

ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Использование в оптических устройствах элементов на основе пористого стекла с введенными в его поры молекулами органических веществ представляет значительный интерес, обусловленный как уникальными свойствами самого пористого стекла, так и образованных композиционных материалов [1, 2]. В частности, в [3] сообщалось о возможности создания из материала такого типа индикаторных элементов для спектрально-абсорбционных датчиков аммиака и диоксида углерода.

В настоящей работе представлены результаты исследования воздействия паров аммиака на спектральные характеристики азокрасителя метиловый красный в матрице из пористого стекла с размером пор порядка 5-6 нм и объемной пористостью 38-40%.

Образцы для исследований представляли собой предварительно отполированные с двух сторон прямоугольные заготовки пористого стекла толщиной 130 ± 10 мк, которые выдерживались в спиртовом растворе метилового красного в течение 12-24 часов. Затем спирт удалялся в процессе термической сушки при температуре 100°C , а молекулы красителя адсорбировались на стенках пор матрицы.

Спектры пропускания образцов регистрировались в диапазоне длин волн 400-750 нм при помощи спектрофотометрического комплекса КСВУ-23, в оптической газовой кювете которого при необходимости создавалась концентрация паров аммиака $C \approx 0,1$ об. %.

Предварительно, до введения азокрасителя мы зарегистрировали спектры пропускания пористых заготовок, которые затем использовались при обработке результатов спектрофотометрических измерений. В этих и последующих измерениях образцы в кювете спектрофотометра располагались как можно ближе к фотоприемнику, чтобы максимально исключить рассеяние, обусловленное пористой структурой исследуемого материала.

На рис. 1 представлены спектры пропускания метилового красного в пористой стеклянной матрице до и после введения в оптическую газовую кювету паров аммиака, рассчитанные относительно функции пропускания матрицы $T_m(\lambda)$. Из

рисунка видно, что до введения аммиака максимум поглощения азокрасителя, находящегося в парах матрицы, находится в области 520-540 нм (рис. 1, кривая 2) и заметно отличается от максимума поглощения метилового красного в растворе этанола или полимере ($\lambda_{\max} \approx 490-500\text{нм}$, [4]). Согласно [5], наблюдаемый батохромный эффект может быть вызван либо образованием гидразонной формы красителя, либо его протонированием. В обоих случаях речь идет об образовании связи между ионом водорода и азотом азогруппы красителя, которое может быть обусловлено в том числе и микроструктурой окружения молекулы красителя [5]. В результате, согласно теории резонанса [6], происходит изменение окраски красителя, причем кривая 2 на рис.1 соответствует спектру метилового красного в кислой среде [5]. Воздействие аммиака, который по своей природе является жестким основанием, приводит в рассматриваемом случае к отделению иона водорода и образованию характерной для щелочной среды желтой формы азокрасителя с $\lambda_{\max} \approx 435\text{нм}$ (рис.1, кривая 1). Следует отметить, что в длинноволновой области спектра для обеих кривых $T/T_m(\lambda) > 1$. Это свидетельствует об уменьшении рассеяния пористых образцов после введения красителя.

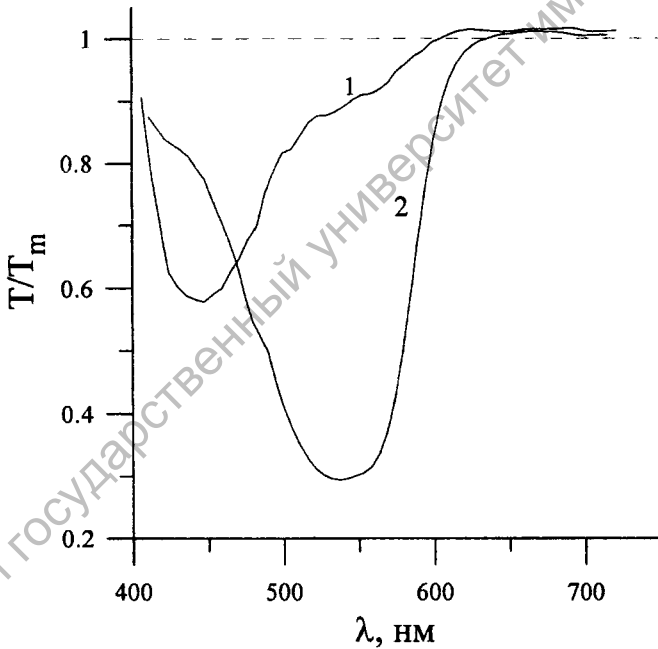


Рис.1. Спектры пропускания метилового красного в пористом стекле до (2) и после (1) помещения в атмосферу паров аммиака с концентрацией $C \approx 0,1$ об. %

Ранее [7], при исследовании макета спектрально-адсорбционного датчика с чувствительным элементом из композиционного материала "метилловый красный – пористое стекло" было установлено, что его реакция на пары аммиака носит обратимый характер. Однако при проведении повторных измерений через одни или несколько суток величина отклика датчика на воздействие паров аммиака той же самой концентрации несколько уменьшалась. В связи с этим мы провели исследование изменений спектральных характеристик материала в процессе многократного воздействия на него паров аммиака указанной выше концентрации. Временной интервал между воздействиями составлял 1-3 суток. Спектры образцов записывались до их помещения в атмосферу паров аммиака

и после, по достижению насыщения, которое для исследуемых образцов достигалось за время 7-10 минут. Сразу же после измерений кювета с образцами продувалась чистым воздухом (или же их подвергали вакуумированию до давления 10^{-2} мм рт. столба или отжигу при температуре 100°C в течение двух часов. Результаты измерений для $\lambda=532$ нм представлены на рис. 2, где D – оптическая плотность образца до воздействия аммиака, ΔD – изменение оптической плотности образца под воздействием аммиака с концентрацией $C \approx 0,1$ об. %. Вакуумирование производилось после измерения № 3, а отжиг – после измерения № 4. Из рисунка видно, что при продувке образца чистым воздухом (измерения № 1, 2, 3) происходит монотонное уменьшение D и ΔD , что свидетельствует о снижении как общего числа молекул исходной формы азокрасителя в образце (кривая 1), так и числа молекул такого рода, непосредственно взаимодействующих с аммиаком (кривая 2). Вакуумирование образца не влияет на тенденции изменения D и ΔD . В то же время отжиг образца непосредственно после измерения № 4 существенно увеличивает его чувствительность к воздействию аммиака, т.е. приводит к его регенерации как индикаторного элемента. Следует отметить, что отжиг, проведенный через несколько дней после взаимодействия с аммиаком, практически не изменяет спектры пропускания образца, что указывает на специфический характер происходящих в нем химических реакций, где аммиак скорее всего является катализатором.

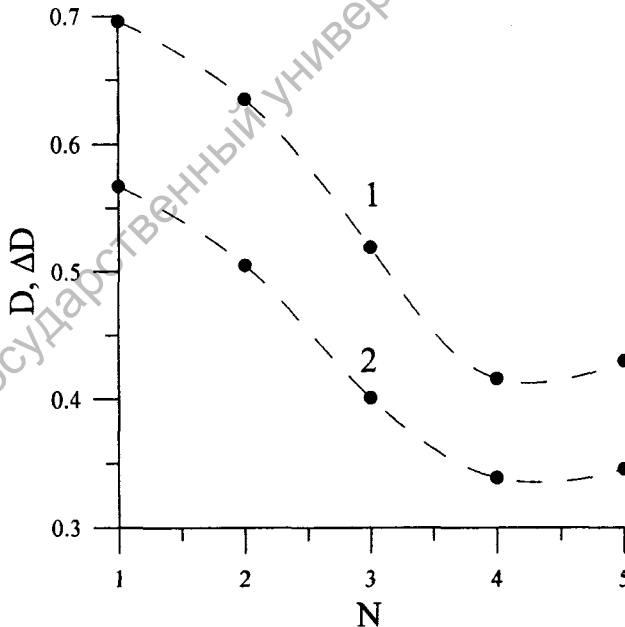


Рис. 2. Изменение оптических характеристик композиционного материала "метилловый красный – пористое стекло" в процессе последовательного воздействия парами аммиака с концентрацией $C \approx 0,1$ об. % (Пояснения в тексте)

Таким образом, мы установили, что молекулы азокрасителя метилловый красный в матрице из пористого стекла находятся в форме, характерной для кислотного окружения, причиной чего, по-видимому, является реакция присоединения иона водорода к азоту азогруппы красителя. Взаимодействие с аммиаком приводит к образованию желтой формы азокрасителя, характерной для обычной щелочной среды. Установлено также, что чувствительность компози-

ционного материала "метиловый красный – пористое стекло" к аммиаку сохраняется при его термической обработке непосредственно после воздействия газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Клим О.В., Мешковский И.К.** Пористые оптические элементы с управляемым показателем преломления // *Опт. и спектр.* – 1997. – Т. 83. – № 6. – С. 1042-1044.
2. **Алдег Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф.** и др. Композит микропористое стекло-полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях // *Опт. и спектр.* – 1997. – Т. 83. – № 6. – С. 1042-1044.
3. **Новиков А.Ф., Никанорова Л.А.** Спектральные исследования индикаторных свойств адсорбированного фенолфталеина // *ЖПС.* – 1989. – Т. 51. – № 2. – С. 257-261.
4. **Войтенков А.И., Ервщенко В.А., Борбицкий А.С.** Фотохромизм пленок полимер-азокраситель, изготовленных совместным вакуумным испарением компонент // *ЖПС.* – 1996. – Т. 63. – № 2. – С. 305-308.
5. **Гордон П., Грегори П.** Органическая химия красителей / Пер. с англ.; Под ред. Ю.М. Славина-Мирского. – М.: Мир. – 1987. – 344 с.
6. **Бишоп Э.** Индикаторы. Т. 1 / Пер. с англ.; Под ред. И.Н. Марова. – М.: Мир. – 1976. – 496 с.
7. **A.V. Tomov and V.G. Huzouski, MR-Porous Glass Nanocomposite Elements for Optical Ammonia Sensors /** *Physics, chemistry and application of Nanostructures*, Ed. by V.E. Borisenko et al. – 2005. – P. 595-598.

SUMMARY

Spectral changes and tautomerism of molecules of the Methyl Red azodye in a nanocomposite material based on porous glass associated with the ammonia effect are studied. The annealing of the material immediately after the exposure is found to promote restoration of its sensorial properties.