

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В МАТРИЦАХ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Ю.Е. Силина, *Б.А. Спиридонов, *В.А. Небольсин, **Т.А. Кучменко*

**Воронежский государственный технический университет,
кафедра химии
394000, г. Воронеж, Московский пр-т, 14
mssila@yandex.ru*

***Воронежская государственная технологическая академия,
кафедра физической и аналитической химии
394000, г. Воронеж, пр-т Революции, 19*

Поступила в редакцию 27 сентября 2011 г.

Исследованы кислотно-основные свойства красителей (бромфенолового синего, бромтимолового синего, бромкрезолового пурпурного, ализаринового красного, метилоранжа, конго-красного), иммобилизованных в матрицах нанопористого оксида алюминия (ПОА). Установлено, что влияние иммобилизованной среды ПОА аналогично некоторым закономерностям в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ, золь-гель матрицах, пленках Ленгмюра-Блоджетт и зависит от заряда собственных ионногенных групп носителя. Показана возможность использования ПОА, иммобилизованного кислотно-основными индикаторами в качестве оптических сенсоров для контроля pH водных сред.

Ключевые слова: протолитические равновесия, хромогенные реагенты, нанопористый оксид алюминия, иммобилизация, оптические сенсоры.

Силина Юлия Евгеньевна – к.х.н., доцент кафедры химии ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ).

Область научных интересов: химические тест-методы, микрогравиметрия, физико-химия тонких пленок.

Опубликовано более 50 печатных работ.

Спиридонов Борис Анатольевич – к.т.н., доцент кафедры химии ГОУ ВПО ВГТУ.

Область научных интересов: электрохимические методы анализа, коррозия, анодные способы получения ультрадисперсных покрытий, нанохимия.

Опубликовано более 120 печатных работ.

Небольсин Валерий Александрович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии ГОУ ВПО ВГТУ.

Область научных интересов: синтез нитевидных кристаллов, нанохимия, химия поверхностных явлений и конденсированных сред.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия» (ВГТА).

Область научных интересов: пьезокварцевое микровзвешивание, разработка тест-методов анализа, сенсоры, физико-химия тонких пленок и гетероструктур.

Опубликовано более 400 печатных работ.

Введение

При разработке сенсоров для тест-определения химических токсикантов в промышленных и природных объектах актуальной эколого-аналитической задачей является повышение их чувствительности. Современные тенденции развития сенсорных устройств направлены по пути усложнения их инструментальной базы, что не всегда удовлетворяет заказчиков и потреби-

телей из-за существенного повышения стоимости аналитических определений [1]. Решение задачи возможно путем создания тест-систем на основе наноматериалов, модификация которых традиционными аналитическими реагентами позволит изменять свойства последних.

Для обнаружения веществ в химических тест-методах используют реакции с участием хромогенных реагентов, иммобилизация кото-

рых на твердой матрице (целлюлозе, ионообменниках, полимерах, ксерогелях) или переход к самоорганизующимся средам (мицеллы ПАВ) сопровождаются изменением их свойств [2]. Варьирование аналитических параметров реагентов под влиянием носителя позволяет разрабатывать новые способы определения кислотности сред с улучшенными метрологическими характеристиками.

В литературе изучено влияние среды на свойства протолитических индикаторов, которое выражается в сдвиге индикаторного равновесия за счет электростатического взаимодействия с носителем [3-5]. Взаимодействие индикаторов с поверхностными группами носителя обычно приводит к изменению их кислотных свойств и сдвигу характеристических длин волн в спектре поглощения (λ_{max} , нм) [3]. Изменение кажущихся констант диссоциации индикаторов (pK_a) наблюдается в мицеллярных растворах ПАВ [3], в растворах водорастворимых каликсаренов [4], пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и катионного ПАВ [5]. Хорошо изученными средами для иммобилизации красителей являются ксерогели, усиливающие их кислотные свойства за счет образования водородных связей между реагентами и депротонированными силанольными группами матрицы [1], полимеры (полиакриламид, сополимеры стирола и дивинилбензола, хитиновый гель). Влияние оксида алюминия на свойства иммобилизованных реагентов в литературе изучено недостаточно. А между тем, поверхность оксида алюминия в отличие от хорошо изученных кремнеземов химически неоднородна: присутствуют как брэнстедовские кислотные и основные, так и льюисовские кислотные активные центры, количество которых зависит от его модификации, pH среды [6]. Молекулы воды на поверхности оксида алюминия удерживаются посредством донорно-акцепторных

взаимодействий и водородных связей, что позволяет проводить нековалентное закрепление органических реагентов, имеющих якорные группировки [7, 8]. При этом возможна реализация нескольких схем взаимодействия в системе индикатор-носитель и проявление специфических аналитических эффектов. Можно предположить, что эти эффекты реализуются в металлических матрицах нанопористого оксида алюминия (ПОА), преимущества которого перед аналогом состоят в гидролитической стабильности, высокой развитой поверхности (до 500 м²/г), ее фрактальности ($2.33 \leq D_f \leq 2.56$), регулярной ячеистости, что позволяет получать подложки практически с 99 % воспроизводимостью структуры.

Определение кислотности сред – одна из самых массовых аналитических операций. Традиционно для этой цели используют потенциометрические датчики, однако необходимость их предварительной калибровки, хрупкость электродов, зависимость аналитического сигнала от электрических и магнитных полей часто затрудняют их применение в дистанционных условиях. В качестве новых материалов при создании тест-устройств, чувствительных к изменению концентрации ионов водорода, предложены пленки Ленгмюра-Блоджетт, желатиновый гель и полиакриламидное волокно, недостатками которых является необходимость использования стабилизаторов, длительность и сложность синтеза, ограниченное время «жизни» сенсоров, недостаточно четкий цветовой переход, необратимое взаимодействие.

Цель работы – изучение влияния поверхности ПОА на протолитические свойства некоторых иммобилизованных красителей и разработка на его основе тест-систем для контроля кислотности среды.

Экспериментальная часть

Для формирования матрицы ПОА использовали методику двухстадийного анодного окисления алюминиевой фольги из 0.6 М раствора сульфосалициловой кислоты при анодной плотности тока 1 А/дм² и времени электролиза 40 мин [9]. Анодом служил алюминиевый образец, катодом – платиновая пластина. Структуру сформированных матриц ПОА контролировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе GSM 63-80LV (рис. 1).

Синтезированные матрицы ПОА со средним размером пор 40-60 нм (перепад высот 10-15 нм) насыщали красителями путем их экспонирования в растворах в течение 24 часов, а также в режиме ультразвуковой обработки (60 Вт), продолжительностью действия

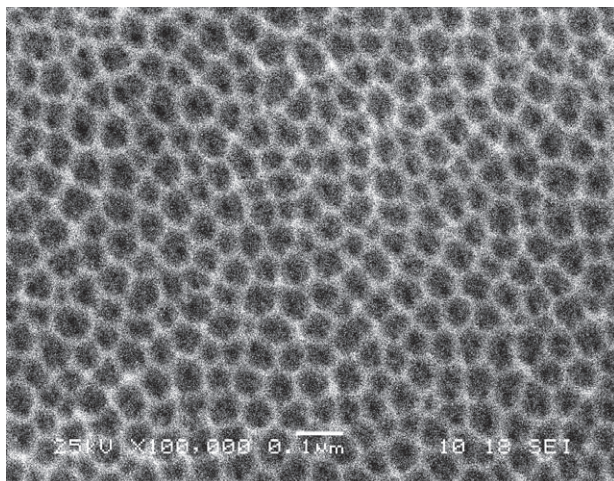


Рис. 1. Микрофотография пористого оксида алюминия

100 с. При выборе индикаторов исходили из представлений о том, что зарядная сетка ПОА полнее связывает противоположно заряженные формы красителей.

Изоэлектрическая точка используемой γ -модификации ПОА находится в диапазоне от 7.5 до 8.6 рН. Поэтому для исследований при рН выше изоэлектрической точки ПОА использовали фталеиновые красители (I группы) – фенолфталеин (ФФ), тимолфталеин (ТФ), а ниже – анионные II группы (бромтимоловый синий – БтС, бромфенолового синий – БфС, бромкрезоловый пурпурный – БкП, ализариновый красный – АК, метилоранж – МО, конго-красный – КК). Исходные водные и этанольные растворы индикаторов готовили с концентрацией 1 г/мл (БтС – в водно-этанольном растворе с объемной долей спирта 20 %). Все рабочие растворы готовили разбавлением исходных до концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М. Извлечения в матрицу ПОА кислых и основных форм индикаторов добывались путем варьирования кислотности буферными растворами. Для этого матрицы ПОА выдерживали в течение 1 мин в стандарт-титрах с рН от 1.65 до 12.20. При этом условно принимали кислотность в исследуемых мультислоях ПОА такой же, как и в водных буферных растворах [1, 10]. Значение рН растворов индикаторов контролировали мультитестом ИПЛ-301 с комбинированным электродом ЭСК-10603 и температурным датчиком.

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000-02. Пленки ПОА отделяли от алюминиевой подложки путем их выдерживания в течение 20 минут в растворе CuCl_2 с титром 0.1687 г/см^3 (глубина каналов оптически прозрачных пленок ПОА составляла от 5 до 15 мкм). Полученные прозрачные матрицы извлекали из раствора CuCl_2 методом Шеффера путем осаждения на кварцевые пластины (горизонтальный лифт), закрепляли в кюветках и фотометрировали относительно бесцветной пленки ПОА.

Для количественной оценки влияния матрицы ПОА на протолитические равновесия индикаторов использовали метод расчета кажущихся констант диссоциации (pK_a) [11]:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{R^{2-}} - A}{A - A_{HR^-}}, \quad (1)$$

где pH – кислотность водной фазы, в которую погружали пленки с иммобилизованными индикаторами; $A_{R^{2-}}$ и A_{HR^-} – оптические плотности при выбранной длине волны, отвечающие полному превращению в одну из крайних форм; A – поглощение пленки, содержащей обе формы.

На значение pK_a влияет локальный электрический потенциал красителя ψ :

$$pK_a^a = pK_a^w - \frac{\psi F}{2,3RT}, \quad (2)$$

где K_a^w – внутренняя константа диссоциации [11].

Под эффектом среды при переходе от водных растворов к твердым матрицам для pK_a индикаторов понимают разность

$$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w. \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

Для оценки гидрофобности модифицированных матриц применяли упрощенный критерий гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) – критерий Гриффина – Дэвиса [12]:

$$ГЛБ = 7 + \Sigma(n_c + n_f) \cdot \Delta_i, \quad (4)$$

где n_c – групповое число гидрофобных фрагментов в молекуле; n_f – групповое число полярных фрагментов; Δ_i – число одинаковых фрагментов (табл. 1)

Установлено, что нанесение гидрофобных красителей (I группа) на ПОА приводит к получению плохо окрашенных и нестабильных при погружении в растворы пленок (степень десорбции более 45 %), что связано с закупоркой поверхности матрицы и отсутствием движения индикаторов по каналам пор. Для ФФ и ТФ оптическая плотность сформированных модифицированных матриц составила менее 0.2 единиц, что не позволяло использовать их для определения рН.

Ультразвуковое насыщение (УЗК) ПОА растворами индикаторов приводит к формированию пленок с более однородным цветом поверхности, однако не сопровождается движением красителей по его каналам. Экспериментально установлено, что более стабильные пленки формируются в статических условиях насыщения в течение суток (степень

Таблица 1

Значения критерия гидрофильно-липофильного баланса для различных изученных красителей

Группа	Краситель	Критерий ГЛБ
I	ТФ	0.04
	ФФ	4.85
II	КК	14.10
	МО	22.65
	БкП	33.33
	БтС	38.10
	АК	39.41
	БфС	40.00

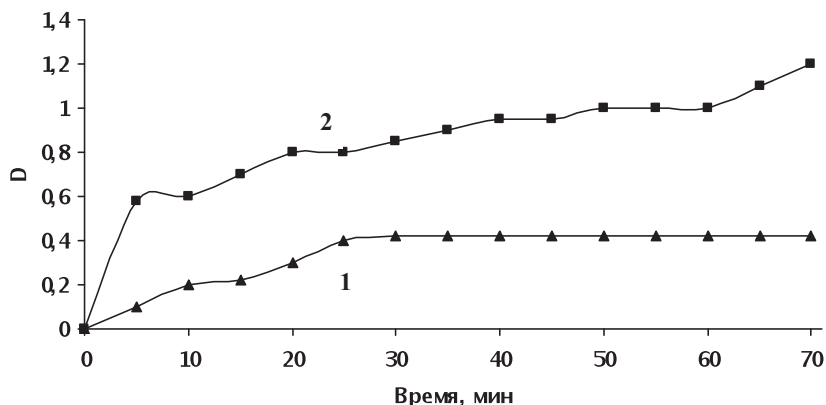


Рис. 2. Кинетика десорбции БтС (при $\lambda = 436$ нм) с поверхности ПОА. Насыщение матрицы проводилось: 1 - в статических условиях; 2 - под действием УЗК

десорбции красителей не более 2 %) - рис. 2, крив. 1.

Устойчивые, интенсивно окрашенные пленки, обратимо изменяющие свою окраску в зависимости от кислотности среды, были получены только для анионных красителей II группы (БфС, МО, БтС, БкП, КК, АК). Положительный аналитический эффект для этой группы индикаторов связан с тем, что при их адсорбции из растворов образуется сплошная пленка соответствующих молекул, а для красителей I группы – локализация происходит по конкретным адсорбционным центрам с формированием островкового покрытия.

Для индикаторов II группы, иммобилизованных в ПОА, зафиксированы смещения в полосах поглощения кислых и основных форм по сравнению с их водными растворами $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max(\text{среда})} - \lambda_{\max(\text{вода})}$, что является доказательством взаимодействия красителей со средой носителя (табл. 2). Собственный спектр поглощения немодифицированной

матрицы ПОА (предварительно переведенной в оптически прозрачную форму) наблюдается при $\lambda_{\max} = 330$ нм.

При нанесении на ПОА красителей II группы происходит изменение их окраски по сравнению с окраской водной фазы. Так, например, при $\text{pH} > 7.6$ раствор БтС окрашен в синий цвет с максимумом поглощения $\lambda_{\max} = 616$ нм (депротонированная форма), при нанесении его на ПОА пленка приобретает желтый цвет с полосами поглощения 395 нм и $\lambda_{\max} = 501$ нм (протонированная форма $\lambda_{\max} = 436$ нм). Изменение на поверхности ПОА кислотно-основных свойств индикаторов, вероятно, связано с внутримолекулярным переносом заряда под действием свободных электронов матрицы (элементный состав матрицы до анодирования: Al – 94.68 %, O – 1.91 %; после анодирования Al – 42.46 %, O – 51.31 %).

Значительное влияние на свойства иммобилизованных красителей оказывает заряд поверхности матрицы. Так, например, вблизи изо-

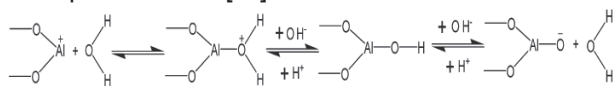
Таблица 2

Характеристики максимумов поглощения основных (R^{2-}) и кислых (HR^{-}) форм индикаторов в различных средах $\lambda_{\max(\text{вода})}$ и $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max(\text{среда})} - \lambda_{\max(\text{вода})}$

Индикатор	$\lambda_{\max(\text{вода})}$ для HR^{-} , нм	$\lambda_{\max(\text{вода})}$ для R^{2-} , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм							
			ПОА, HR^{-}	ПОА, R^{2-}	Желатин HR^{-}	Желатин R^{2-}	Мицеллы ДДС HR^{-}	Мицеллы ДДС R^{2-}	Л-Б с ПАК**, HR^{-}	Л-Б с ПАК, R^{2-}
БфС	440	590	-177	53	-24 [11]	14	-8	15	–	–
БтС	436	616	-185	61	–	–	-11 [12]	18	-21 [9]	19
БкП	420	400	-58	104	–	–	–	–	–	–
АК	530	420	-60	42	–	–	–	–	–	–
МО	505	454	-39	-46	–	–	20	–	-35 [12]	–
КК	585	485	-85	-78	–	–	35 [12]	15	35	15

Примечания: Л-Б - пленки Ленгмюра-Блоджетт, * - мицеллы анионных ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС), ** - пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты, модифицированной ионами Pb^{2+} , (-) - смещения не происходит или данные отсутствуют.

электрической точки ПОА (рН = 7,6) поверхность не заряжена и в системе матрица-индикатор реализуются взаимодействия за счет сопряженной π-системы красителей и гидроксильных групп поверхности алюминия, а ниже этой точки – в основном за счет электростатических сил. В зависимости от кислотности среды на поверхности ПОА возможны следующие протолитические равновесия [12]:



Сложность кислотно-основных равновесий на поверхности ПОА подтверждает наличие большого числа полос (5-6) поглощения на спектрах практически для всех изученных индикаторов.

На поверхности матрицы для БкП, БтС, БфС, АК наблюдаются гипсохромные сдвиги ($n \rightarrow \pi^*$ переход), а для депротонированных (R^{2-}) – батохромные ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход), что аналогично эффектам, наблюдающимся при иммобилизации этих красителей в мицеллах анионных ПАВ и пленках Ленгмюра-Блоджетт (табл. 2). Такое поведение системы, вероятно, связано с проявлением электростатических взаимодействий, а также с тем, что реагенты выступают в качестве кислот (интервал перехода окраски по шкале рН для БкП – [5.2-6.8]; БфС – [3.4-4.6]; БтС – [6.0-7.6]; АК – [4.6-6.0]), а поверхность матрицы ПОА – как основание. При этом в матрицу ПОА извлекаются сразу обе формы красителей (на спектрах фиксируются характерные максимумы).

Для всех указанных индикаторов наблюдается изменение pK_a^* на поверхности ПОА в щелочную область (табл. 3). Причем для АК, принадлежащего к антрахиноновому ряду, в состав молекулы которого входят три конденсированных кольца и одна сульфогруппа, характерны иные закономерности, чем для сульфоталеиновых индикаторов (БкП, БфС и БтС). Так, например, АК лучше извлекается в пленку ПОА в кислых средах, что позволяет предположить его закрепление не только за счет электростатических взаимодействий, но и вследствие образования комплекса при рН = 3.4-4.4 со свободным алюминием матрицы ПОА (АК используется в качестве фотометрического реагента при определении алюминия).

Для азокрасителей (МО и КК) депротонированные формы, так же как и протонированные в матрице ПОА, дают гипсохромные сдвиги. Следует отметить, что для нековалентно связанных реагентов с различными матрицами общих закономерностей не обнаружено [13, 14]. Так, например, в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт наблюдались незначительные смещения полос поглощения (для БфС формы R^{2-} – батохромный сдвиг с 590 до 610 нм, для формы HR^- – гипсохромный с 440 до 420 нм), что позволило изменить диапазон определения кислотности с [3.4-4.6] до [1.5-4.5] [11]. Аналогичные закономерности влияния среды на смещение спектров БфС были получены для желатинового геля (смещение в кислую область [1.5-5.0], для формы R^{2-} – батохромный сдвиг, для формы HR^- – гипсохромный) [13]. Однако

Таблица 3

Окраска модифицированных пленок ПОА при различных рН растворов

Иммобилизованный индикатор	Значение рН раствора	Цвет пленки	pK_a^*
БтС	< 7.8	Желтый	8.40 ± 0.11
	7.8- 9	Зеленый	
	> 9.1	Синий	
БфС	< 6	Желтый	6.50 ± 0.17
	6-6.5	Зеленый	
	> 6.6	Синий	
БкП	< 6.6	Желтый	7.05 ± 0.14
	6.6-7.5	Оранжевый	
	> 7.5	Красный	
МО	< 1	Красный	0.75 ± 0.08
	2-2.5	Оранжевый	
	> 2.5	Красный	
АК	< 3	Желтый	4.85 ± 0.03
	4-7	Оранжевый	
	> 7.1	Пурпурно-красный	
КК	< 2.5	Синий	2.75 ± 0.09
	2.5-3	Зеленый	
	> 3.1	Красный	

Примечание: * - кажущиеся константы диссоциации

Таблица 4

Результаты определения кислотности электролита никелирования ПОА, иммобилизованного МО и с помощью мультитеста ИПЛ-301 ($n = 3$, $P = 0,95$), температура 21 ± 1 °С

Объект	Пленка ПОА с МО	S_r	$t_{\text{отклика}}, \text{с}$	Потенциометрический метод	S_r	$t_{\text{отклика}}, \text{с}$
Проба 1	2.1 ± 0.1	0.03	3-5 с	2.22 ± 0.1	0.04	60-90 с
Проба 2	1.7 ± 0.2	0.02	3-5 с	2.00 ± 0.1	0.02	60-90 с
Проба 3	1.0 ± 0.4	0.02	3-5 с	0.95 ± 0.2	0.01	60-90 с

Примечание: $t_{\text{отклика}}$ - время получения аналитического сигнала.

применение того же индикатора в золь-гель матрице с тетраэтоксисиланом вызывает смещение pK_a красителя в щелочную область до значений [4-8] [1]. Что касается матрицы ПОА, то ее использование при иммобилизации реагентов позволяет для азокрасителей (МО и КК) сместить область перехода окраски в кислую область, а для сульфоталеиновых (БтС, БфС и БкП) – в щелочную. Для всех исследуемых пленок получены соответствующие цветовые шкалы (табл. 3). Для повышения надежности тест-способа предложено использовать цифровой фотоаппарат с последующей компьютерной обработкой изображений в программе Photo-Shop. Цифровая обработка изображений в системе RGB-цвета позволила получить для всех изученных систем градуировочные уравнения, которые использовали в дальнейшем при фиксировании значений pH.

Сформированные матрицы ПОА, иммобилизованные кислотными индикаторами, протестировали при анализе кислотности буферных растворов и реального объекта, в качестве которого выбрали электролит никелирования (состав, г/л: $\text{NiSO}_4 - 250$; $\text{NiCl}_2 - 15$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$; $1.4 - \text{бутиндиол} - 2 \text{ мг/л}$) - табл. 4. Установлено, что результаты определения кислотности мультитестом ИПЛ-301 и матрицей на основе ПОА, иммобилизованного МО (сенсор), сопоставимы между собой. Предложенный способ отличается простотой, хорошей воспроизводимостью результатов, малым временем отклика и способностью к регенерации носителя.

Заключение

Таким образом, матрицы ПОА с иммобилизованными кислотными индикаторами, могут быть применимы в качестве pH-сенсоров. Достоинством таких сенсоров является многократность их применения, быстрое время отклика (не превышает 5 с), четкий визуально наблюдаемый цветовой переход, устойчивый аналитический эффект во времени. Кроме того, сенсоры после длительного использования и нарушения цветовой границы возможно регенерировать и снова насыщать хромогенными реагентами. Используя несколько видов пленок

(МО, АК, БкП и БтС) можно установить pH в диапазоне – 0.5 до 9 с погрешностью 0.05 ед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанова Т.Ю., Левина И.А., Штыков С.Н. Золь-гель материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда как чувствительные элементы оптических сенсоров pH // Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология. Вып. 1. 2009. Т. 9. С. 7-12.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
3. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд-во Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004. 326 с.
4. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях / Н.О. Мчедлов-Петросян и [др.] // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 11. С. 1140-1153.
5. Получение и исследование пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе соли полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда / С.Н. Штыков и [др.] // Ж. физич. химии. 1999. Т. 73, № 9. С. 1689-1691.
6. Spange S., Vilsmeier E., Zimmermann Y. Probing the surface polarity of various silicas and other moderately strong solid acids by means of different genuine solvatochromic dyes // J. Phys. Chem. B 2000. V. 104. 6417-6428.
7. Kinetic studies on the reactivity of triphenylmethyl cations adsorbed on silica, alumina, and aluminosilicate / S. Spange and [et. al.] // J. Phys. Chem. B 2003. V. 107. 298-305.
8. Кубышев С.С. Комплексообразующие сорбенты на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованными органическими реагентами для концентрирования ионов металлов. Автореф. дисс... канд. хим. наук. М., 2010. 23 с.
9. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т. Исследование процесса анодирования при формировании наноструктуры оксида алюминия // Сб. трудов V Международного симпозиума «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». М., 2008. С. 298-300.

10. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как матрицы чувствительных элементов оптических сенсоров кислотности растворов // Докл. РАН 2003. Т. 388, № 5. С. 643-645.
11. Кислотно-основные равновесия бромтимолового синего в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт различного состава / Е.С. Бакай и [др.] // Вестник Харьковского национального университета. 2005, № 669. Вып. 13 (36). С. 184-186.
12. Адсорбционное модифицирование ионогенными ПАВ оксидов алюминия с различными кислотно-основными характеристиками / А.Н. Чеботарев и [др.] // Вестник Одесского национального университета. 2009. Т. 14. Вып. 12. С. 139-146.
13. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк и [др.] // Вестник Харьковского национального университета. 2005, № 669. Вып. 13 (36). С. 67-82.
14. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей // Ж. общ. химии. 1990. Вып. 4. С. 900-911.

PROTOLYTIC PROPERTIES OF ACID-BASED INDICATORS IN NANOPOROUS ALUMINUM OXIDE MATRIX

**Y.E. Silina, *B.A. Spiridonov, *V.A. Nebolsin, **T.A. Kuchmenko*

**Voronezh State Technical University, Department of Chemistry
394000, Voronezh, Moskovsky prospect, 14
mssila@yandex.ru*

*** Voronezh State Technological Academy,
Department of Physical and Analytical Chemistry
394000, Voronezh, Revolution prospect, 19*

The acid-base properties of the dyes immobilized in nanoporous matrix of aluminum oxide (NAO) are investigated. It is determined that the effect of immobilized NAO environment is similar to some regularities in the micellar solutions of ionogenic surfactants, sol-gel matrixes, Langmuir-Blodgett films and depends on their own ionogenic groups charge of a carrier. The possibility of using NAO immobilized by acid-base indicators as an optical sensor for water pH control is shown.

Keywords: protolytic equilibrium, chromogenic reagents, nanoporous alumina, immobilization, optical sensors.