

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70>



УДК 544.72, 544.08

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**Смещение величины pK_a кислотно-основных индикаторов,
вызванное иммобилизацией на твердой подложке
за счет водорастворимого поликатионного полимера,
на примере Конго Красного**

А.О. Наумова[@], П.В. Мельников, Е.В. Долганова, Н.А. Яштулов, Н.К. Зайцев

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Цели. Целью настоящей работы было изучение влияния катионного полиэлектролита на свойства кислотно-основных индикаторов при их иммобилизации на твердой подложке и установление закономерностей сдвига их спектральных и кислотно-основных характеристик.

Методы. Свойства индикатора в растворе катионного полиэлектролита и иммобилизованного на поверхности силикагеля изучали методами автоматизированного фотометрического титрования в видимой области, спектрофотометрии и с помощью специализированного компьютеризированного стенда.

Результаты. Измеренное значение pK_a красителя при закреплении на силикагеле смещается на 3 единицы в кислую область и близко к значению pK_a для индикатора в растворе модифицирующего полимера. Наблюдаемое изменение величины pK_a при иммобилизации и влияние ионной силы раствора объясняются с точки зрения влияния локального электрического потенциала полимерной глобулы. В отличие от ковалентной иммобилизации, уменьшается влияние ионной силы раствора на индикаторную реакцию, и оно может быть легко учтено при измерениях.

Выводы. Показана принципиальная возможность создания датчика для непрерывного визуального контроля pH на основе Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле с переходом цвета в интервале 1–4 pH. Такой материал может использоваться для контроля в процессах извлечения металлов из промышленных стоков или для оптимизации извлечения ценных актинидов. Продемонстрированный в настоящей работе подход может быть применен для иммобилизации других индикаторов, как для обеспечения изменения в других диапазонах pH, так и для создания сенсоров на другие аналиты.

Ключевые слова: иммобилизация индикаторов, кислотно-основные индикаторы, оптические сенсоры pH, Конго Красный, органические красители.

Для цитирования: Наумова А.О., Мельников П.В., Долганова Е.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Смещение величины pK_a кислотно-основных индикаторов, вызванное иммобилизацией на твердой подложке за счет водорастворимого поликатионного полимера, на примере Конго Красного. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(4):59-70. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70>

RESEARCH ARTICLE

Shifts in the pK_a value of acid–base indicators caused by immobilization on solid substrates via water-soluble polycationic polymers: a case study of Congo Red

Alina O. Naumova[@], Pavel V. Melnikov, Elena V. Dolganova, Nikolai A. Yashtulov, Nikolai K. Zaitsev

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: alina.naumova.92@bk.ru

Objectives. Herein, the effects of cationic polyelectrolytes on the properties of solid substrate immobilized acid–base indicators are investigated to predict shifts in their spectral patterns and characteristics.

Methods. The properties of the silica gel immobilized indicator dye in a solution of the cationic polyelectrolyte were studied using automatic photometric titration in the visible region and spectrophotometry using a specialized computerized setup.

Results. The measured pK_a value of the immobilized dye, which had shifted by three units to the acidic region, was very similar to the pK_a value observed for the indicator in the modifying polymer solution. The observed change in pK_a of the immobilized dye and the influence of the solution's ionic strength were attributed to the local electric potential of the polymer globule. In contrast to the processes associated with covalent immobilization, the effect exerted by the solution's ionic strength on the indicator reaction diminishes, which, in turn, affects the measured values obtained.

Conclusions. The creation of a sensor for continuous visualization of pH levels based on Congo Red immobilized on silica gel was described. Here, a color transition was noted between pH 1 and 4. These materials can be used to monitor metal extraction processes from industrial effluents or to optimize the extraction of valuable actinides. The approach demonstrated in this work can be applied to immobilize other indicators for pH level monitoring purposes or the production of sensors for other analytes.

Keywords: immobilization of indicators, acid–base indicators, optical pH sensors, Congo Red, organic dyes.

For citation: Naumova A.O., Melnikov P.V., Dolganova E.V., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K. Shifts in the pK_a value of acid–base indicators caused by immobilization on solid substrates via water-soluble polycationic polymers: a case study of Congo Red. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):59-70 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70>

ВВЕДЕНИЕ

Индикаторы, в частности, кислотно-основные, позволяют быстро и достаточно точно контролировать состав жидких или газообразных сред, следить за его изменением, или за протеканием химической реакции, преобразуя информацию о составе среды в оптический сигнал, и являются альтернативой электродным индикаторным системам. Использование индикаторов в некоторых случаях может быть более предпочтительным, например, в системах с повышенным давлением или с высоким удельным электрическим сопротивлением, где работа обычных электродных систем дает неустойчивые показания.

Кислотно-основными индикаторами, как правило, являются органические красители, молекулы которых содержат кислотные или основные функциональные

группы. Изменение pH приводит к потере или приобретению протона хромофорной группой молекулы, и процесс перехода протона сопровождается изменениями спектров поглощения (а в люминесцирующих системах и испускания), связанными с возникновением или исчезновением определенных электронных переходов в молекуле [1, 2]. Обычно индикаторы используют в виде водных или спиртовых растворов, добавляемых к анализируемой пробе. Известны также индикаторные тест-системы, в состав которых входят индикатор или смесь индикаторов в адсорбированном состоянии, позволяющие быстро определять кислотно-основные свойства растворов [3–6]. Данные варианты измерения имеют ряд недостатков, таких как расход индикатора, невозможность проводить анализ в непрерывном режиме, загрязнение индикатором исследуемого раствора.

Актуальным является создание сенсоров с красителями, закрепленными на прочных подложках, и предназначенных для многократного использования *in situ*, поскольку нанесенный индикатор не расходуются [6, 7]. Одним из ранее недостижимых вариантов применения таких систем является измерение кислотности и состава среды внутри живой клетки [8]. Другим потенциальным применением может служить переработка ядерного топлива, которая требует мониторинга концентрации азотной кислоты в режиме реального времени для оптимизации извлечения ценных актинидов урана и плутония [9]. Не менее важным является контроль в процессах извлечения металлов из промышленных стоков [10, 11].

Свойства растворов кислотно-основных индикаторов хорошо изучены ранее, однако процесс иммобилизации может существенно изменить, в частности, величину pK_a [9, 12–14], поэтому исследование подобных закономерностей является актуальным. В качестве подложек для нанесения индикаторов ранее предложены пористые микросферы [15, 16] и мезопористые мембраны, получаемые по золь-гель процессу [8, 17, 18]. Они обладают рядом преимуществ [16], в частности, развитой поверхностью. Основной сложностью является достижение равномерной иммобилизации индикатора на всей поверхности микросфер или мезопористого материала, а также последующее равномерное проникновение аналита [13, 19]. Ранее нами была разработана процедура изготовления композитных сенсоров для определения молекулярного кислорода методом тушения высокотемпературной фосфоресценции [20]. Материал состоит из мезопористых микрочастиц с индикатором, закрепленных в полимерной матрице и формирующих сплошное равномерное покрытие. Аналогичный подход мы решили применить и при создании кислотно-основных индикаторных систем.

В настоящей работе исследован процесс иммобилизации в композитной матрице индикатора Конго Красного, позволяющий создать проточный сенсор состава водных растворов, например, в форме оптоволоконного зонда [14]. Исследовано влияние ионной силы раствора на величину pK_a несвязанного и иммобилизованного индикатора, а также индикатора в растворе катионного полиэлектролита, использованного для сорбции индикатора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реагенты

В работе использовали индикатор 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо) бифенил – Конго Красный (КК) (*ЛенРеактив*, Санкт-Петербург, Россия) и силикагель ЛС 5/40 (ГОСТ 8984-75, *НеваРеактив*, Санкт-Петербург, Россия). Раствор

полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА) с концентрацией 0.1% получали путем разбавления исходного 20% раствора (*Sigma-Aldrich*, Миссури, США) дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). Для закрепления окрашенных частиц силикагеля на подложке использовался фторопласт 42 (Ф42, *Гало-Полимер*, Москва, Россия). Ионную силу растворов регулировали, используя хлорид натрия и хлорид калия (*ЛенРеактив*, Санкт-Петербург, Россия). Необходимые растворы солей с требуемой концентрацией готовили из исходных сухих реактивов объемно-весовым методом. Растворы кислот заданной концентрации готовили методом последовательных разбавлений из исходного раствора, приготовленного из фиксаля (*Уралхиминвест*, Уфа, Россия). Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при температуре 25 ± 2 °С.

Методика иммобилизации индикатора

Иммобилизацию Конго Красного на поверхности SiO_2 с помощью катионного полиэлектролита проводили согласно схеме 1.

Силикагель выдерживали в 0.1% растворе ПДДА в течение 30 мин, периодически помешивая. После этого образец многократно (не менее 10 раз) промывали дистиллированной водой для удаления остатков неадсорбированного полимера. Затем в течение 30 мин его выдерживали в растворе индикатора с концентрацией $C_{\text{КК}} = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/дм³, который готовили растворением навески 0.1 г Конго Красного в 100 см³ дистиллированной воды. Окрашенный силикагель снова многократно промывали дистиллированной водой, контролируя интенсивность окраски промывной воды фотометрически. Промывку заканчивали при достижении оптической плотности $A \leq 0.001$. Далее силикагель высушивали в сушильном шкафу при $T = 80$ °С до полного высыхания (до постоянной массы образца). Полученный порошок ярко-красного цвета смешивали с 5% раствором фторопласта 42 в ацетоне и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем наносили полученную смесь на подложку (матированное стекло или пленку из полиэтилентерефталата) с помощью ножевого устройства с зазором 300 мкм.

Методика измерения

Определение pK_a неиммобилизованного индикатора в водных растворах с добавкой ПДДА проводилось с применением автоматического титратора «Титрион» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия) в комплекте с рН-метром «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия), комбинированным рН электродом ЭСК-10601/7 (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия) и фотометром «Эксперт-003» с фотометрической ячейкой (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва, Россия).

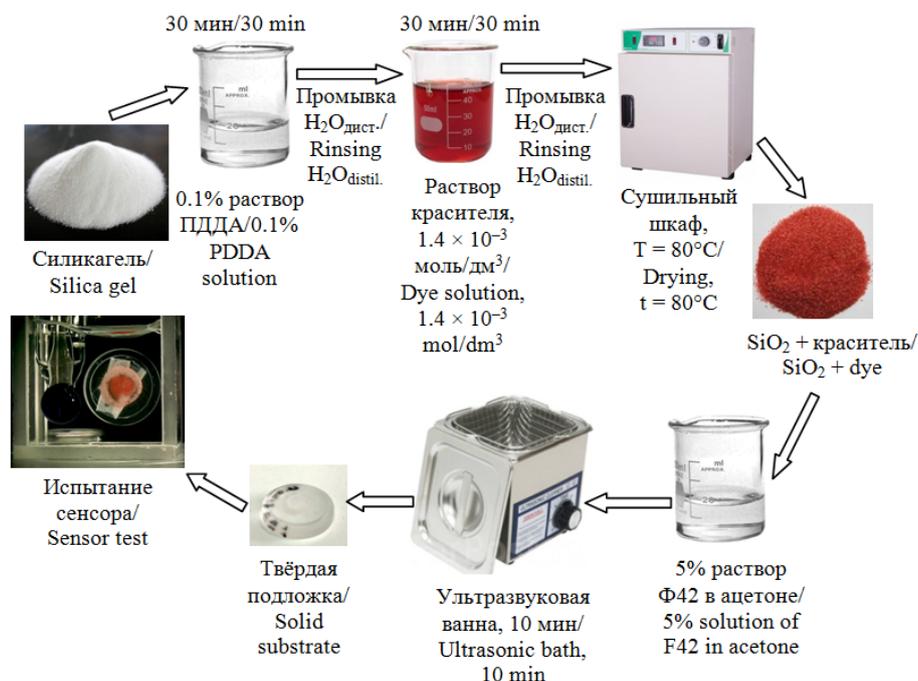


Схема 1. Иммунизация Конго Красного на поверхности SiO_2 с использованием катионного полиэлектролита.
Scheme 1. Immobilization of Congo Red on the SiO_2 surface using cationic polyelectrolytes.

Титрант – соляная кислота различной концентрации (от 1×10^{-3} до 2 моль/дм³), концентрация индикатора 7×10^{-6} моль/дм³. Спектры растворов измеряли на малогабаритном комбинированном спектрофотометре DT-MINI-2-GS (*Ocean Optics*, Рочестер, штат Нью-Йорк, США). Определение pK_a иммобилизованного на подложке индикатора проводилось с помощью специальной установки (рис. 1).

различной концентрации (от 1×10^{-3} до 2 моль/дм³). Сохранение производилось автоматически после стабилизации показаний pH-метра.

Каждый пиксель цифрового изображения представляет совокупность из трёх базовых цветов: красного, зеленого и синего (red, green, blue или RGB). Поскольку использованный индикатор при переходе в более кислую среду демонстрирует переход из красного в синий, аналитическим сигналом может служить относительное изменение интенсивностей красного и синего цветовых каналов. Причем такая оценка может проводиться для каждого пикселя изображения независимо, давая в перспективе возможность количественно оценивать локальные изменения pH.

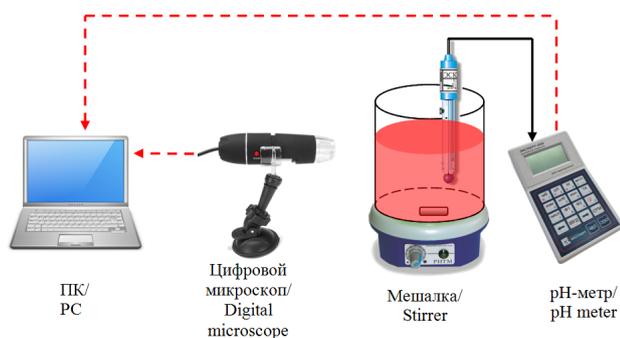


Рис. 1. Стенд для определения pK_a иммобилизованного индикатора Конго Красного.
Fig. 1. Setup for determining the pK_a of the immobilized Congo Red indicator.

Изменение цвета образца фиксировали в виде цифровых микрофотографий с помощью USB микроскопа eScore Pro DP-M17 (*OiTEZ*, Шатин, Гонконг). Соответствующую окраске величину pH определяли с помощью pH-метра «Эксперт-001». Регистрация и обработка данных производилась с помощью разработанного нами программного обеспечения. Кислотность среды изменяли с помощью добавок соляной кислоты

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индикаторная реакция, приводящая к смене цвета красителя, описывается схемой 2 [21].

Для иммобилизации в настоящей работе использован прием образования поверхностной соли между молекулой индикатора и полиэлектролитом. Поскольку молекула Конго Красного содержит в структуре отрицательно заряженные сульфогруппы, для ее закрепления использовали поликатионный полимер ПДДА, который в свою очередь хорошо адсорбируется на поверхности стекла.

В первую очередь было изучено влияние полиэлектролита на оптические свойства индикатора. Спектры водных растворов (зависимость оптической плотности A от длины волны λ , нм) Конго

Красного без ПДДА и в его присутствии в зависимости от pH среды представлены на рис. 2а и 2б, соответственно.

Максимумы пиков поглощения протонированной (синей, полоса поглощения $\lambda_{\max} = 650$ нм) и исходной (красной, $\lambda_{\max} = 505$ нм) форм индикатора практически не смещаются, однако значительно меняется соотношение интенсивностей пиков двух форм при изменении pH. У свободного индикатора максимумы пиков обеих форм меняются антибатно в практически эквивалентных соотношениях, и четко выражена изобестическая точка. В присутствии

ПДДА интенсивность полосы синей формы $I_{\text{син}}$ значительно меньше, и четкой границы разделения пиков практически не наблюдается. Зависимости $I_{\text{красн}}/I_{\text{син}}$ от pH среды представляют собой сигмоидальные кривые (рис. 3), из которых легко определяется величина pK_a перехода по точке перегиба [22]. Если для свободного индикатора предельное соотношение максимумов $I_{\text{красн}}/I_{\text{син}}$ не превышает 3.5, то в присутствии поликатионного полимера оно увеличивается до 29, т.е. почти на порядок. При этом диапазон перехода смещается на 3 единицы в более кислую область.

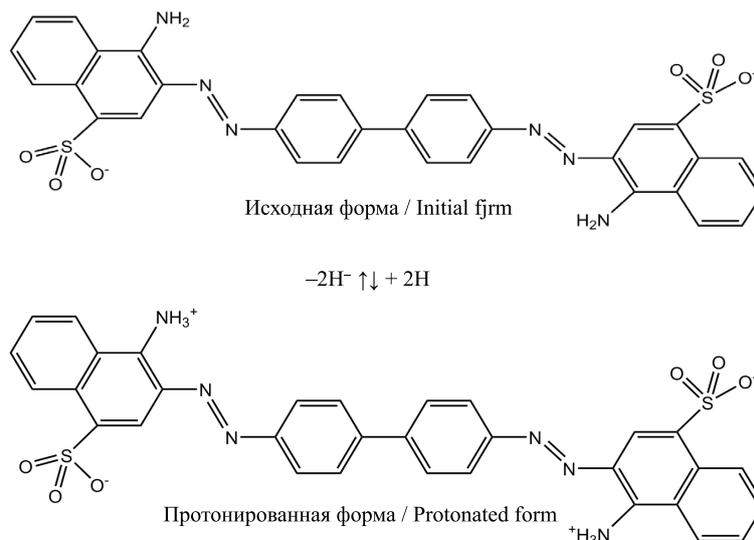


Схема 2. Индикаторная реакция, приводящая к изменению цвета красителя.

Scheme 2. The mechanism governing the indicator's reaction and the observed color changes.

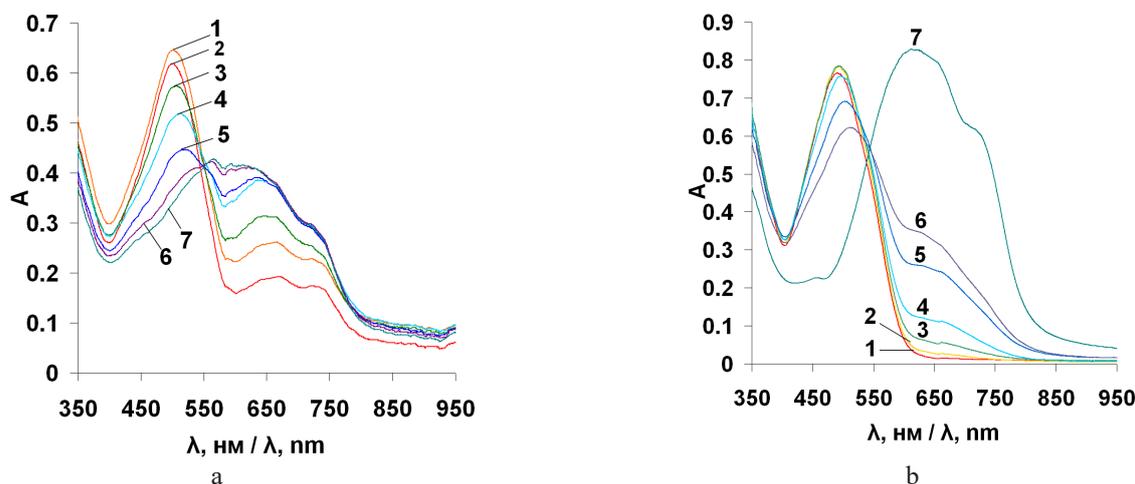


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Конго Красного (КК) в зависимости от pH среды: а) без полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА) ($C_{\text{КК}} = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/дм³): (1) pH = 5.55, (2) pH = 5.01, (3) pH = 4.52, (4) pH = 4.23, (5) pH = 4.09, (6) pH = 3.87, (7) pH = 3.70; б) в присутствии 0.01% раствора ПДДА ($C_{\text{КК}} = 2.8 \times 10^{-5}$ моль/дм³): (1) pH = 7.00, (2) pH = 2.48, (3) pH = 1.78, (4) pH = 1.57, (5) pH = 1.44, (6) pH = 0.48, (7) pH = 0.18.

Fig. 2. The absorption spectrum of aqueous Congo Red solutions: (a) without polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) ($C_{\text{CR}} = 1.4 \times 10^{-5}$ mol/dm³) at pH = (1) 5.55, (2) 5.01, (3) 4.52, (4) 4.23, (5) 4.09, (6) 3.87, and (7) 3.70; (b) in the presence of 0.01% PDDA solution ($C_{\text{CR}} = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/dm³) at pH = (1) 7.00, (2) 2.48, (3) 1.78, (4) 1.57, (5) 1.44, (6) 0.48, and (7) 0.18.

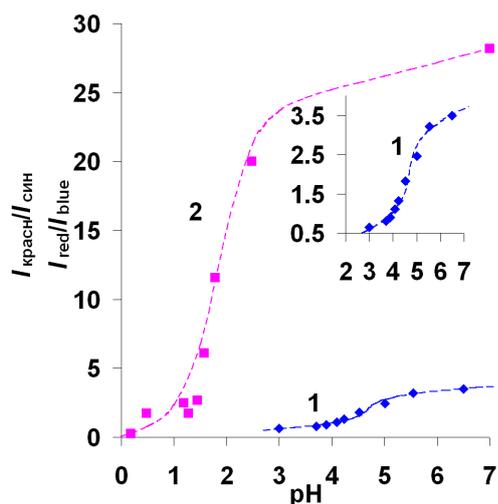


Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей поглощения красной и синей форм индикатора $I_{\text{красн}}/I_{\text{син}}$ в растворе при изменении pH среды: (1) без ПДДА ($C_{\text{КК}} = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/дм³), (2) в присутствии 0.01% раствора ПДДА ($C_{\text{КК}} = 2.8 \times 10^{-5}$ моль/дм³).

Fig. 3. Variations in the absorption intensity ratios ($I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$) of the red and blue forms of the indicator in aqueous solution based on the pH of the medium (1) without PDDA ($C_{\text{CR}} = 1.4 \times 10^{-5}$ mol/dm³) and (2) in the presence of 0.01% PDDA solution ($C_{\text{CR}} = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/dm³).

Такое резкое изменение pK_a перехода и структуры спектра, по нашему мнению, вызвано значительным смещением влево равновесия в индикаторной реакции, вследствие формирования вокруг индикатора положительно заряженной полимерной глобулы. Подтверждением этого может служить практически полное отсутствие третьей компоненты ($\lambda_{\text{max}} = 733$ нм) спектра, отвечающей катионной форме красителя, которая наблюдается в сильно кислых растворах [23]. В присутствии ПДДА следы этой компоненты видны лишь в предельно кислой среде при pH ~ 0 (рис. 2b).

Для оценки влияния полноты солубилизации индикатора полимером мы определили величины pK_a при различных соотношениях ПДДА : индикатор. При небольших добавках ПДДА значение pK_a снижается незначительно, однако при содержании полимера 0.001 вес. % и выше значение pK_a смещается в кислую область и далее выходит на предельное равновесное значение ~1.5 (рис. 4), что свидетельствует о достигнутой полноте связывания индикатора полимером. Оценка методом молярных отношений (по пересечению линейных участков на рис. 4) показывает, что уже при соотношении структурных звеньев взаимодействующих заряженных молекул, равном 1 : 10, полиэлектролитом формируется значительное положительно заряженное поле, связывающее индикатор и затрудняющее его протонирование.

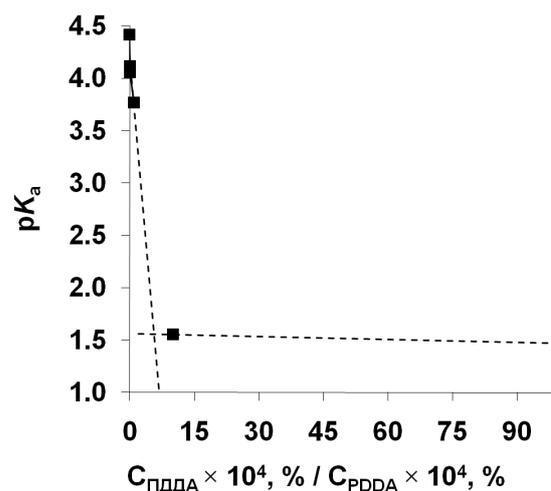


Рис. 4. Зависимость pK_a от концентрации ПДДА (%), $C_{\text{КК}} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³.
Fig. 4. The influence exerted on the pK_a value by the concentration of PDDA (%) ($C_{\text{CR}} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³).

Дальнейшим этапом было измерение pK_a индикатора, иммобилизованного на твёрдой подложке. Примеры фотографий образца при различных величинах pH представлены на рис. 5. В настоящем исследовании использовали силикагель, закрепленный в полимерной матрице по ранее отработанной методике [20], однако в качестве носителя могут быть использованы, например, и кварцевые волокна или стеклянные микросферы.

При уменьшении pH среды наблюдается изменение цвета образца с красного на тёмно-синий, аналогично смене окраски раствора красителя. После цифровой обработки изображений получали кривые титрования в виде зависимости интенсивности сигнала в условных единицах от pH (рис. 6). Они имеют типичный S-образный вид и позволяют определить pK_a перехода иммобилизованного индикатора по точке перегиба [22]. Кривые являются воспроизводимыми при многократном титровании образца, краситель не вымывается, поскольку исходная форма индикатора прочно связывается ПДДА, а протонированная нейтрально заряженная является нерастворимой [23]. Таким образом, показана возможность создания оптического датчика pH непрерывного действия.

Несмотря на то, что проводились успешные исследования по созданию pH сенсоров с незначительной чувствительностью к ионной силе [24, 25], исследование влияния ионной силы раствора на смещение pK_a остается по-прежнему актуальным. Для того чтобы иметь представление о том, как будет смещаться переход окраски индикатора при анализе различных природных объектов, а также оценить возможное искажение показаний сенсора с иммобилизованным красителем, было выполнено сравнительное исследование влияния ионной силы

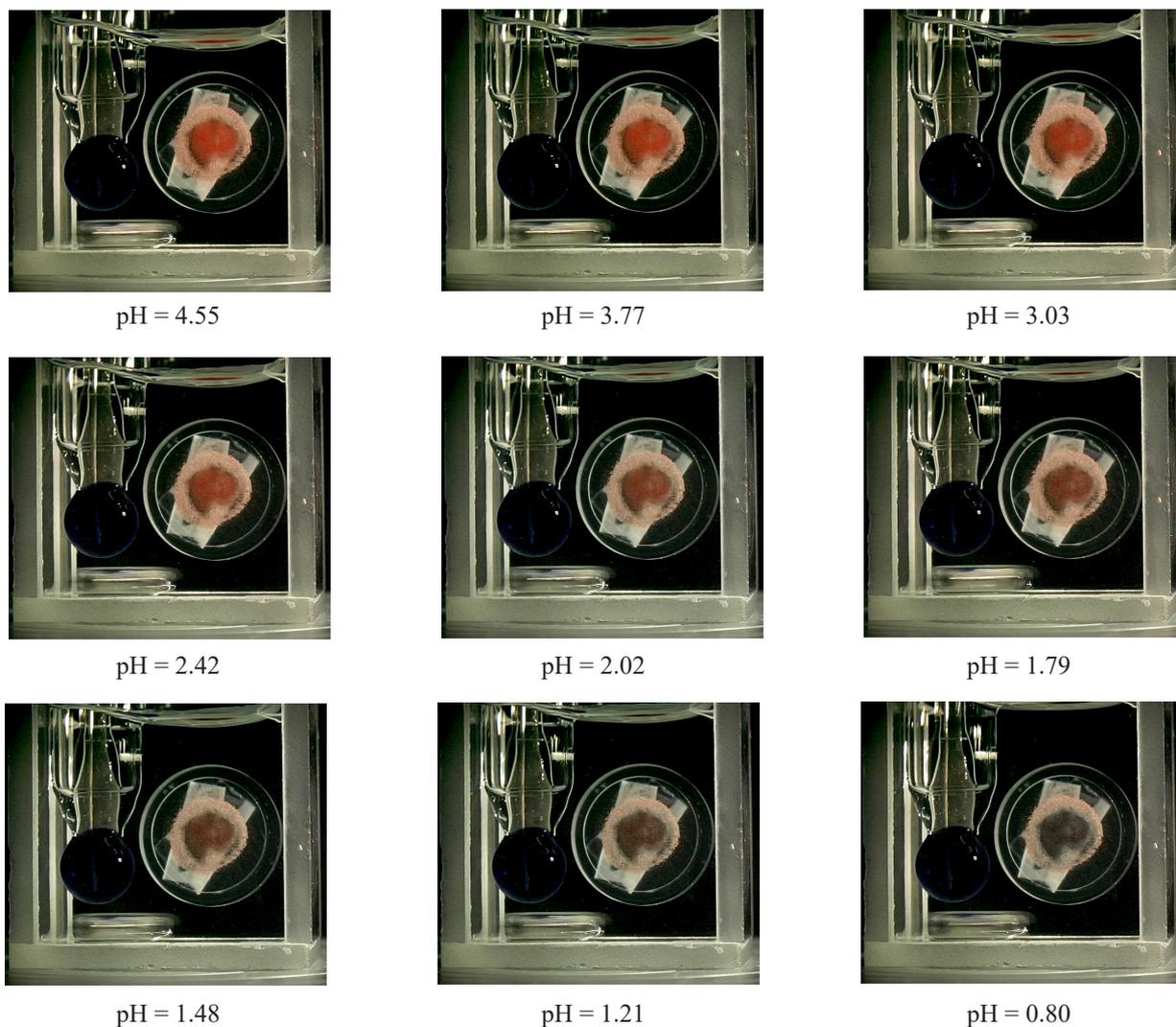


Рис. 5. Изменение цвета индикатора Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле, при изменении pH среды.
 Fig. 5. Color changes in the silica gel immobilized Congo Red indicator as a result of pH changes.

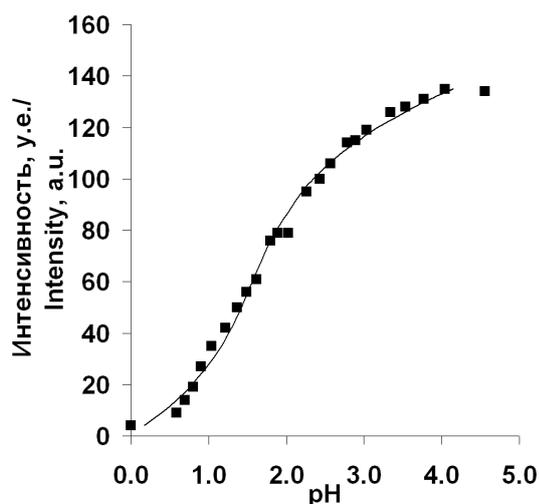


Рис. 6. Кривая титрования Конго Красного, иммобилизованного на силикагеле.
 Fig. 6. Titration curve of Congo Red immobilized on silica gel.

раствора на величину pK_a в водном растворе индикатора, в растворе индикатора с добавлением ПДДА и для индикатора, иммобилизованного на силикагеле.

Изменение вида кривой титрования раствора индикатора при увеличении ионной силы показано на рис. 7. В отсутствие прочих электролитов раствор Конго Красного демонстрирует переход окраски в интервале от 3.0 до 5.2, и значение pK_a составляет 4.3, что согласуется с литературными данными [26]. Однако с увеличением ионной силы раствора вид кривой титрования значительно меняется, и при высоких значениях S-образная форма становится менее выраженной, также уменьшается общая интенсивность окраски раствора. Точка перегиба, отвечающая наблюдаемой константе равновесия pK , смещается в сторону больших значений pH (рис. 8а).

Вследствие полной симметричности молекулы индикатора реакцию его протонирования можно условно записать, как [21, 23]:



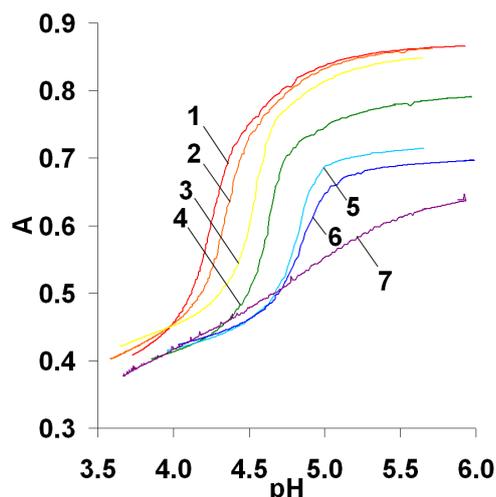


Рис. 7. Кривые титрования растворов индикатора ($C_{\text{КК}} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³) с разной ионной силой, моль/дм³: (1) 0; (2) 0.001; (3) 0.005; (4) 0.01; (5) 0.05; (6) 0.1; (7) 0.5.

Fig. 7. Titration curves of the indicator solutions ($C_{\text{CR}} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³) at various ionic strengths, as measured in mol/dm³, at (1) 0, (2) 0.001, (3) 0.005, (4) 0.01, (5) 0.05, (6) 0.1, and (7) 0.5.

Выражение для константы данного равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{B}]}{[\text{B}^{2-}][\text{H}^+]^2}$$

Очевидно, что увеличение ионной силы, вызывающее уменьшение среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} , будет приводить к увеличению

наблюдаемой константы $K_{\text{набл}} = K \times \gamma_{\pm}$. Зависимость вычисленных значений $\lg \gamma_{\pm}$ хорошо описывается уравнением Дебая-Хюккеля с параметрами $z_1 = 2$, $z_2 = 1$, $A = 0.509$, $B = 1$, $C = 0.46$ (рис. 8b), однако добавление в раствор поликатионного полимера приводит к значительному отклонению от теоретической кривой. Для иммобилизованного на подложке красителя наблюдается линейная зависимость смещения pK перехода индикаторной реакции от корня ионной силы раствора даже для высоких концентраций соли (рис. 8a). По-видимому, наблюдается конкуренция между анионами добавляемого электролита и молекулами Конго Красного за активные центры сорбции ПДДА [27], что приводит к частичной компенсации положительного заряда полимерной глобулы и облегчению протонирования молекулы красителя. При этом важно отметить, что в отличие от ковалентной иммобилизации [28], влияние ионной силы раствора на индикаторную реакцию уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что индикатор Конго Красный, иммобилизованный на силикагеле, предварительно обработанном катионным полиэлектролитом, сохраняет свою способность к кислотно-основному переходу. Однако при иммобилизации индикатора происходит значительное смещение (на 3 единицы pH) значения pK индикатора в более кислую область под влиянием локального потенциала полиэлектролита. Показана принципиальная возможность создания датчика для непрерывного визуального контроля pH на основе Конго Красного,

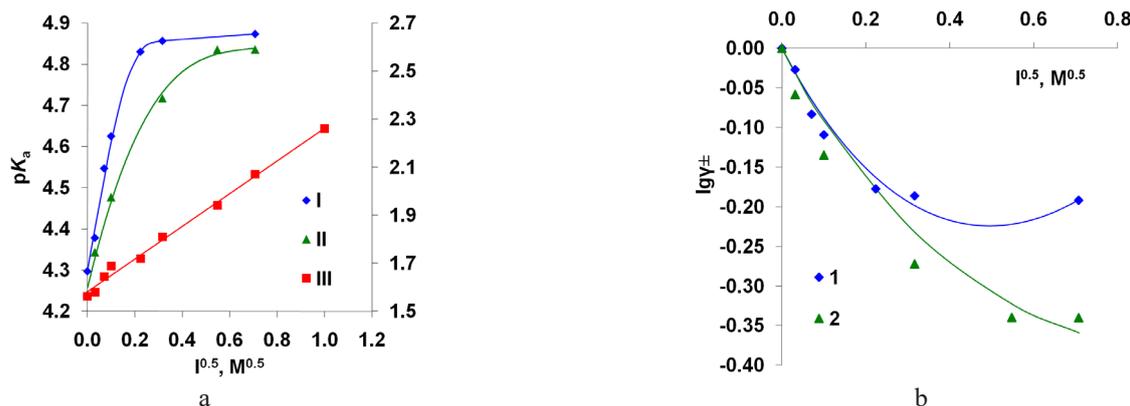


Рис. 8. (a) Зависимость pK_a образцов индикатора Конго Красного от ионной силы раствора: I – водный раствор индикатора ($C_{\text{КК}} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³), II – 0.01% раствор ПДДА и раствор индикатора ($C_{\text{КК}} = 7 \times 10^{-6}$ моль/дм³), III – индикатор, иммобилизованный на твёрдой подложке.

(b) Зависимость среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} от ионной силы:

1 – без ПДДА, 2 – в 0.01% растворе ПДДА.

Fig. 8. (a) The relationship between the pK_a value of the Congo Red indicator and the ionic strength of (I) the aqueous solution of the indicator ($C_{\text{CR}} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³), (II) the combined 0.01% PDDA–indicator solution ($C_{\text{CR}} = 7 \times 10^{-6}$ mol/dm³), and (III) the solid substrate immobilized indicator. (b) The mean activity coefficient (γ_{\pm}) of the ionic strength (1) without PDDA and (2) in 0.01% PDDA solution.

иммобилизованного на силикагеле с переходом цвета в интервале 1–4 рН. Такой материал может использоваться для контроля в процессах извлечения металлов из промышленных стоков или для оптимизации извлечения ценных актинидов. В отличие от ковалентной иммобилизации наблюдаемое влияние солевого фона уменьшено, и оно может быть легко учтено, поскольку зависимость является линейной. Продемонстрированный в настоящей работе подход может быть применен для иммобилизации других индикаторов, как для обеспечения измерения в

других диапазонах рН, так и для создания сенсоров на другие аналиты.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № 13.3140.2017 / ПЧ.

Acknowledgments

This study was supported by the Russian Federation under grant no. 13.3140.2017/PCh.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия; 1972. 400 с.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. 265 с.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС; 2002. 304 с. ISBN 5-354-00144-7
4. Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы. *Вестник РАН*. 1997;67(6):508-513.
5. Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids. *J. Anal. Chem.* 2000;55(9):808-836. <https://doi.org/10.1007/BF02757845>
6. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Имобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент. *Журн. аналит. химии*. 1995;50(6):629-636.
7. Amelin V.G. Artificial and natural fibers fabrics with immobilized di- and triaminotriarylmethane reagents in chemical test methods. *J. Anal. Chem.* 2008;63(3):297-299. <https://doi.org/10.1134/S1061934808030192>
8. Benjaminsen R.V., Sun H., Henriksen J.R., Christensen N.M., Almdal K., Andresen T.L. Evaluating Nanoparticle Sensor Design for Intracellular pH Measurements. *ACS Nano*. 2011;5(7):5864-5873. <https://doi.org/10.1021/nn201643f>
9. Noire M.H., Bouzon C., Couston L., Gontier J., Marty P., Pouyata D. Optical sensing of high acidity using a sol-gel entrapped indicator. *Sensors and Actuat. B-Chem.* 1998;51(1-3):214-219. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00193-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00193-2)
10. Santos A.L., Johnson D.B. Design and Application of a Low pH Upflow Biofilm Sulfidogenic Bioreactor for Recovering Transition Metals From Synthetic Waste Water at a Brazilian Copper Mine. *Front. Microbiol.* 2018;9:Article 2051. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02051>
11. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *PNAS*. 1999;96(7):3455-3462. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455>

REFERENCES

1. Bates R. *Opređenje pH. Teoriya i praktika* (Determination of pH. Theory and Practice). Leningrad: Khimiya; 1972. 400 p. (in Russ.).
2. Ostrovskaya V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M. *Voda. Indikatornye sistemy* (Water. Indicator systems). Moscow: VINITI RAN, EKONIKS; 2002. 265 p. (in Russ.).
3. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie test-metody analiza* (Chemical test methods of analysis). Moscow: URSS; 2002. 304 p. (in Russ.). ISBN 5-354-00144-7
4. Zolotov Yu.A. Chemical analysis without laboratories: test methods. *Vestnik RAN = Herald of the Russian Academy of Sciences*. 1997; 67(6):508-513. (in Russ.).
5. Amelin V.G. Chemical Test Methods for Determining Components of Liquids. *J. Anal. Chem.* 2000;55(9):808-836. <https://doi.org/10.1007/BF02757845>
6. Morozko S.A., Ivanov V.M. Test methods in analytical chemistry. Immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as an analytical reagent. *Zhurnal analiticheskoi khimii = J. Anal. Chem.* 1995;50(6):629-636 (in Russ.).
7. Amelin V.G. Artificial and natural fibers fabrics with immobilized di- and triaminotriarylmethane reagents in chemical test methods. *J. Anal. Chem.* 2008;63(3):297-299. <https://doi.org/10.1134/S1061934808030192>
8. Benjaminsen R.V., Sun H., Henriksen J.R., Christensen N.M., Almdal K., Andresen T.L. Evaluating Nanoparticle Sensor Design for Intracellular pH Measurements. *ACS Nano*. 2011;5(7):5864-5873. <https://doi.org/10.1021/nn201643f>
9. Noire M.H., Bouzon C., Couston L., Gontier J., Marty P., Pouyata D. Optical sensing of high acidity using a sol-gel entrapped indicator. *Sensors and Actuat. B-Chem.* 1998;51(1-3):214-219. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00193-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00193-2)
10. Santos A.L., Johnson D.B. Design and Application of a Low pH Upflow Biofilm Sulfidogenic Bioreactor for Recovering Transition Metals From Synthetic Waste Water at a Brazilian Copper Mine. *Front. Microbiol.* 2018;9:Article 2051. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02051>

12. El-Ashgar N.M., El-Basioni A.I., El-Nahhal I.M., Zourob S.M., El-Agez T.M., Sofyan A. Taya S.A. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants. *ISRN Anal. Chem.* 2012;2012(Article ID 604389):11 p. <https://doi.org/10.5402/2012/604389>
13. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic Behavior of Acid-Base Indicators after Immobilization on Glass Supports. *J. Appl. Spectros.* 1991;45(9):1508-1515. <https://doi.org/10.1366%2F0003702914335472>
14. Potyrailo R.A., Hieftje G.M. Use of the original silicone cladding of an optical fiber as a reagent-immobilization medium for intrinsic chemical sensors. *Fresen. J. Anal. Chem.* 1999;364(1-2):32-40. <https://doi.org/10.1007/s002160051297>
15. Kashyout A.-H., Soliman H., Nabil M., Bishara A. Impact of Congo red dye in nano-porous silicon as pH-sensor. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2015;216:279-285. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.099>
16. Yan R., Zhang Y., Wang X., Xu J., Wang D., Zhang W. Synthesis of porous poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres through one-step soap-free emulsion polymerization: whys and wherefores. *J. Colloid Interface Sci.* 2012;368(1):220-225. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.016>
17. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Штыков С.Н. Золь-гель материалы с иммобилизованными красителями трифенил-метанового ряда как чувствительные элементы оптических сенсоров рН. *Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2009;9(1):7-12.
18. Safronov V. V., Strelou V.I., Krivonogova N.V., Velikotskaya I.G., Khvostova A.A., Bocharova M.V. Sol-gel films with immobilized acid-base indicators. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Tech.* 2012;6(6): 985-989. <https://doi.org/10.1134/S1027451012120105>
19. Roik N.V., Belyakova L.A., Dziačko M.O. Optically transparent silica film with pH-sensing properties: Influence of chemical immobilization and presence of β -cyclodextrin on protolytic properties of alizarin yellow. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2018;273:1103-1112. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.033>
20. Melnikov P.V., Naumova A.O., Alexandrovskaya A.Yu., Zaitsev N.K. Optimizing Production Conditions for a Composite Optical Oxygen Sensor Using Mesoporous SiO₂. *Nanotechnol. Russia.* 2018;13(11-12):602-608. <https://doi.org/10.1134/S1995078018060083>
21. Barkauskas J., Stankeviciene I., Daksevic J., Padaruskas A. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. *Carbon.* 2011;49(15):5373-5381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.004>
22. Reijenga J., van Hoof A., van Loon A., Teunissen B. Development of Methods for the Determination of pK_a Values. *Anal. Chem. Insights.* 2013;8:53-71. <https://doi.org/10.4137%2FACI.S12304>
23. Yermiyahu Z., Lapidés I., Yariv S. Thermo-visible-absorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex. *Appl. Clay Sci.* 2007;37(1-2):1-11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.006>
24. Staudinger C., Strobl M., Breininger J., Klimant I., Borisov S.M. Fast and stable optical pH sensor materials for oceanographic applications. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2019;282:204-217. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.048>
11. Nordstrom D.K., Alpers C.N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *PNAS.* 1999;96(7):3455-3462. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455>
12. El-Ashgar N.M., El-Basioni A.I., El-Nahhal I.M., Zourob S.M., El-Agez T.M., Sofyan A. Taya S.A. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants. *ISRN Anal. Chem.* 2012;2012(Article ID 604389):11 p. <https://doi.org/10.5402/2012/604389>
13. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic Behavior of Acid-Base Indicators after Immobilization on Glass Supports. *J. Appl. Spectros.* 1991;45(9):1508-1515. <https://doi.org/10.1366%2F000370291433547212>
14. Potyrailo R.A., Hieftje G.M. Use of the original silicone cladding of an optical fiber as a reagent-immobilization medium for intrinsic chemical sensors. *Fresen. J. Anal. Chem.* 1999;364(1-2):32-40. <https://doi.org/10.1007/s002160051297>
15. Kashyout A.-H., Soliman H., Nabil M., Bishara A. Impact of Congo red dye in nano-porous silicon as pH-sensor. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2015;216:279-285. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.099>
16. Yan R., Zhang Y., Wang X., Xu J., Wang D., Zhang W. Synthesis of porous poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres through one-step soap-free emulsion polymerization: whys and wherefores. *J. Colloid Interface Sci.* 2012;368(1):220-225. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.016>
17. Rusanova T.Yu., Levina N.A., Shtykov S.N. Sol-gel materials with immobilized triphenylmethane dyes as sensitive layers of pH optical sensors. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya. = Izvestiya of Saratov University. Series Chemistry. Biology. Ecology.* 2009;9(1):7-12. (in Russ.)
18. Safronov V.V., Strelou V.I., Krivonogova N.V., Velikotskaya I.G., Khvostova A.A., Bocharova M.V. Sol-gel films with immobilized acid-base indicators. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Tech.* 2012;6(6): 985-989. <https://doi.org/10.1134/S1027451012120105>
19. Roik N.V., Belyakova L.A., Dziačko M.O. Optically transparent silica film with pH-sensing properties: Influence of chemical immobilization and presence of β -cyclodextrin on protolytic properties of alizarin yellow. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2018;273:1103-1112. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.033>
20. Melnikov P.V., Naumova A.O., Alexandrovskaya A.Yu., Zaitsev N.K. Optimizing Production Conditions for a Composite Optical Oxygen Sensor Using Mesoporous SiO₂. *Nanotechnol. Russia.* 2018;13(11-12):602-608. <https://doi.org/10.1134/S1995078018060083>
21. Barkauskas J., Stankeviciene I., Daksevic J., Padaruskas A. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. *Carbon.* 2011;49(15):5373-5381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.004>
22. Reijenga J., van Hoof A., van Loon A., Teunissen B. Development of Methods for the Determination of pK_a Values. *Anal. Chem. Insights.* 2013;8:53-71. <https://doi.org/10.4137%2FACI.S12304>

25. Cai Q.Y., Grimes C.A. A salt-independent pH sensor. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2001;79(2-3):144-149. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00860-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00860-7)
26. Hunger K., Mischke P., Rieper W., Raue R., Kunde K., Engel A. Azo Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000. 93 p. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245
27. Khan M.I., Akhtar S., Zafar S., Shaheen A., Khan M.A., Luque R., Rehman A.U. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorption Kinetics and Thermodynamics. *Materials.* 2015;8(7):4147-4161. <https://doi.org/10.3390/ma8074147>
28. Savvin S.B., Kuznetsov V.V., Sheremet'ev S.V., Mikhailova A.V. Optical Chemical Sensors (Micro- and Nanosystems) for Analysis of Liquids. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008;78(12):2418-2429. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120244>
23. Yermiyahu Z., Lapidés I., Yariv S. Thermo-visible-absorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex. *Appl. Clay Sci.* 2007; 37(1-2):1-11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.006>
24. Staudinger C., Strobl M., Breininger J., Klimant I., Borisov S.M. Fast and stable optical pH sensor materials for oceanographic applications. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2019;282:204-217. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.048>
25. Cai Q.Y., Grimes C.A. A salt-independent pH sensor. *Sensors Actuat. B-Chem.* 2001;79(2-3):144-149. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00860-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00860-7)
26. Hunger K., Mischke P., Rieper W., Raue R., Kunde K., Engel A. Azo Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000. 93 p. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245
27. Khan M.I., Akhtar S., Zafar S., Shaheen A., Khan M.A., Luque R., Rehman A.U. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anion Exchange Membrane (EBTAC): Adsorption Kinetics and Thermodynamics. *Materials.* 2015;8(7):4147-4161. <https://doi.org/10.3390/ma8074147>
28. Savvin S.B., Kuznetsov V.V., Sheremet'ev S.V., Mikhailova A.V. Optical Chemical Sensors (Micro- and Nanosystems) for Analysis of Liquids. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008;78(12):2418-2429. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120244>

Об авторах:

Наумова Алина Олеговна, аспирантка кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: alina.naumova.92@bk.ru. Scopus Author ID 57191089401, <https://orcid.org/0000-0001-8021-4591>

Мельников Павел Валентинович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский Технологический Университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: melnikovsoft@mail.ru. Scopus Author ID 18042368100, ResearcherID D-9773-2014, <https://orcid.org/0000-0001-8438-1952>

Долганова Елена Вячеславовна, инженер кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: elcorplus@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5196-5919>

Яштулов Николай Андреевич, доктор химических наук, профессор кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yastulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

Зайцев Николай Конкордиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nk_zaytsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, <https://orcid.org/0000-0003-4132-0097>

About the authors:

Alina O. Naumova, Postgraduate Student, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: alina.naumova.92@bk.ru. Scopus Author ID 57191089401, <https://orcid.org/0000-0001-8021-4591>

Pavel V. Melnikov, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: melnikovsoft@mail.ru. Scopus Author ID 18042368100, ResearcherID D-9773-2014, <https://orcid.org/0000-0001-8438-1952>

Elena V. Dolganova, Engineer, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: elcorplus@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5196-5919>

Nikolai A. Yashtulov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

Nikolai K. Zaitsev, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: nk_zaitsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, <https://orcid.org/0000-0003-4132-0097>

*Поступила: 21.10.2019; получена после доработки: 01.12.2019; принята к опубликованию: 07.07.2020.
The article was submitted: October 21, 2019; approved after reviewing: December 01, 2019; accepted for publication: July 07, 2020.*