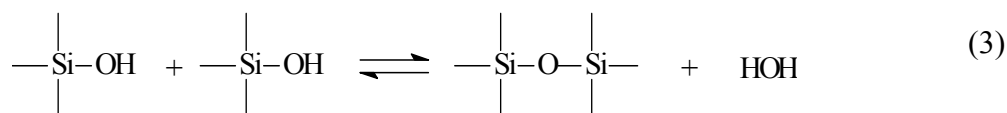
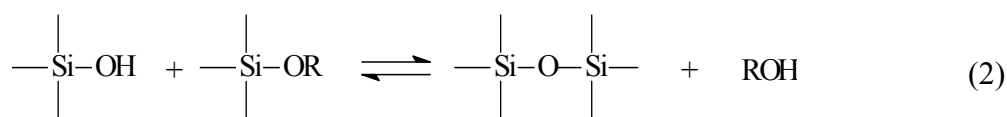
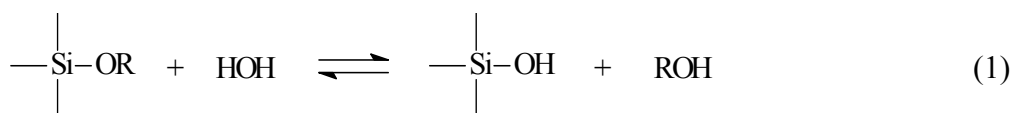
T.Yu. Rusanova, N.A. Levina, S.N. Shtykov

Sol-gel materials with immobilized triphenylmethane dyes (Pyrocatechol Violet and Bromphenolic Blue) based on sol-gel technique with tetraethoxysilane were produced. Protolytic properties of the immobilized indicators were investigated. It was shown that these sol-gel films could be used as sensitive elements of pH optical sensors with dynamic range from 1 to 8 pH units.

Key words: optical sensors, pH-determination, sol-gel technique, triphenylmethane dyes.

В последние годы интенсивно развивается направление, посвященное разработке оптических pH-сенсоров, отличающихся такими преимуществами, как отсутствие влияния на сигнал электрических и магнитных полей, возможность использования *in vivo* и дистанционного анализа, простота конструкции, миниатюрность [1, 2]. Такие сенсоры обычно основаны на измерении поглощения

кислотно-основного индикатора, иммобилизованного на твердой матрице. При этом тип используемой твердой матрицы и метод иммобилизации красителя существенно влияют на метрологические характеристики получаемых сенсоров. Использование золь-гель технологии, позволяющей получать нанопористые оптически прозрачные стекла с включенными в них разнообразными органическими реагентами, открывает новые возможности в области создания сенсоров кислотности среды [3]. Принцип золь-гель процесса заключается в переходе жидкого раствора алкоксида кремния (например, тетраэтоксисилана, ТЭОС) в гель при гидролизе и поликонденсации (реакции 1-3), который затем превращается в стекло, монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие:



Использование золь-гель технологии для получения оптических сенсоров pH реализовано пока в единичных работах [4–6] и требует проведения дальнейших исследований. Целью данной работы явилось получение золь-гель плёнок, содержащих pH-индикаторы трифенилметанового ряда, изучение их протолитических свойств и оценка возможности использования полученных пленок в качестве чувствительных элементов оптических pH-сенсоров.

Получение золь-гель пленок с иммобилизованными индикаторами

На первом этапе работы нами определены оптимальные условия получения оптически прозрачных и устойчивых в водных рас-

творах золь-гель пленок, не содержащих индикаторы. Для этого смешивали в различных соотношениях ТЭОС, этанол и воду, в качестве катализатора добавляли небольшое количество соляной кислоты (0.005 М). Реакционную смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре и наносили на поверхность стеклянных пластин, предварительно очищенных кипячением в течение 15 мин в перекисно-аммиачном растворе (25% NH₃ : 50% H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 4). Было показано, что наиболее устойчивые пленки формируются при мольном соотношении H₂O : Si = 4 : 1 и объемном соотношении C₂H₅OH : H₂O = 6 : 1. Иммобилизацию красителя осуществляли путем введения его твердой навески в исходную реакционную



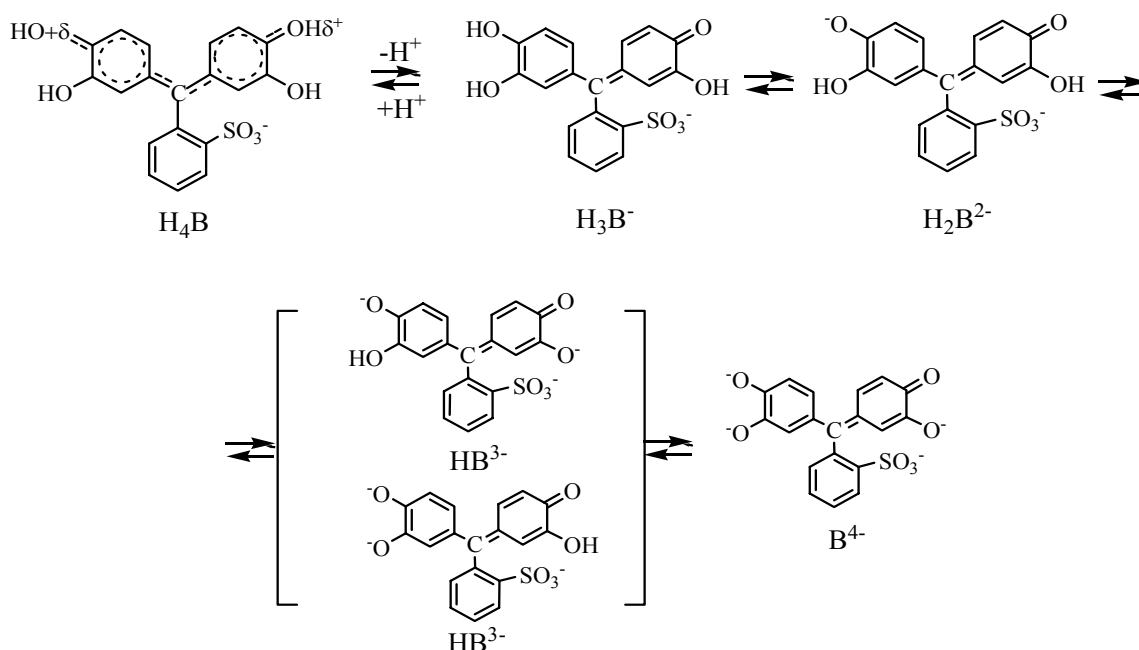
смесь. Таким образом, для получения пленок навеску красителя (из расчета $5 \cdot 10^{-4}$ моль) смешивали с 6,26 мл этилового спирта, тщательно размешивали, затем приливали 3,04 мл ТЭОС, 1 мл дистиллированной воды и 0,09 мл 0,6 М соляной кислоты. После выдерживания в течение суток 0,1 мл реакционной смеси наносили на стеклянную подложку тонким слоем. Нанесенная плёнка сушилась в течение суток при комнатной температуре.

Предварительно была оценена возможность иммобилизации широкого круга кислотнo-основных индикаторов, в том числе трифенилметановых красителей (бромфеноловый синий, бромфеноловый красный, тимоловый синий, бромтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый), а также азо- и бисазокрасителей (метилоранжевый, метилоранжевый, конго красный и бензопурпурин). Однако в ряде случаев (тимоловый синий, конго красный, бензопурпурин) введение красителя в реакционную смесь приводило к получению пленок, легко раз-

рушающихся в водных растворах; в случае метилового оранжевого и бромфенолового красного оптическая плотность полученных пленок составляла менее 0,2 единиц, что не позволяло использовать их для определения pH; а в случае бромтимолового синего и метилового красного изменения окраски иммобилизованных индикаторов при варьировании pH в диапазоне от 1 до 9 не наблюдалось. Устойчивые, интенсивно окрашенные пленки, изменяющие свою окраску в зависимости от кислотности среды, были получены только для бромфенолового синего (БФС) и пирокатехинового фиолетового (ПКФ), протолитические свойства которых будут изучены далее.

Протолитические свойства пирокатехинового фиолетового, иммобилизованного в золь-гель пленке

Молекула пирокатехинового фиолетового, в зависимости от кислотности раствора, существует в различных ионизованных формах [7]:



В таблице приведены интервалы pH существования различных форм индикатора в водных растворах, а также экспериментальные значения длин волн максимума полосы поглощения (λ_{max}) этих форм [8].

Протолитические свойства ПКФ в воде [8]

Форма ПКФ	Условия существования	λ_{max} , нм
H_3B^-	pH 1–6	450
H_2B^{2-}	pH > 7	600
HB^{3-}	pH > 9	650
B^{4-}	0,5 моль·л ⁻¹ – 40%-й NaOH	690
H_4B	0,5 моль·л ⁻¹ – конц. H_2SO_4	546



Для количественной оценки влияния золь-гель матрицы на протолитические равновесия индикаторов использовались так называемые «кажущиеся» значения констант диссоциации (K_a^a) индикаторов, которые определялись из спектров поглощения реагентов с одновременным контролем pH объемной фазы при помощи pH-метра. Для этого полученные золь-гель пленки, содержащие индикаторы, вымачивали в буферных растворах с различной величиной pH (от 0,5 до 9) в течение 1 мин, а затем измеряли спектры поглощения с помощью специального держателя относительно чистых стеклянных подложек. Примеры спектров поглощения иммобилизованного в золь-гель пленке ПКФ представлены на рис. 1. Наибольшее изменение окраски индикатора наблюдалось в диапазоне 1–4, причем длины волн максимумов поглощения (550 нм в кислой среде и 445 нм в слабокислой среде) позволили объяснить это изменение процессом $\text{H}_3\text{B}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{B}$.

Расчет величины pK_a^a проводили на основании серии результатов для трех пленок алгебраическим методом. Величина pK_a^a указанной реакции для ПКФ в пленке составила 2.3 ± 0.2 . Увеличение pH раствора от 4

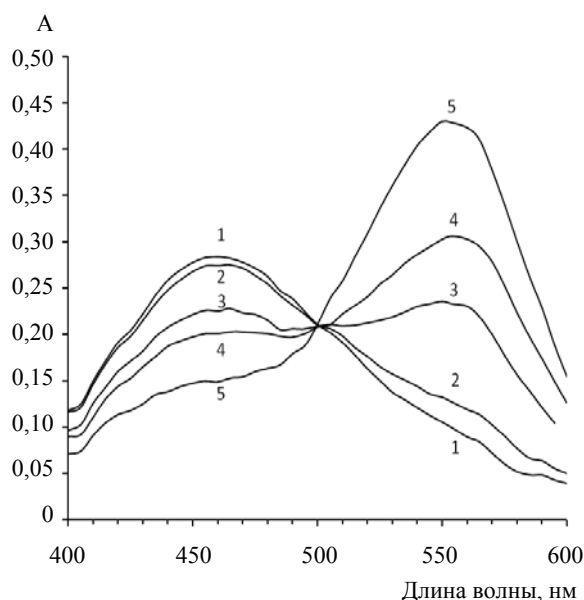


Рис. 1. Спектры поглощения золь-гель пленки, содержащей пирокатехиновый фиолетовый, обработанной буферными растворами с различными значениями pH: 1 – 4,08; 2 – 3,13; 3 – 2,49; 4 – 1,87; 5 – 0,60

до 9 не приводило к возникновению новых полос поглощения, из чего можно сделать вывод, что иммобилизация индикатора смещает интервал pH существования формы H_2B^{2-} в более щелочную область по сравнению с водным раствором (см. таблицу). Исследование протолитических свойств индикаторов при значениях pH выше 9 не проводилось в связи с разрушением золь-гель пленок в щелочных растворах.

Протолитические свойства бромфенолового синего, иммобилизованного в золь-гель пленке

Влияние кислотности среды на спектры поглощения бромфенолового синего, иммобилизованного в золь-гель пленке, представлено на рис. 2.

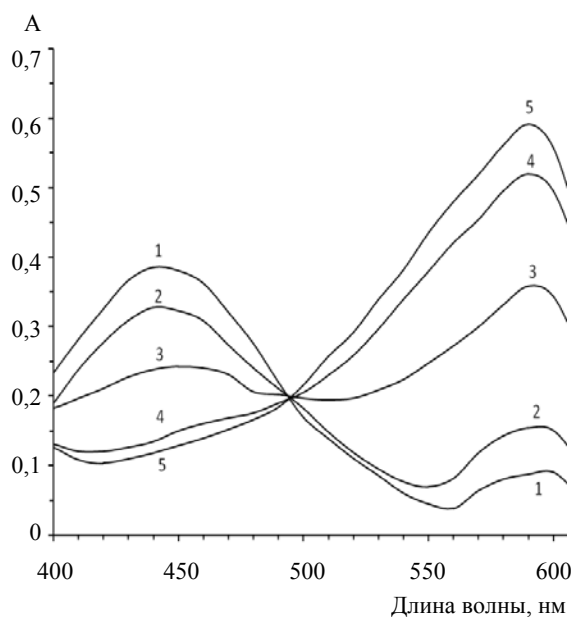
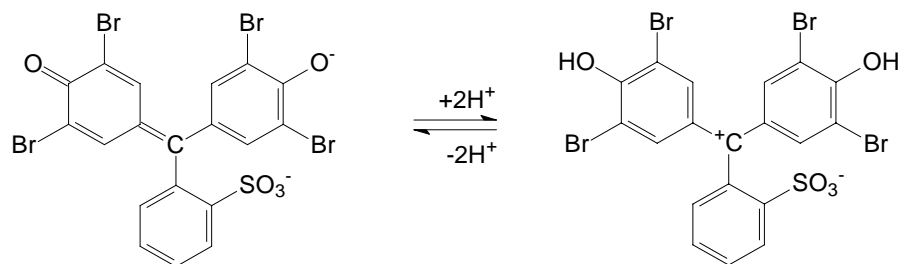


Рис. 2. Спектры поглощения золь-гель пленки, содержащей бромфеноловый синий, обработанной буферными растворами с различными значениями pH: 1 – 3,11; 2 – 4,13; 3 – 5,56; 4 – 8,06; 5 – 9,12

Полоса с максимумом при 590 нм относится к депротонированной форме индикатора, а полоса с максимумом при длине волны 440 нм – к его протонированной форме, что практически соответствует данным для водного раствора (592 и 436 нм соответственно) [9]. Согласно литературным данным, реакция протонирования БФС может быть представлена следующей схемой:



Рассчитанная величина pK_a^a БФС в пленке составила 5.9 ± 0.4 , а интервал pH изменения окраски индикатора 4–8. Таким образом, иммобилизация индикатора приводит к смещению величины pK_a^a в более щелочную область по сравнению с водным раствором (pK_a БФС в воде составляет 4,0 [10], а интервал перехода pH – от 3,0 до 4,6 [11]). Сдвиг pK_a можно объяснить стабилизацией протонированной формы индикатора золь-гель матрицей.

Функционирование золь-гель пленок, содержащих ПКФ и БФС, в качестве чувствительных элементов оптических pH-сенсоров

Градуировочные зависимости оптической плотности золь-гель пленок, содержащих индикаторы ПКФ и БФС, от кислотности среды представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Как видно из рисунков, полученные чувствительные элементы позволяют измерять pH в различных диапазонах кислотности. Так, пленка на основе ПКФ позволяет определять кислотность в диапазоне pH от 1 до 4, а пленка на основе БФС – в области кислотности от 4 до 8. Совместное использование двух чувствительных элементов покрывает диапазон кислотности от 1 до 8, что может быть использовано для контроля pH физиологических сред организма.

Так как пирокатехиновый фиолетовый является комплексометрическим индикатором на металлы, нами проведена оценка их мешающего влияния при определении pH среды. Изучено влияние присутствия в растворах ионов Cu^{2+} и Al^{3+} на спектры поглощения индикатора в пленке. Однако изменения окраски иммобилизованного ПКФ в присутствии ионов металлов (10^{-5} –1 М) различных концентраций и при варьировании pH (1–9) не наблюдалось. Отсутствие протека-

ния реакции комплексообразования объясняется, возможно, плотной структурой кремниевой сетки, малым размером пор и затруднением диффузии ионов металлов. Таким образом, иммобилизованные индикаторы позволяют определять кислотность растворов и в присутствии высоких концентраций металлов.

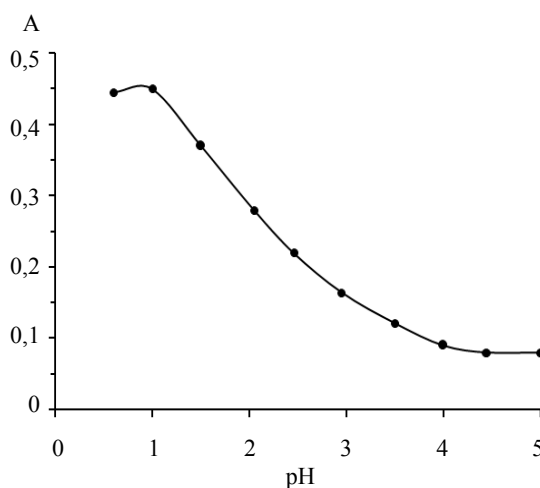


Рис. 3. Зависимость оптической плотности золь-гель пленки, содержащей ПКФ, от кислотности среды ($\lambda = 550$ нм)

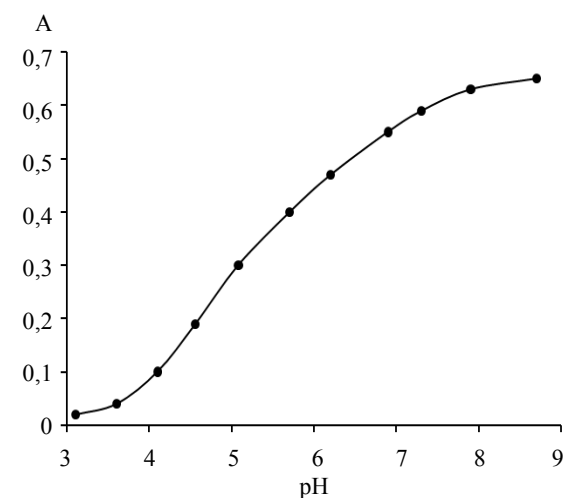


Рис. 4. Зависимость оптической плотности золь-гель пленки, содержащей БФС, от кислотности среды ($\lambda = 590$ нм)



Время отклика чувствительных элементов рН-сенсоров составило не более 1 минуты. Для изучения стабильности полученных пленок измеряли их оптическую плотность при длине волны изобестической точки (500 нм для ПКФ и 493 нм для БФС). Показано, что в процессе 50 циклов измерений оптическая плотность практически не изменялась ($S_r = 0,05$), что свидетельствует об отсутствии вымывания реагентов из золь-гель пленок в процессе их эксплуатации в качестве чувствительных элементов рН сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00725а).

Библиографический список

1. Kostov Y., Tzonkov S., Yotova L., Krystena M. // Anal. Chim. Acta. 1993. Vol.280, №1. P.15–19.
2. Mohr G.J., Wolfbeis O.S. // Anal. Chim. Acta. 1994. Vol.293, №1–2. P.41–48.
3. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. N.Y.: Academic Press, Inc., 1990.
4. Jie Lin, Dong Liu // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol.408, №1–2. P.49–55.
5. Lobnik A., Oehme I., Murkovic I., Wolfbeis O.S. // Anal. Chim. Acta. 1998. Vol.367, №1–3. P.159–165.
6. Lobnik A., Majcen N., Niederreiter K., Uray G. // Sensors Actuators B. 2001. Vol.74, №1–3. P.200–206.
7. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. // Успехи химии. 2006. №75(3). С.283–295.
8. Чернова Р.К., Харламова Л.И., Гурьев К.И., Сергеева И.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30, №6. С.1065–1072.
9. Индикаторы / Под ред. Э.Бишопа; Пер. с англ. И.В. Матвеевой. М.: Мир, 1976. Т.2. С.407–408.
10. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 247 с.