



УДК 543.26:543.3

Определение взаимосвязи pH среды с оттенками цвета твердофазного индикатора

Климин О.А., Черкасова Т.А., Лейкин Ю.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.

Аннотация

Получены цветные твердофазные индикаторы путем иммобилизации органических красителей на сополимерах стирола-дивинилбензола (СТ-ДВБ) и глицидилметакрилата-дивинилбензола (ГМА-ДВБ). С помощью компьютерной обработки созданы цветные шкалы, показывающие изменение цвета в зависимости от pH среды. Получены цифровые коды цветов, на основе которых была произведена компьютерная обработка данных методом регрессионного анализа, что позволило получить уравнение, связывающее физико-химический параметр pH с показателями цветовой шкалы. Проведено сравнение изменения цвета твердофазных индикаторов с растворимым аналогом.

Ключевые слова: иммобилизация, твердофазные цветные индикаторы, растворимые индикаторы, регрессионный анализ, полимерная матрица

Colored solid-phase indicators are obtained by immobilization of organic dyes on styrene-divinylbenzene (ST-DVB) and glycidyl methacrylate-divinylbenzene (GMA-DVB) copolymers. A color scales which show a change of color depending on pH has been made by means of computer processing. A digital codes of colors which were a basis for computer processing by method of regression analysis has been made and it has allowed to receive the equation which connects physicochemical parameter of pH with indices of color scale. The comparison of change of color of solid-phase indicators with their soluble analog has been spent.

Keywords: immobilization, solid-colored indicators, soluble indicators, regression analysis, the polymer matrix

Введение

Применение нерастворимых твердофазных индикаторов для визуальной экспрессной индикации кислотно-щелочного равновесия ионного обмена, а также контроля агрессивных к стеклянным электродам сред, весьма актуально и имеет значительные преимущества на практике. Твердофазные индикаторы представляют собой системы, состоящие из нерастворимой подложки и нанесенного на нее различными способами хромогенного реагента, предназначенного для индикации и экспрессного контроля окружающей среды, технологических и аналитических проб. Основное требование к таким индикаторам – это быстрое изменение цвета при изменении концентрации протона, иона металла или аниона в исследуемой среде, а

также химическая, термическая и механическая стойкость твердофазного индикатора в зависимости от условий его эксплуатации.

В данной работе проведено исследование свойств таких индикаторов на основе полимерных матриц стирола и ДВБ, а также глицидилметакрилата и ДВБ.

Теоретическая часть

Получение твердофазных индикаторов проводили иммобилизацией органических хромофорных соединений на сополимерную матрицу. В качестве органических хромофорных агентов были выбраны тимолсульфофталеин (тимоловый синий или ТС) и 3,3'-дибромтимолсульфофталеин (бромтимоловый синий или БТС).

Данные красители относятся к классу арилметановых красителей, в частности это гидроксиарилметановые (фталеиновые) красители. Хромофорная система этих красителей, изображенная на рисунке 1, характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, которая состоит из двух ароматических остатков, способных существовать в хиноидной форме и несущих электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители, а так же соединяющего их центрального атома углерода [1].

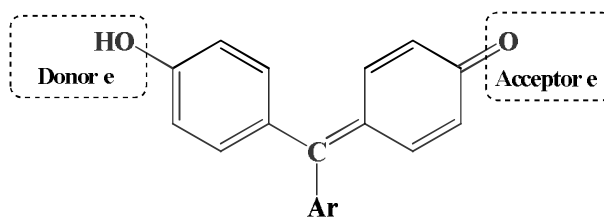


Рис. 1. Хромофорная система гидроксиарилметановых красителей

Согласно теории цветности органических соединений, в сложных сопряженных системах красителей, содержащих ионизирующиеся ЭД и ЭА заместители, ионизация может происходить ступенчато, поэтому возможности изменения окраски в зависимости от pH среды увеличиваются. Это обстоятельство позволяет использовать такого рода красители в качестве кислотно-основных индикаторов.

В качестве подложки для иммобилизации использовали матрицы сополимера глицидилметакрилата и дивинилбензола (ГМА-ДВБ) а так же стирола и дивинилбензола (СТ-ДВБ). Полимерные матрицы представляют собой светло-серые или белые гранулы размером в диаметре 0,05÷0,07 см, не растворимые в воде, хлороформе, ацетоне, спирте, в растворах соляной, азотной, уксусной, серной кислот и щелочей. Способ получения твердофазных цветных индикаторов основан на реакции связывания гидроксильных групп органического красителя с функциональной группой твердофазного носителя [2, 3].

Эксперимент

Для иммобилизации бромтимолового синего в круглодонную колбу снабженную мешалкой и обратным холодильником помещали 1,90 г ГМА-ДВБ, 40 мл этанола, 40 мл дистиллированной воды и 0,43 г бромтимолового синего. Реакционная смесь выдерживали на водяной бане при температуре кипения в

течение 8 часов. По окончании, гранулы полимера фильтровали от красильного раствора и промывали несколько раз этанолом, сушили на воздухе, определяли привес.

Иммобилизацию ТС на ГМА-ДВБ проводили по аналогичной методике, m (ГМА-ДВБ) = 2,1 г, m (ТС) = 0,32 г.

Методика составления цветowych шкал

Для составления цветowych шкал и получения цифровых кодов цветowych была приготовлена серия растворов на основе HCl и NaOH (с помещенным в них твердофазным индикатором) с показателем pH от 1 до 10 с шагом в 1 pH. Для этого навеску твердофазного индикатора массой 0,2 г помещали в стеклянный стакан объемом 100 мл, где при перемешивании готовили раствор с необходимым значением pH (pH эксп.). Индикатор с раствором переносили в пробирки для более удобной фотосъемки. Для измерения pH использовали pH-метр иономер «Экотест-120». Взвешивание проводили на электронных аналитических весах «Ohaus Adventurer».

Фотосъемка окрашенных гранул проводили в мини-фотолаборатории, представляющую собой белую поверхность, штатив с лапкой для фиксирования пробирок с образцами, штатива для фотоаппарата и осветительной лампы.

Съемка фотографий производили на фотоаппарат Canon Power Shot S5IS в режиме автоматической регулировки приоритета выдержки и диафрагмы. Значение ISO = 80, баланс белого выстраивался вручную по белому листу бумаги (для учета цветовой температуры осветительной лампы), разрешение снимка 3264×2448 pix, режим «супер макро». Фотографии были перенесены в компьютер и обработка далее велась с помощью программы Photoshop CS3 Extended.

Методика компьютерной обработки данных

Была разработана методика, которая позволяет трансформировать цвет в системе RGB и получить эмпирическое уравнение, которое позволяет расчетным путем синтезировать оттенки цвета с высокой степенью точности. Общий вид уравнения:

$$Y = A \times x_1 + B \times x_2 + C \times x_3$$

где: Y – значение pH эксп.; x_1 , x_2 , x_3 – значения R, G и B соответственно; A, B, C – коэффициенты.

Методика позволяет получить значения pH расч., стандартные отклонения, общие и парциальные коэффициенты корреляции.

Обсуждение результатов

Для синтезированных твердофазных индикаторов были построены цветowe шкалы, где каждому значению pH соответствовал определенный цвет и цифровые значения цвета RGB (таблица 1).

В случае иммобилизации БТС на сополимере ГМА-ДВБ не удалось получить удовлетворительной химической стабильности окраски полимера и разнообразия её оттенков. По мере повышения щелочности наблюдается смыв индикатора в раствор и гранулы при этом приобретают исходный цвет. Отсутствие химического связывания БТС с полимерной матрицей видимо, связано с дезактивирующим влиянием заместителя Br, находящегося в о-положении к гидроксильной группе.

Поэтому данные в таблице 1 приведены только для ТС, как наиболее удачного варианта.

В случае иммобилизации ТС на сополимерах СТ-ДВБ и ГМА-ДВБ наблюдалась устойчивая, обратимая окраска гранул при изменении рН. Для растворимой формы наблюдается изменение цвета от желтого к красному при изменении рН от 4 до 2 и от желтого к синему при изменении рН от 7 до 10.

Для ТС иммобилизованного на СТ-ДВБ наблюдается изменение цвета от оранжевого к красному при изменении рН от 6 до 1 и от оранжевого к зеленому при изменении рН от 7 до 10.

Для ТС иммобилизованного на ГМА-ДВБ наблюдается равномерный цветовой переход от оранжевого к бардовому в интервале рН от 7 до 1 и от оранжевого к желтому в интервале рН от 7 до 10.

Таблица 1. Параметры оцифровки цвета твердофазных индикаторов

Тип индикатора	Исследуемый параметр	Цифровые коды цвета			рН (или рК) эксп.	рН (или рК) расч.	Ст. отклонение, %	Коэфф-т корреляции
		R	G	B				
Водорастворимый ТС	рН	255	31	94	1.12	2.353	+110.9	0.8237
		255	47	16	2.1	0.036	-98.26	
		244	190	29	3.1	4.990	+60.95	
		244	225	27	4.	5.994	+49.86	
		251	238	22	5.3	6.160	+16.22	
		252	237	22	6.3	6.121	-3.15	
		237	217	22	6.72	5.632	-16.33	
		224	213	27	7.95	5.781	-27.28	
		65	97	112	8.97	6.511	-27.41	
		7	53	250	9.97	10.58	+6.1	
ТС иммобилизованный на сополимере СТ-ДВБ	рН	224	57	21	1	0.935	-6.5	0.9341
		245	125	3	2	1.999	-0.03	
		247	144	3	3	3.288	+9.61	
		253	165	3	4	4.599	+14.97	
		251	168	4	5	5.046	+0.92	
		240	172	9	6	6.532	+8.87	
		181	133	7	7	5.197	-25.76	
		113	129	22	8	9.576	19.70	
		98	100	16	9	6.925	-23.05	
		34	64	38	10	10.13	+1.29	
ТС иммобилизованный на сополимере на ГМА-ДВБ	рН	123	18	35	1.14	1.393	+22.19	0.9957
		146	22	33	2.06	1.992	-3.28	
		179	24	20	3.04	3.069	+0.96	
		173	49	13	4.12	4.263	+3.46	
		193	53	18	5.03	4.559	-9.37	
		227	76	3	6.10	6.591	+8.04	
		242	74	1	7.05	6.817	-3.31	
		254	102	3	8.00	8.087	+1.09	
		254	128	17	8.90	8.647	-2.84	
		255	167	21	10.02	10.13	+1.05	

В табл. 1 приведены параметры оцифровки цвета и результаты расчета рН методом регрессионного анализа с высокими коэффициентами корреляции и удовлетворительными величинами стандартных отклонений для твердофазного индикатора. На основании чего были построены графики зависимостей рН расч. от рН эксп.

Как видно из графиков (рис. 1,2,3) при переходе от растворимой формы к твердофазному индикатору коэффициент корреляции значительно увеличивается. Кроме того, как видно из рисунков 2-3 индикатор, полученный на основе сополимера ГМА-ДВБ, дает лучшие результаты по корреляции рН эксп. и рН расч. в отличие от индикатора, полученного на основе сополимера СТ-ДВБ для данного красителя.

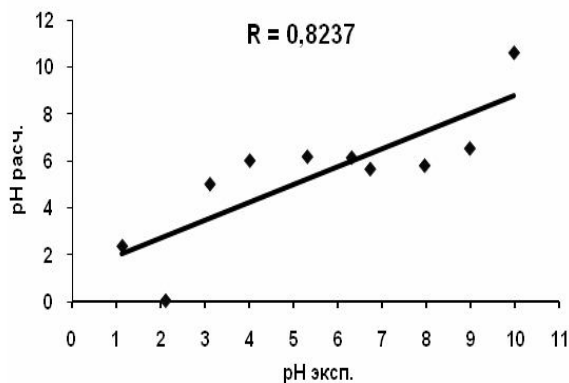


Рис. 1. Зависимость рН эксп. и рН расч. для растворимой формы ТС

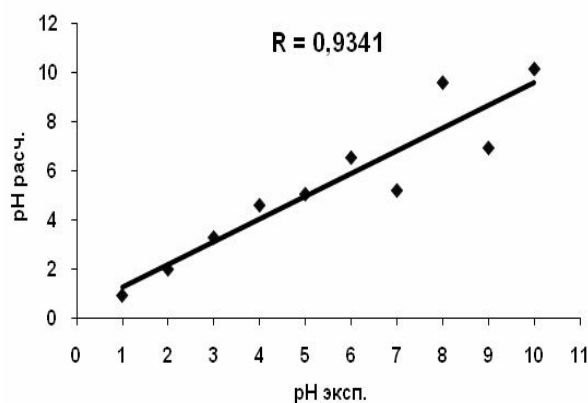


Рис. 2. Зависимость рН эксп. и рН расч. для ТС, иммобилизованного на ТС-ДВБ

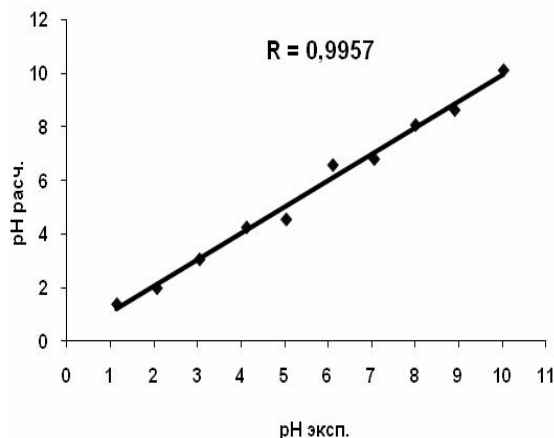


Рис.3 Зависимость рН эксп. и рН расч. для ТС, иммобилизованного на ГМА-ДВБ

У полученных твердофазных индикаторов на основе сополимеров ГМА-ДВБ или СТ-ДВБ отмечена быстрая обратимость окраски (время 2-5 секунд), стабильность цветовых характеристик после многократного использования, высокая химическая стабильность и механическая прочность.

Заключение

Получены новые высокочувствительные твердофазные цветные индикаторы для потенциального использования в методе экспрессного контроля водных, органических и газовых сред, что весьма актуально в настоящее время, особенно для непрерывных технологических процессов, ионообменных процессов; процессов, проводимых в агрессивных для стекла средах; для взрывоопасных производств, для чрезвычайных ситуаций и требует постоянного развития и разработки сенсоров нового поколения или комплексного использования разработанных ранее чувствительных элементов.

Список литературы

1. Степанов Б.И., Введение в химию и технологию органических красителей. М., "Химия", 1971.
2. Гельферих Ф. Иониты (основы ионного обмена). М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962
3. Ягодин Г.А., Черкасова Т.А., Лейкин К.А. и др. Сшитый сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий хромогенную группу в качестве рН-индикатора среды, для визуального контроля: А.с.1392073. СССР// Б.И. 1988. № 16. С. 120.

Лейкин Юрий Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Черкасова Татьяна Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Климин Олег Александрович – аспирант кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Leykin Yuriy A. – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Cherkasova Tatjana A. – candidate of Chemistry Science, leading scientist of Centre ecotoxycometry of Institute of Chemistry and Problems Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Klimin Oleg A. – postgraduate of the Problems Sustainable Development Department of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow