

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ БРОМПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО В ЖЕЛАТИНОВУЮ МАТРИЦУ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

З.А. Темердашев, Т.Б. Починок, П.В. Тарасова, М.А. Гостева

*Кубанский государственный университет
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
pochinokt@chem.kubsu.ru*

Поступила в редакцию 6 декабря 2011 г.

Изучена сорбция бромпирогаллолового красного в слой желатинового геля, установлен диапазон pH растворов реагента, обеспечивающий максимальную сорбцию красителя. Показано, что в желатиновый слой краситель преимущественно сорбируется в ионной форме H_3Ind^+ . Установлено время достижения равновесия процесса сорбции, исследована зависимость степени извлечения красителя и сорбционной емкости желатина в оптимальных условиях сорбции от времени контакта фаз и концентрации бромпирогаллолового красного в растворе. На примере свинца показана возможность создания оптических прозрачных сенсоров на основе иммобилизованного в желатин бромпирогаллолового красного для определения тяжелых металлов.

Ключевые слова: бромпирогаллоловый красный, сорбция, желатин, сорбционная емкость, прозрачный оптический сенсор, тонкослойный сорбент.

Темердашев Зауаль Ахлоевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

Область научных интересов – анализ объектов окружающей среды, разработка аналитических схем контроля.

Автор более 200 опубликованных работ, в том числе ряда монографий и патентов.

Починок Татьяна Борисовна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

Область научных интересов - химические тест-методы анализа, сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

Автор более 100 опубликованных работ, в том числе патентов.

Тарасова Полина Владимировна, магистрант факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета.

Область научных интересов - сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

Автор 6 опубликованных работ.

Гостева Марина Александровна, студентка факультета химии и высоких технологий.

Область научных интересов - сорбционные методы концентрирования, сорбционная спектроскопия.

Автор 3 опубликованных работ.

Одним из важнейших методов выделения и концентрирования аналита является сорбционное извлечение микрокомпонентов из растворов комплексообразующими реагентами, иммобилизованными в твердую полимерную матрицу. Особенно интересны с этой точки зрения прозрачные полимерные материалы, позволяющие сочетать спектрофотометрический или визуальный тестовый анализ с предварительным концентрированием аналита. Среди полимеров, применяемых

для создания оптических прозрачных сенсоров, чаще используют полистирол, полиметилметакрилат, ацетилцеллюлозу [1].

Иммобилизация реагента может проводиться путем его ковалентного связывания с материалом матрицы, либо за счет физической сорбции. С точки зрения устойчивости системы предпочтительным является первый из указанных способов, предполагающий проведение целой серии сложных химических синтезов непосредственно

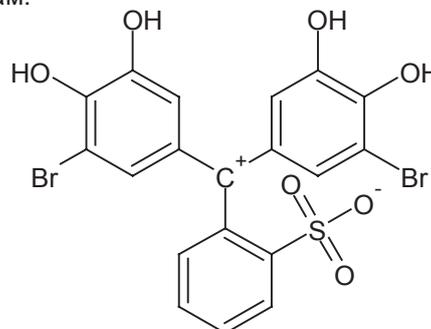
в полимерном слое или в растворе с последующим получением прозрачного слоя литьевым способом либо путем прессования. В литературе описаны сенсоры на основе полимеров для определения различных веществ [1], однако подобные оптические системы не нашли широкого применения из-за сложности процедуры ковалентной иммобилизации реагентов на полимерной матрице.

Одним из перспективных твердых носителей является отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную полимерную основу [1-3]. В этом случае матрицей для иммобилизации реагентов становится собственно желатин. За последние годы появилось немало публикаций, авторы которых использовали для проведения аналитических реакций желатиновые слои черно-белых фотографических пленок. Для обеспечения прозрачности желатинового слоя из него химическим путем удаляются галогениды серебра, после чего в желатиновую матрицу осуществляется иммобилизация реагентов [1-10]. Известны работы, в которых желатиновые слои фотопленок использовали в качестве среды для синтеза и исследования спектральных свойств малорастворимых комплексов металлов [4, 12-13]. В отвержденном желатиновом геле исследованы аналитические реакции комплексообразования 4-(2-пиридилазорезорцина) с Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} [2]; арсеназо III и арсеназо Б с La (III), Th (IV), U (VI), Ca (II) [7]; нитхромазо с Ba^{2+} [7, 14].

Желатин как микропористое вещество обладает развитой поверхностью, что способствует проникновению в его массив как растворителя, так и растворенного в нем реагента. Благодаря особенностям строения полимерной сетки, желатин обладает рядом важных аналитических качеств - гидрофильностью, прозрачностью, пластичностью [5,6]. Наличие в структуре желатина различных функциональных групп кислотной и основной природы, в частности, амино-, гидроксигрупп, а также фенольных и серосодержащих остатков аминокислот способствует иммобилизации различных аналитических реагентов, уменьшению их вымываемости и улучшению метрологических характеристик методик [1, 5, 8, 10, 11], а прозрачность твердого носителя позволяет не только разрабатывать чувствительные оптические сенсоры для тест-определения веществ, но и применять желатиновые пленки для разработки чувствительных методик твердофазной спектроскопии. Оптические химические сенсоры, позволяющие сочетать в одной операции разделение, концентрирование и определение веществ, превосходят по многим важным аналитическим параметрам другие известные тест-системы и могут быть использованы для экологических целей, экспрессной тест-диагностики, бытового контроля.

Для разработки оптически прозрачных чувствительных сенсоров необходимы исследования особенностей аналитических реакций, протекающих в желатиновой среде, а также изучение сорбционной способности желатина по отношению к важнейшим аналитическим реагентам.

К числу таких перспективных реагентов можно отнести 2,7-дибромпроизводное пирогаллолового красного – бромпирогаллоловый красный (БПГК), относящийся к триоксифлуоронам:



БПГК образует интенсивно окрашенные соединения с рядом тяжелых металлов [15, 16], что позволяет использовать этот реагент для спектрофотометрического определения ряда элементов. Спектрофотометрические и кислотно-основные свойства этого реагента в водных растворах изучены рядом авторов [16-18]. Наличие гидрофильных групп в молекуле БПГК позволяет предположить хорошую сорбируемость красителя в желатиновый слой и возможность создания оптически прозрачных сенсоров на основе отвержденного желатинового слоя для определения тяжелых металлов.

Целью работы является исследование закономерностей сорбции бромпирогаллолового красного в отвержденный желатиновый гель и оценка возможности создания на основе этого материала чувствительных сенсоров для определения металлов.

Применяемые аппаратура, материалы, химические реактивы и методика проведения эксперимента

В работе использовали бромпирогаллоловый красный квалификации «ч.д.а.» фирмы «Нева Реактив». Остальные использованные реагенты были квалификации «х.ч.», Раствор БПГК с концентрацией $8.5 \cdot 10^{-5}$ М (при более высокой концентрации реагента постепенно выпадает осадок) готовился растворением точной навески в дистиллированной воде. Растворы с меньшей концентрацией свинца готовились последовательным разбавлением головного раствора непосредственно перед работой.

В работе использовалась фотографическая пленка для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм, любезно

предоставленная Е.А. Решетняк. Из желатинового слоя предварительно полностью были удалены галогениды серебра, после чего образцы пленок становились бесцветными и прозрачными. Процесс извлечения реагента в желатиновую матрицу изучался в различных условиях. После извлечения пленки из раствора она промывалась дистиллированной водой, сушилась на воздухе и хранилась при комнатной температуре в темном закрытом месте. Для изучения зависимости степени извлечения и сорбционной емкости желатина от времени желатиновые пленки помещались в растворы красителя, по истечении установленного времени пленки извлекались из растворов и после высушивания фотометрировались. Растворы красителя также фотометрировались до и после сорбции.

Спектры растворов и прозрачных пленок снимались на спектрофотометрах UV-2401PC и UV-1800 фирмы «Shimadzu».

Кислотность растворов варьировалась добавлением гидроксида калия или азотной кислоты к исходному раствору. Измерения pH проводились на pH-метре «Эксперт-001» с комбинированным электродом, предварительно проградуированным по стандартным буферным растворам.

Для изучения влияния кислотности среды на процесс сорбции сорбент выдерживался в растворе красителя при различных pH в течение 50 мин, а после высушивания снимались спектры поглощения пленок на спектрофотометре UV-1800.

Исследование взаимодействия иммобилизованного в желатиновый слой БПГК с тяжелыми металлами изучали на примере реакции с Pb(II). Для этого предварительно иммобилизованные пленки погружались в растворы свинца с концентрациями от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М, выдерживались 50 мин (в течение этого временного интервала оптическая плотность пленок достигает предельного постоянного значения), и после их высушивания на воздухе измерялась оптическая плотность. Исследования проводили в отсутствие и в присутствии ацетатного буфера при pH 3.5.

Результаты исследований и их обсуждение

С учетом того факта, что бромпирогаллоловый красный может находиться в растворе в молекулярной форме или в виде протонированных ионов, нами рассчитывались мольные доли всех возможных форм существования этой четырехосновной кислоты при различных pH с использованием величин констант кислотности, приведенных в [12]. Полученные расчетные данные позволяют определить диапазоны преобладающего существования конкретных форм

реагента. В сильноокислой среде реагент может находиться в протонированной по карбонильной группе форме (H_5Ynd^+) и в виде биполярной молекулы H_4Ynd . При постепенном повышении pH последовательно диссоциируют оксигруппы индикатора. В диапазонах pH (от 1.5 до 3.0, от 5.8 до 7.5 и от 9.5 до 10.5) преобладают диссоциированные формы реагента с различной степенью протонирования H_3Ynd^+ , H_2Ynd^{2+} и $HYnd^{3+}$ соответственно (рис. 1). В щелочных средах при pH больше 12 БПГК существует только в форме депротонированного иона.

Оптическая плотность пленок после иммобилизации реагента максимальна в диапазоне pH от 2.8 до 3.5, что позволяет предположить, что в желатиновую матрицу преимущественно сорбируется форма H_3Ynd^+ (рис. 2). В щелочной среде (при pH больше 8) желатин теряет способность сорбировать БПГК, что можно объяснить не только возможным окислением реагента в щелочных средах, но и спецификой электростатического взаимодействия в среде желатиново-

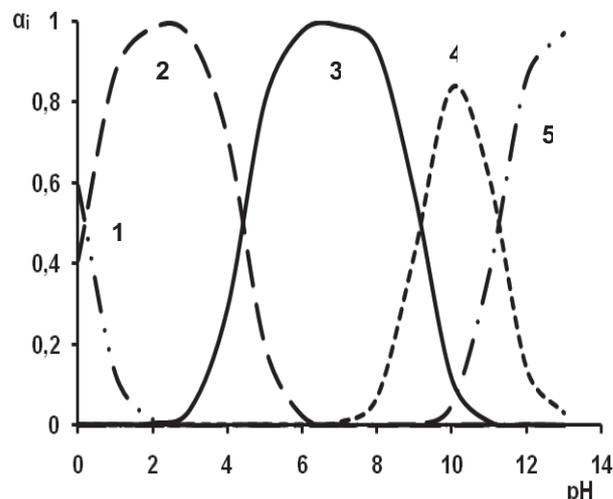


Рис. 1. Зависимость мольных долей различных форм БПГК от pH раствора: 1 – H_5Ynd^+ и H_4Ynd ; 2 – H_3Ynd^+ ; 3 – H_2Ynd^{2+} ; 4 – $HYnd^{3+}$; 5 – Ynd^{4-}

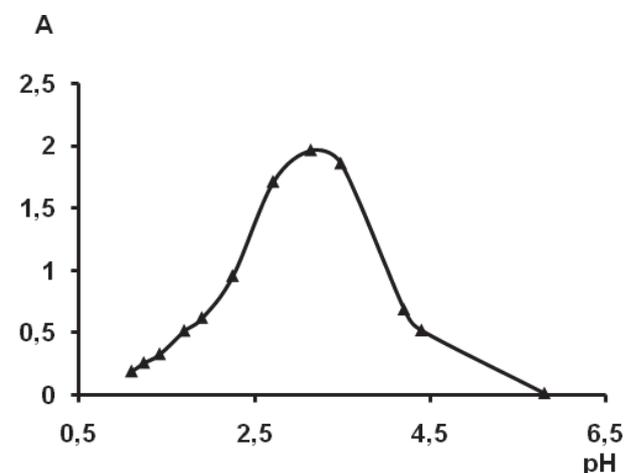


Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленок от pH раствора ($\lambda = 578$ нм)

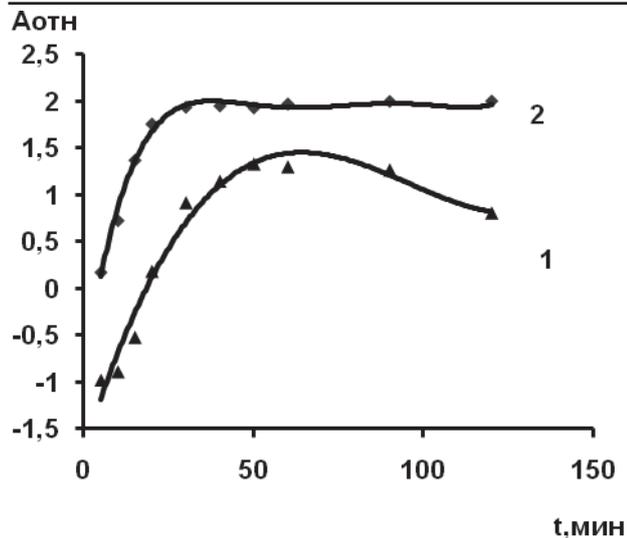


Рис. 3. Зависимость поглощения пленок от времени модифицирования в растворах БПГК: 1 – водный раствор; 2 – водно-спиртовой раствор

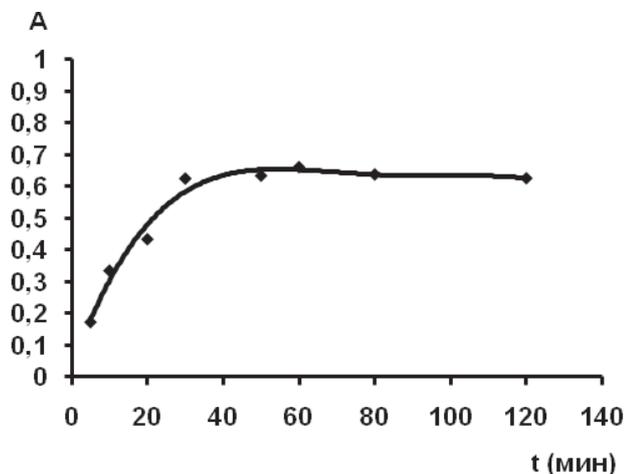


Рис. 4. Зависимость оптической плотности пленок от времени выдерживания в растворе БПГК ($C_{\text{БПГК}} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

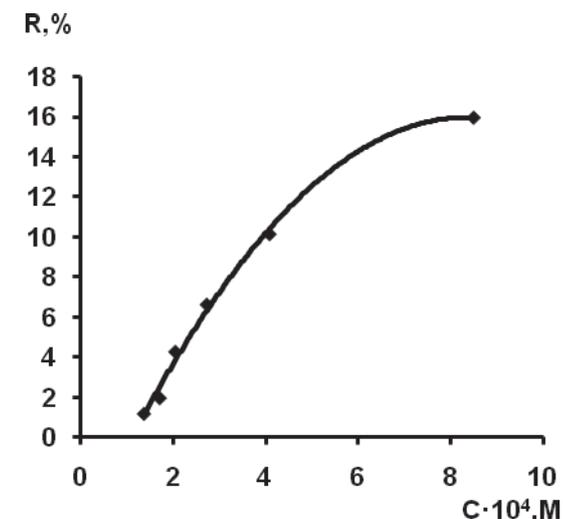


Рис. 5. Зависимость степени извлечения от концентрации БПГК (время контакта фаз 50 мин)

го геля в этих условиях. Вымывание красителя из желатиновой матрицы в щелочных растворах затрудняет использование желатиновых пленок в качестве носителя для проведения реакций с участием БПГК, протекающих в щелочной среде.

Важнейшим фактором, определяющим способность желатина к набуханию, а, значит, и его способность к сорбции, является природа растворителя, который может заметно влиять не только на свойства самих реагентов, но и структуру полимерной сетки [16]. Обычно для увеличения растворимости многие индикаторы растворяют в водно-спиртовых смесях, поэтому представлял интерес изучение влияния этилового спирта на сорбционную способность желатина. Установлено, что длительное выдерживание пленок в водном растворе в отсутствие спирта приводит к постепенному вымыванию красителя из слоя твердого носителя вследствие набухания желатинового геля. Добавление этилового спирта способствует извлечению реагента в желатиновый слой (рис. 3) и уменьшению его вымываемости, что можно объяснить изменением влагоемкости слоя желатина в присутствии спирта.

При оптимизации условий проведения иммобилизации реагента в желатиновый слой состав растворителя в каждом конкретном случае необходимо подбирать индивидуально, так как увеличение объемной доли спирта может привести к уменьшению сорбционной способности желатиновой матрицы, что наблюдалось в случае БПГК. Снижение оптической плотности пленок с увеличением объемной доли спирта в растворе можно объяснить влиянием молекул спирта на структуру полипептидных цепей, а также на число поперечных связей, соединяющих данные цепи, что влияет и на эластичность полимерной структуры. Можно предположить, что в присутствии молекул спирта появляется возможность формирования жестких кристаллических блоков, что приводит к уменьшению количества ячеек, в которые могут проникать молекулы реагента, и изменению параметров ячеистой структуры.

Для установления времени достижения сорбционного равновесия в растворы реагента с постоянной концентрацией (объем 25 мл) опускали желатиновые пленки и через определенные промежутки времени пленки извлекали и фотометрировали. Как видно (рис. 4), оптическая плотность прозрачных носителей достигает предельного значения через 50 мин контакта сорбента с раствором, аналогичной является зависимость степени извлечения БПГК от времени контакта фаз.

С увеличением концентрации БПГК степень извлечения реагента возрастает (рис. 5),

Таблица

Проверка правильности определения свинца на модельных растворах ($P = 0.95, n = 5$)

Условия измерения	C_{Pb}, M	
	Введено	Найдено
Без буфера. рН = 5.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$(4.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$
Ацетатный буфер рН = 3.5	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$(0.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$

а изотерма сорбции в исследуемом интервале концентраций имеет вид, характерный для непористых сорбентов с однородной поверхностью (рис. 6).

Полученные пленки имели равномерную интенсивную красновато-фиолетовую окраску, их оптическая плотность не изменялась в течение 1.5 лет при хранении в сухом темном месте. При погружении в растворы металлов, в частности, Pb(II), Cu(II), Fe(III) и Al(III), пленки приобретают синюю окраску различной интенсивности, при этом их оптическая плотность линейно зависит от концентрации определяемого элемента в растворе. При этом следует отметить, что за счет предварительного концентрирования реагента в твердом слое чувствительность фотометрической реакции на твердом носителе выше, чем для реакции, протекающей между БПГК и металлом в растворе, что было показано на примере взаимодействия БПГК с Pb(II) (рис. 7). Проверка правильности методики проведена на модельных растворах свинца (табл.).

Учитывая тот факт, что полученные прозрачные пленки образуют со многими металлами окрашенные соединения, можно предположить возможность их применения для получения оптических прозрачных сенсоров не только для определения Pb(II) методом твердофазной спектроскопии и его экспрессного визуального тестирования, но и для определения других элементов при обеспечении условий селективности аналитических реакций.

Заключение

Анализ результатов проведенного исследования показывает, что процесс сорбции БПГК в желатиновую матрицу сопровождается химическим взаимодействием с участием молекул желатина, причем среди всех возможных форм БПГК наибольшую сорбируемость проявляет форма H_3Ind^- . Необходимо отметить, что вымывание красителя из желатиновой матрицы в щелочных растворах затрудняет использование желатиновых пленок в качестве носителя для проведения реакций с участием БПГК, протекающих в щелочной среде при рН больше 8.

а, мкмоль/г

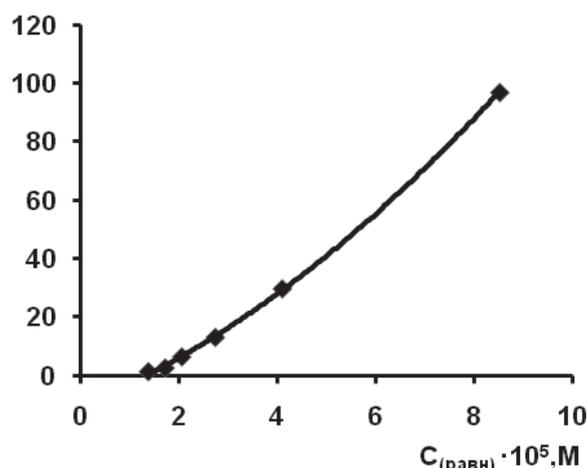


Рис. 6. Изотерма сорбции БПГК (время контакта фаз 50 мин)

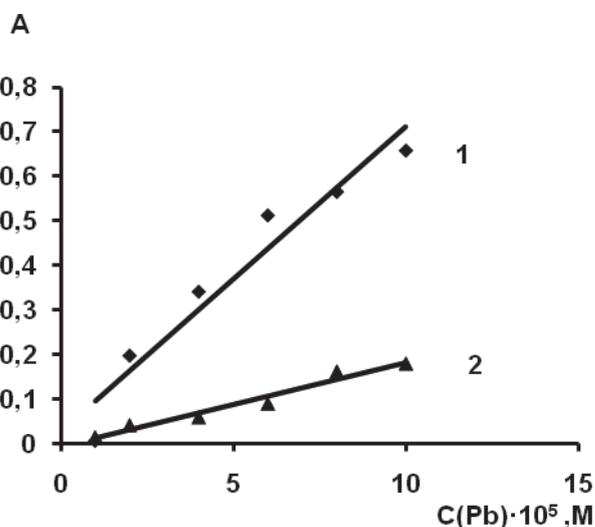


Рис. 7. Зависимость оптической плотности пленок (1) и растворов (2) от концентрации свинца(II)

Исследование свойств желатиновых пленок, иммобилизованных бромпиригаллоловым красным в оптимальных условиях, показывает, что концентрирование реагента в тонком слое желатина приводит к увеличению чувствительности аналитических реакций между БПГК и тяжелыми металлами в желатиновой пленке по сравнению с реакциями в растворе. Чувствительность аналитических реакций в твердом слое, контрастность изменения окраски

иммобилизованных желатиновых пленок при взаимодействии с рядом тяжелых металлов, а также линейность зависимости оптической плотности пленок от концентрации металла в растворе позволяют предположить перспективность использования изученной системы для создания прозрачных сенсоров для определения ряда элементов с использованием метода твердофазной спектроскопии или визуального тестирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин и [др.] // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 7-16.
2. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк и [др.] // Вестн. ХНУ. Химия. 2005. № 669. Вып. 13 (36). С. 67-82.
3. Михайлов О.В. Желатин – иммобилизованные металлокомплексы. М.: Научный мир. 2004. 236 с.
4. Михайлов О.В. Низкотемпературный темплатный синтез в металлгексацианоферрат(2) ных желатин - иммобилизованных матричных системах // Российский химический журнал. 2000. № 3. С. 70-79.
5. Решетняк Е.А. Никитина Н.А, Кармазина В.Э. Влияние материала носителя на предел обнаружения при визуальном тестировании // Вестн. ХНУ. Химия. 2007. № 770. Вып. 15(38). С. 119-125.
6. Кузнецов В.В., Савин С.Б., Шереметьев С.В. Определение сульфатов в водах с использованием чувствительных элементов на основе желатинового геля // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 10. С. 11-13.
7. Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 9. С. 910 -919.
8. Логинова Л. П., Нестеренко О.Ю. Тест-пленки для обнаружения и полуколичественного определения первичных ароматических аминов // Вестн. ХНУ. Химия. 2006. № 731. Вып. 14. С. 112-119.
9. Коновалова О.Ю., Логинова Л.П. Особенности протекания индикаторной реакции на первичные ароматические амины в желатиновой пленке // Методы и объекты хим. анализа. 2008. Т. 3, № 2. С. 147-156.
10. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Реакции синтеза азокрасителей в отвержденном желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитритов // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 4. С. 357-369.
11. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
12. Михайлов О.В., Половняк В.К. Новый метод подготовки образцов для измерения электронных спектров поглощения труднорастворимых соединений // Зав. лаб. 1989. Т. 55, № 12. С. 34-38.
13. Михайлов О.В. Реакции замещения и темплатного синтеза в металлгексацианоферрат(II) ных желатин-иммобилизованных матричных системах // Координац. химия. 2000. Т.26, № 10. С.750-762.
14. Оптический сенсор на основе отвержденного желатинового геля для фотометрического определения сульфатов в водных средах / Е.А. Решетняк и [др.] / Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. 2010. Т.18(41), № 895. С. 74-81.
15. Индикаторы / [Под ред. Э.Бишоп]. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.
16. Комплексообразование олова (IV) и алюминия (III) с пирогалловым красным и бромпирогалловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / А.М. Мамедова и [др.] // Вестн. Моск.Ун-та. 2004. Т. 45, № 5. С. 316-323.
17. Иванов В.М., Мамедова А.М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллового красного и бромпирогаллового красного // Вестн. Моск. ун-та. 2002. Т.43, № 3. С.167-171.
18. Мамедова А.М., Иванов В.М. Влияние ПАВ на кислотно-основные и цветометрические характеристики пирогаллового красного и бромпирогаллового красного // Вестн. Моск. ун-та. 2002. Т. 43, № 5. С.291-294.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-96522-р_юг_а и проекта, выполненного в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту Харьковского национального университета Е.А. Решетняк за предоставленные образцы желатиновых пленок и ценные рекомендации по выполнению эксперимента.

STUDY OF IMMOBILIZATION OF BROMPIROGALLOLIC RED IN THE GELATINOUS MATRIX AND EVALUATION THE ABILITY TO CREATE ON ITS BASIS AN OPTICALLY TRANSPARENT SENSOR FOR DETERMINATION OF METALS

Z.A. Temerdashev, T.B. Pochinok, P.V. Tarasova , M.A. Gosteva

Kubansky State University, Krasnodar, Russia

The regularities of sorption in the brompirogallic red layer of gelatin gel. Set the pH range of reagent for maximum sorption of dye. Calculations show that in the gelatin layer adsorbed predominantly ion-N3Ind. Established the time to reach equilibrium sorption process, study the dependence of the degree of extraction of the dye and the adsorption capacity of gelatin in optimal conditions of sorption of phase contact time and concentration brompirogallic red in solution. The possibility of creating transparent optical sensors based on immobilized in gelatin brompirogallic red for the determination of heavy metals.

Keywords: brompirogallic red, sorption, gelatin, sorption capacity, transparent optical sensor, a thin layer sorbent.