

Адсорбированный ИА элюировали ацетонитрилом и определяли его содержание, как описано выше.

Полученные данные позволяют разработать методику анализа фенола, которая включает его микроэкстракцию с последующим фотометрическим определением. Высокая интенсивность окраски адсорбата на поверхности TX-SiO₂ делает возможным определение фенола тест-методом.

РЕЗЮМЕ. Як твердофазний екстрагент для вилучення фенолу запропоновано кремнезем з ковалентно закріпленими групами нейногенної поверхнево-активної речовини — поліоксиетильованого ізооктилфенолу (TX-SiO₂). Встановлено, що фенол кількісно вилучається на TX-SiO₂ у формі йонного асоціату (ІА) 4-нітрофенілазофеноляту з катіоном цетилтриметиламонію. При цьому смість за фенолом в області Генрі складає 2.3 мг/г сорбенту, а коефіцієнти розподілу фенолу досягають значень $3.4 \cdot 10^4$ см³/г.

SUMMARY. New solid phase extractant on the base of silica modified by covalently grafted nonionic surfactant (polyoxyethylene isooctylphenyl ether) was developed for phenol extraction from water (TX-SiO₂). It was stated that its quantitative extraction by the proposed TX-SiO₂ is conducted in the form of ion-associate of 4-nitrophenylazophenolate with cetyltrimethylammonium cation. Thus the distribution coefficients of phenol average $3.4 \cdot 10^4$ ml/g, and capacity in the Henry area comes to 2.3 mg/g.

1. *Basova E.M., Ivanov V.M., Novikova K.V.* // J. Analyt. Chem. -2002. -**57**, № 5. -P. 434—438.
2. *Evtushenko Y.M., Ivanov V.M., Zaitsev B.E.* // Ibid.

- 2002. -**57**, № 4. -P. 310—312.
3. *Wuilloud R.G., de Wuilloud J.C.A., Vonderheide A.P., Caruso J.A.* // J. Analyt. Atom. Spectrometry. -2003. -**18**, № 9. -P. 1119—1124.
4. *Bagheri H., Saraji M.* // J. Chromatography A. -2003. -**986**, № 1. -P. 111—119.
5. *Fontanals N., Puig P., Galia M. et al.* // Ibid. -2004. -**1035**, № 2. -P. 281—284.
6. *Tsysin G.I., Kovalev I.A., Nesterenko P.N. et al.* // Separation and Purification Technology. -2003. -**33**. -P. 11—24.
7. *Branyik T., Kuncova G., Paca J.* // Appl. Microbiology and Biotechnology. -2000. -**54**, № 2. -P. 168—172.
8. *Hu Y.L., Zheng Y.X., Li G.K.* // Analyt. Sciences. -2004. -**20**, № 4. -P. 667—671.
9. *Pak V.N., Kasaritskaya O.V., Alekseeva N.V. et al.* // Russian J. Phys. Chem. -2004. -**78**, № 11. -P. 1734—1738.
10. *Seetharam G.B., Saville B.A.* // Water Research. -2003. -**37**, № 2. -P. 436—440.
11. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu. A.* // Chem. Anal. (Warsaw). -1995. -**40**. -P. 291—298.
12. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
13. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
14. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. -М.: Протектор, 1995.
15. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
16. *Landgrebe M.E., Wu D., Walters R.R.* // Anal. Chem. -1986. -**58**. -P. 1607—1610.
17. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 04.05.2005

УДК 541.128+541.13+577.15

G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub

MESOPOROUS SILICA MATERIALS AS SENSITIVE COMPONENTS FOR CHEMO- AND BIOSENSORS

Mesoporous silica various morphology have many desirable properties as separation media. There high surface area and uniform porosity make them promising hosts for sensing molecules. Possibility of creation of chemical sensors on the basis of functionalized mesoporous silica materials for selective determination of herbicide was monitored in relation to HRP/2,4-D conjugate.

The field of sensors is one of the fastest growing areas both in research and commercial fields.

Most of the research work in this area is concentrated towards reducing the size of sensors and

© G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub, 2005

at identification and quantification of multiple species. Also, quick response, minimum hardware requirement, good reversibility, sensitivity, and selectivity are qualities expected of an excellent sensor and hence there is a need for further research. Hence, the development of new devices that enable direct, sensitive and rapid analysis of these species could impact in significant ways.

Inorganic supports with favorable surfaces for the immobilization which result in high sensor activity have been highly sought [1, 2]. However, formation of the channels and the pores of the sol-gel matrix is not controlled, and various sizes of pores and channels are formed, ranging from 0.1 to 500 nm in size. Often interconnected micropores and channels are formed, allowing only the smallest of the substrates to penetrate, while the bigger substrates clog the channels, slowing the reactions. The hexagonal mesoporous silica have great potential for high organic molecules loading, provided that pore size is sufficiently large for some organic molecules (enzyme, pesticide, toxin, biomolecules) to be anchored and also for it substrate to access and diffuse easily through pore channel such as appropriate functional groups provide high affinity for various biomolecules [3, 4]. Self-organized materials with high surface area and pore size 3–25 nm was produced used templating and coassembly. The highly porous nature of the ordered combined with low adsorption and emission in the visible spectrum, facile diffusion makes them good candidate for optical and chemical sensor and provide new avenues for encapsulation/immobilization processes and solve the problems mentioned above. We shown that these mesoporous silica materials, with variable pore sizes and susceptible surface areas for functionalization, can be utilized as good separation devices and immobilization for biomolecules, where the ones are sequestered and released depending on their size and charge, within the channels.

Mesoporous silica with large-pore-size structures, are best suited for this purpose, since more molecules can be immobilized and the large porosity of the materials provide better access for the substrates to the immobilized molecules. The mechanism of bimolecular adsorption in the mesopore channels was suggested to be ionic interaction. On the first stage on the way of creation of chemical sensors on the basis of functionalized mesoporous silica materials for selective determination of herbicide in an environment was conducted research of sorption activity number of such

materials in relation to 2,4-D.

It is known that mesoporous silica can be synthesized either the alkaline or the acidic route, using surfactants as templates [3, 4]. Morphological transformations of mesoporous silica can produce various hierarchical orders. Depending to synthetic condition different morphologies can be produced. In the alkaline medium, the surfactant/silicate liquid crystal system undergoes phase transformation to form vesicles and further transforms to the hexagonal phase [5, 6]. The results are tubule-within-tubule and hollow pillar-within-sphere structures depending on co surfactant/surfactant composition. Using the acidic medium, can obtain hierarchical ropes or gyroids depending on stirring conditions. Ammonia hydrothermal treatment can induce further morphological transformation to nanotubes of mesoporous silica. One member of these materials, MCM-41, which consists of a hexagonal arrangement of uniformly sized parallel channel pores, is very interesting for its rich morphological transformations [2].

Various morphologies can be achieved for mesoporous silica using either the templating method or the phase transformation approach. These usually involve order or shape in the micron scale. In addition to the normal particulate form, there are fibers and ropes, gyroids and discs, hollow and solid spheres, films, tubular, and pillar-within-spheres [7].

The possible structural properties mesoporous materials and their morphology are reported in table 1 and fig. 1.

Organic-inorganic composites may combine the unique properties of both components [8]. Due to own microstructures they would greatly improve their performances, such as better mechanical properties, chemical and thermal stability, and higher sensitivity, etc. Many novel organic-inorganic nanocomposites have been prepared from me-

Table 1
Structural properties of mesoporous materials

Material	Symmetry	<i>D</i> , nm	<i>V</i> , cm ³ /g	<i>S</i> , m ² /g
MCM-41	Hexagonal	2.0–4.0	0.6–1.0	700–1200
MCM-48	Cubic	2.5–3.0	0.8–1.1	1100–1600
SBA-15	Hexagonal	5–10	0.5–1.2	1100–1600
SBA-16	Cubic	4.0–6.0	0.3–0.5	700–900
MCF	Spheric	18.0	1.2–2.0	400–900

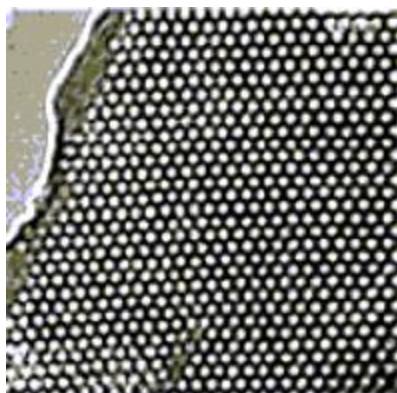


Fig. 1. TEM image of MCM-41 with a pore diameter of 3 nm.

soporous and mesostructured materials through one-pot synthesis, post-synthesis modification, grafting of reactive organic complexes. Special emphasis concerned with their preparation, characterization, and applications in optics, electronics, mechanics, sensors, and lasers etc. We can focused on three sorts of organic-inorganic nanocomposites from mesoporous and mesostructured materials — organic substances molecularly dispersed in the frameworks, functional organic molecules or groups in the internal pore channels, and polymer materials encapsulated in the pore channels.

The discovery of mesostructured silica formed by the cooperative self-assembly of silicates and surfactants has opened up a new range of possibilities for chemical sensors. The highly porous nature of these materials makes them excellent hosts for sensing molecules, since the species to be sensed can easily diffuse towards the sensing centre [9, 10].

Two important considerations in developing an optical sensor are the occlusion of the sensing dye/complex physical occlusion vs the diffusion times of the target analyte, which are determined by the microstructure. Whereas the first point is important to leaching and hence to long-term operation, the second point determines the response times. Principally, the requirements of fast response and negligible leaching can be fulfilled advantageously in large-pore mesoporous materials by covalently anchoring the active sensor dye during synthesis and low-temperature removal of the structure directing agent afterward. On the basis of this consideration, simultaneously, two research groups developed pH sensors based on covalently linked fluorescein derivatives, a pH-sensitive dye. Experimental studies of doped mesostructured silica are in progress in an effort to gain further

mechanistic insights [11].

In this context, the controlling of the morphology, pore structure and the adjusting of the refractive index to control the degree of evanescent-wave interaction) of doped mesostructured silica should be carefully investigated, in order to develop new materials with excellent sensor properties. Extraction of the surfactants effect on the sensitivity of the sensor and dye presence form in the host matrix remain under investigation [12].

Mesoporous sol-gel materials, are among the ideal host matrixes for immobilizing enzymes because of their large pore volumes and controllable pore sizes with narrow distributions appropriate for inclusion compounds [13]. Although indirect enzyme immobilization in mesoporous materials has been achieved by impregnating enzyme into the MCM-41 matrix post-synthetically, there are few reports on one-step direct immobilization of bioactive species in surfactant-template mesoporous sol-gel materials, due to the harsh conditions used in the synthesis of MCM-41 or other ordered molecular sieves such as high temperature, pressure and/or strong acids. Previous studies show that near neutral pH and room temperature conditions are generally required for successful sol-gel immobilization of enzymes [14].

As a continuing investigation of the mesoporous materials as element for sensor, here we further explore the use number of mesoporous silica for direct immobilization of biomolecules. We demonstrate the principle by immobilization horseradish peroxidase (HRP) and 2,4D herbicide as model enzyme system. With that end in view the various silica silica matrix with miscellaneous structural parameter were prepared and characterized (table 2, fig. 2).

Table 2

Structural properties of the monitored mesoporous materials

Sample	Symmetry	D , nm	V , cm ³ /g	S , m ² /g
MCM-41	Hexagonal	3.0	0.67	989
MCM-48	Cubic	2.5	1.29	1690
KBT-22	Hexagonal	3.3	0.6	834
SBA-15	"	10.7	1.02	375
SBA-15	"	10.7	1.13	420
MCF-1	Spheric	8.1	1.74	770
MCF-2	"	11.9	1.9	790
MCF-3	"	13.9	2.1	840

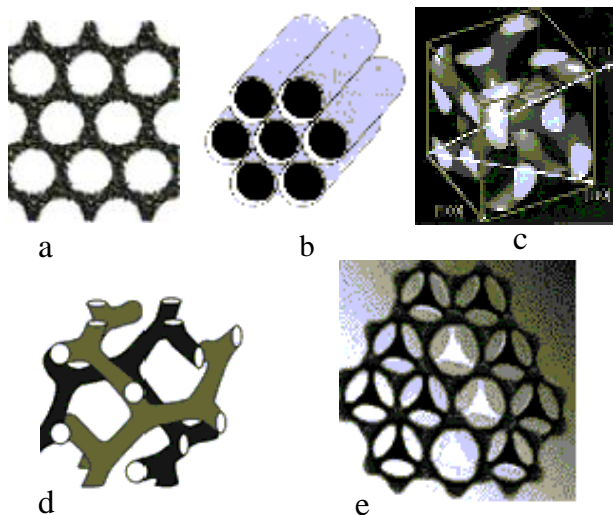


Fig. 2. Possible structure of mesoporous materials: *a, b* — MCM-41, SBA-15; *c, d* — MCM-48; *e* — MCF.

The apparent activity of HRP/2,4D conjugate was studied, in order to monitor the influence of the matrix on the level of selectivity binding of conjugate in the various mesoporous materials. Results obtained with the help of enzyme immunoassay (ELISYS 2 HUMAN), shows in fig. 3.

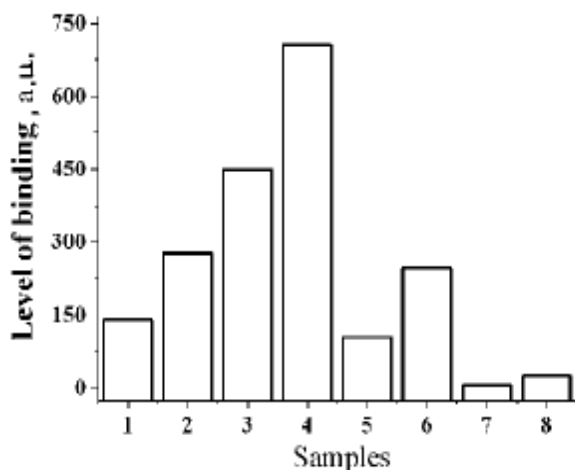


Fig. 3. Level of selective binding of conjugate in the various mesoporous materials.

Above results testify that none of the explored structural parameters of matrix to be no the factor of efficiency of binding of biomolecules (fig. 4). Optimum there is the SBA-15 matrix to the type SBA-15, that has the relatively small area of specific surface area ($420 \text{ cm}^2/\text{m}$), diameter of channels a 10.7 nm and pore volume of $1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

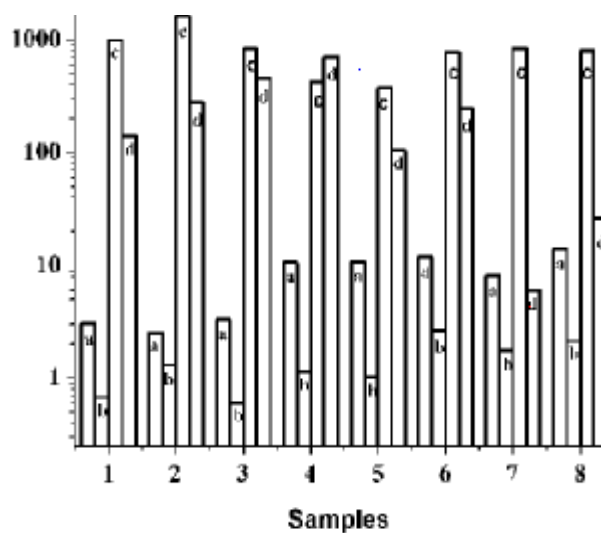


Fig. 4. Factors which influence on the level of the selective binding of (from above resulted parameters of matrix which has the greatest level (705,2138) pore diameter, the pore volume and specific surface area: *a* — pore diameter; *b* — pore volume; *c* — specific surface area; *d* — level of selectivity.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто можливості синтезу та застосування мезопористих кремнеземних матеріалів різної морфології як матриць для сенсорів різного призначення. Показано можливість створення біосенсорів для аналітичного визначення гербіцидів на прикладі найбільш поширеного в світі гербіциду 2,4-D.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены возможности синтеза и применения мезопористых кремнеземных материалов различной морфологии в качестве элементов сенсоров различного функционального назначения. Показана возможность создания биосенсоров для аналитического определения гербицидов на примере наиболее распространенного в мире гербицида 2,4-D.

1. Castillo J. Sensors and Actuators B. -2004. -**102**. -P. 179—194.
2. Wolfbeis O.S. // *Analyt. Chem.* -2000. -**72**. -P. 81—89.
3. Kresge T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. // *Nature*. -1992. -**359**. -P. 710.
4. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1992. -**114**. -P. 10834.
5. Yang M., Coombs N., Ozin G.A. // *Nature*. -1997. -**386**. -P. 692.
6. Huo Q., Zhao D., Feng J. et al. // *Adv. Mater.* -1997. -**9**. -P. 974.
7. Yang H., Vovk G., Coombs N. et al. // *J. Mater. Chem.* -1997. -**8**. -P. 743.
8. Sanches C., Ribot F., Liebau B. // *Ibid.* -1999. -**9**. -P. 35—41.
9. Wirmsberger G., Yang P., Scott B.J. et al. // *Spectro-*

- chim. Acta. Pt A 57. -2001. -P. 2049—2060.
10. Wirnsberger G., Scott B.J., Stucky G.D. // Chem. Commun. -2001. -13. -P. 119—120.
 11. Belhadj Miled O. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2004. -65. -P. 1751—1755.
 12. Scott B.J., Wirnsberger G., Stucky G. // Chem. Mater.

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry
of NAS of Ukraine, Kyiv

-2001. -13. -P. 3140—3150.

13. Vinu A., Murugesan V., Tangermann O., Hartmann M. // Ibid. -2004. -16. -P. 3056—3065.
14. Kisler J.M., Stevens G.W., Connor A.J. // Mater. Phys. Mech. -2001. -4. -P. 89—83.

Received 24.05.2005

УДК 541.183

Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНУ З КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ НА ПОВЕРХНІ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Методами спектроскопії дифузійного відбиття досліджено утворення різнолігандних комплексів La (III) із закріпленими на поверхні кремнезему комплексонами $\text{SiO}_2\sim\text{L}$ (L — етилендіамінтетраоцтова, імінодіоцтова, амінодифосфонова та *o*-саліциламінометилфосфонова кислоти) та водним розчином ксиленолового оранжевого (КО). Показано, що зв'язування КО відбувається за рахунок комплексоутворення по механізму приєднання КО до вихідного комплексу $\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+}$. При цьому утворюються стійкі при рН 5—8 комплекси, що відповідають складу $(\text{SiO}_2\sim\text{L}_2\cdot\text{La}^{3+})_2\cdot\text{KO}$.

Утворення різнолігандних комплексів (РЛК), до складу яких входять ліганди, закріплені на поверхні неорганічних носіїв, є поширеним явищем і знаходить застосування при створенні чутливих елементів хімічних сенсорів та стаціонарних фаз для лігандно-обмінної хроматографії [1, 2]. На поверхні комплексоутворюючих хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) до одного йону металу може координуватись один-два закріплені ліганди, що обумовлює координаційну ненасиченість поверхневого комплексу [3]. Коли вільні координаційні місця займають молекули розчинника або інших присутніх у системі лігандів, утворюються РЛК. Встановлення будови РЛК в таких системах є складною задачею [3]. При використанні в якості лігандів хромофорних реагентів утворювані комплекси забарвлені, що створює можливість дослідження із застосуванням електронної спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ). Хромофорний реагент повинен помітно відрізнятись від його комплексу із досліджуваним катіоном за смугами поглинання в електронних спектрах; а його комплексоутворююча здатність — наблизитись до комплексоутворюючої здатності закріплених лігандів. Такі утворення РЛК можуть бути використані при створенні тест-систем визначення мікрокількостей неорганічних катіонів у воді.

© Т.В. Ковальчук, Л.С. Костенко, В.М. Зайцев, 2005

У даній роботі досліджено утворення РЛК на поверхні комплексоутворюючих кремнеземів та встановлено їх склад. В якості центрального йону вибрано La (III), оскільки саме йони рідкоземельних металів, завдяки високому координаційному числу (КЧ), виявляють здатність до утворення РЛК [4]. Відомо, що РЛК рідкоземельних елементів у розчині утворюються із різними типами лігандів, одним з яких виступає комплексонат-йон, а другим аніон органічної кислоти; багатоатомний фенол, β -дікетон; органічна основа [11]. Саме тому для утворення поверхневих РЛК були використані кремнеземи із закріпленими комплексонами [5]. Як хромофорний ліганд досліджували ксиленоловий оранжевий (КО) — трифенілметановий барвник, що містить хелатні групи імінодіацетату [6].

Концентрацію вихідного розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ встановлювали комплексонометрично, робочі розчини готували розведенням вихідного. 0.05 % водні розчини КО, арсеназо III та 0.01 М $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ (1:4) розчин цетилпіридинійброміду (ЦПБ) отримували розчиненням точної наважки реагенту (ч.д.а.). Ацетатний буферний розчин з рН 3.2 та розчин гідрохлориду трисгідроксиметиламінометану (Tris) з рН 7.5 готували згідно з роботами [7, 8]. ХМК були синтезовані раніше [9], концентрацію закріплених груп визна-