

УДК 535.37:546.65:541.183

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.58639

ТВЁРДОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАУРИЛГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТЬ(III) В КОМПЛЕКСЕ С ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ

© С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. Ливенцова, Ю. С. Ситникова

Изучены люминесцентные свойства разнолигандного комплекса тербия(III) с ципрофлоксацином и лаурилглутаминовой кислотой в твёрдой фазе сорбента. Исследована зависимость интенсивности люминесценции комплекса от концентрации тербия, ципрофлоксацина, лаурилглутаминовой кислоты и кислотности среды. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последних. Показана возможность прямого люминесцентного определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах

Ключевые слова: *сенсibilизированная люминесценция, ион тербия (III), лаурилглутаминовая кислота, ципрофлоксацин, разнолигандный комплекс*

Luminescent properties of the mixed-ligand complex Tb(III) with ciprofloxacin and lauryl glutamic acid in solid phase of sorbent was studied. Optimal conditions for formation of a complex set are investigated. The dependence of the luminescence intensity on the concentration of terbium complex, ciprofloxacin, lauryl glutamic acid and acidity was studied. It was established that the complex is effective excitation energy transfer from the ligand to the lanthanide ion, resulting luminescence intensity. The possibility of direct luminescence determination lauryl glutamic acid in detergents was shown

Keywords: *sensitized luminescence, terbium (III) ion, lauryl glutamic acid, ciprofloxacin, mixed-ligand complex*

1. Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой основу любого моющего средства – шампуня, жидкого мыла, геля. Практически все ПАВ в той или иной мере оказывают воздействие на защитный барьер кожи. Но если одни только на какое-то время изменяют проницаемость защитного барьера, то другие – в той или иной степени повреждают его структуру [1]. Три четверти рынка ПАВ занимают анионные ПАВ. Моющие свойства у них обеспечивает поверхностно-активный анион.

2. Постановка проблемы

Мировое производство поверхностно-активных веществ растёт с каждым годом. Поверхностно-активные вещества различной природы находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту. Основное применение ПАВ – в качестве активного компонента моющих и чистящих средств. В этой связи аналитический контроль качества различных моющих средств является актуальным и ставит перед аналитиками задачи по созданию новых методик определения поверхностно-активных веществ.

3. Литературный обзор

Лаурилглутаминовая кислота и её соли относятся к анионным поверхностно-активным веществам нового поколения, которые получают ацилированием соответствующей аминокислоты. Установлены преимущества применения их в косметической промышленности в качестве моющих средств: мягкость, высокий коэффициент пенообразования, вязкость, стабильность при хранении, способность к биологическому разложению. Для определения анионных ПАВ используют титриметрические, спектрофотометрические и люминесцентные методы анализа [2–6].

Цель данной работы состояла в создании методики твёрдофазного определения лаурилглутаминовой кислоты (ЛГК) в шампунях с использованием сенсibilизированной люминесценции иона тербия(III).

4. Выбор люминесцентной сенсорной системы

Ранее нами было показано [7], что ионы лантанидов (Ln), образуют с антибиотиками, производными хинолонкарбоновой кислоты, ненасыщенные комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) таких комплексов значительно возрастает в

присутствии анионных ПАВ (АПАВ), что обусловлено входением молекулы АПАВ во внутреннюю сферу комплекса и образованием разнолигандного комплекса с соотношением компонентов $Ln : Lig : АПАВ = 1:2:1$. В связи с этим можно было предположить, что и ЛГК будет вступать во взаимодействие с комплексами Ln – оксохинолон и увеличивать $I_{\text{люм}}$ лантанида. Показано, что ЛГК значительно увеличивает $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – ципрофлоксацин (ЦФ) в фазе сорбента, поэтому в качестве люминесцентного сенсора была выбрана система Tb(III) – ЦФ (табл. 1).

Таблица 1
Выбор люминесцентного сенсора

Лиганд	$\frac{I_{\text{люм}} \text{ в присутствии ПАВ}}{I_{\text{люм}} \text{ в отсутствие ПАВ}}$
Налидиксовая кислота	1
Оксолиниевая кислота	2
Пипемидиевая кислота	50
Пефлоксацин	60
Норфлоксацин	106
Офлоксацин	22
Ципрофлоксацин	120
Ломефлоксацин	20

В качестве сорбентов были использованы пенополиуретан, цеолиты (СаА, NaА), фосфат алюминия, силикагели, ксерогель. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) достигалось при использовании в качестве твердой матрицы силикагеля 60 с размером зёрен от 0,040 до 0,063 мм (табл. 2).

Таблица 2

Выбор силикагеля	
$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	Силикагель 60
10	№ 2 (0,200–0,500 мм)
35	№ 3 (0,060–0,200 мм)
123	№ 4 (0,040–0,063 мм)
70	№ 5 (0,015–0,040 мм)

Значительное возрастание люминесцентного сигнала иона Tb(III) в присутствии ЦФ и ЛГК косвенным подтверждением того, что на силикагеле образуется комплексное соединение. Такое увеличение $I_{\text{люм}}$ не наблюдалось бы при диффузном механизме передачи энергии на ион лантанида от органического лиганда. Увеличение $I_{\text{люм}}$ закрепленного на твердой матрице разнолигандного комплекса Tb(III) обусловлено возрастанием жесткости молекулы и уменьшением вследствие этого внутримолекулярных потерь энергии возбуждения.

Согласно литературным данным [8] фотолюминесцентные свойства разнолигандных комплексов зависят от взаимного расположения энергетических уровней лигандов относительно резонансного уровня иона лантанида. Можно предположить, что в рассматриваемом случае ЛГК участвует во внутримолекулярном переносе энергии на ион лантанида(III). При этом происходит внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня ЦФ ($E_T = 21000 \text{ см}^{-1}$) на энергетический уровень ЛГК ($E_T = 20746 \text{ см}^{-1}$), а затем

на излучательный уровень иона Tb(III) ($E_T = 20500 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1), что вызывает снижение безызлучательных потерь энергии возбуждения и $I_{\text{люм}}$ значительно возрастает.

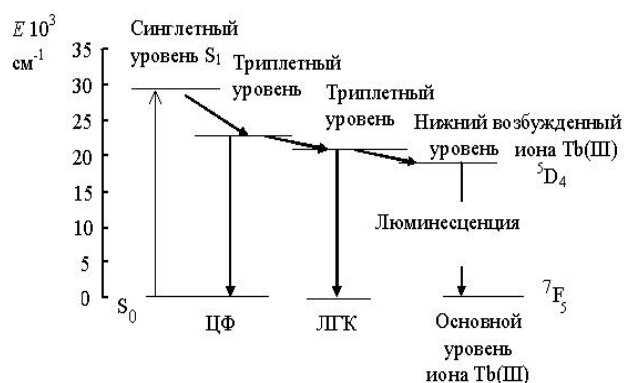


Рис. 1. Схема передачи энергии возбуждения в разнолигандном комплексе Tb(III) – ЦФ – ЛГК

В спектре люминесценции (рис. 2) иона Tb(III) при этом наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487,5 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ с максимумом люминесценции при $\lambda = 545 \text{ нм}$. В присутствии ЛГК $I_{\text{люм}}$ этой полосы возрастает в несколько раз.

Комплексообразование ионов Tb(III) с ципрофлоксацином в присутствии ЛГК на силикагеле наблюдается в интервале значений pH 4,0–11,0 с максимумом люминесценции при pH 6,9–7,2, которое создавали с помощью 40 % раствора уротропина. Возможно, в щелочной среде наблюдается разрушение комплекса с образованием гидроксида тербия, а в кислой среде степень образования комплекса мала.

В спектре возбуждения (рис. 3) комплекса Tb(III) с ципрофлоксацином имеются 2 полосы с максимумами при 289 и 337 нм. В присутствии ЛГК характер спектра не изменяется, но интенсивность полос возрастает, что свидетельствует о более эффективном переносе энергии возбуждения на ион лантанида.

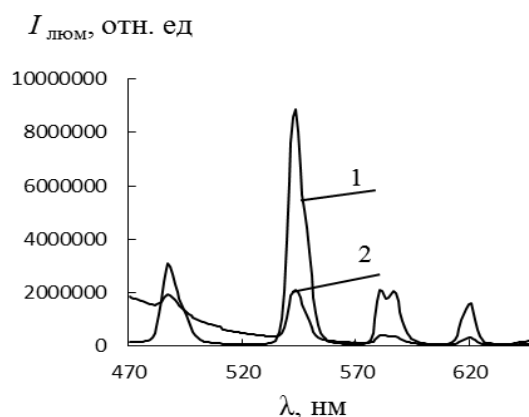


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса Tb(III) – ЦФ на силикагеле в присутствии (1) и в отсутствие ЛГК (2)

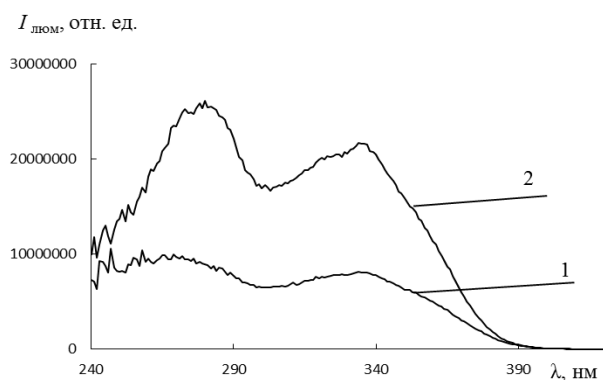


Рис. 3. Спектр возбуждения комплекса Tb(III) – ЦФ на силикагеле в отсутствие (1) и в присутствии ЛГК (2)

Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ спектров возбуждения и люминесценции можно также объяснить тем, что ЛГК, также, как и лаурилсульфат, вытесняет молекулы воды из внутренней сферы комплекса Tb – цiproфлораксацин и образует разнолигандный комплекс. Подтверждением этого являются времена жизни, рассчитанные нами для двойного комплекса Tb (III) – цiproфлораксацин и разнолигандного с ЛГК, которые составили 0,86 мс и 1,51 мс, соответственно. Кривые затухания люминесценции приведены на рис. 4. Присоединение второго лиганда приводит к возрастанию времени жизни люминесценции, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения (рис. 4).

Интенсивность люминесценции сорбатов не изменяется при сорбции из водно-органических смесей и в присутствии катионных поверхностно – активных веществ. Величина $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb (III) зависит от концентраций иона Tb(III), ЦФ и ЛГК в растворе, из которого ведется сорбция. Наибольшая $I_{\text{люм}}$ наблюдается при содержании Tb(III) – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ЦФ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и содержании ЛГК – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно.

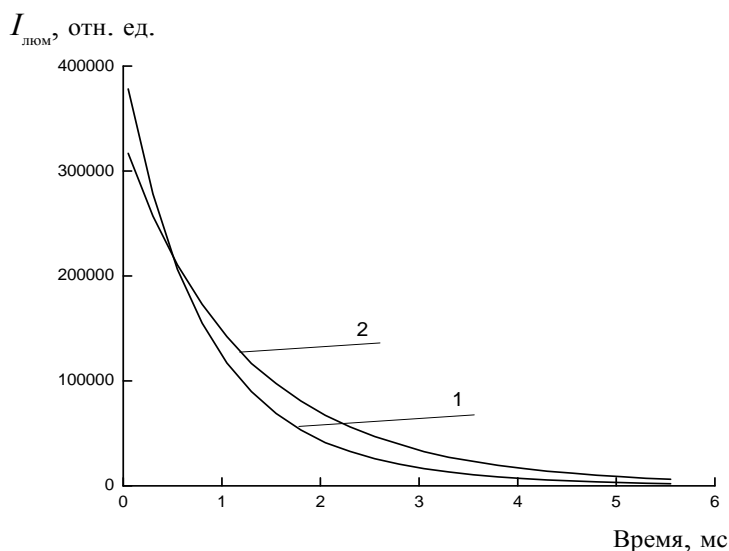


Рис. 4. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb(III) – ЦФ на силикагеле в отсутствие (1) и в присутствии ЛГК (2)

Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Tb : ЦФ : ЛГК=1:2:1, как и в случае описанных ранее в литературе комплексов Tb (III) с цiproфлораксацином и АПАВ [7].

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от времени сорбции. Для получения максимальной $I_{\text{люм}}$ сорбата достаточно проводить сорбцию в течение 15 минут. При дальнейшем увеличении времени сорбции $I_{\text{люм}}$ несколько уменьшается. Изучение влияния температуры и времени высушивания сорбатов показало, что наибольшая $I_{\text{люм}}$ достигается при высушивании сорбатов в течение 20 минут при температуре 80–100 °С.

5. Апробация результатов исследования

Определение лаурилглутаминовой кислоты проводили в косметических средствах – шампунях "Giovanni" и "Баланс".

Методика выполнения анализа: аликвотную часть анализируемой пробы шампуня «Баланс» с экстрактом Melissa (1 мл) разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. В три пробирки добавляли по 60 мг силикагеля, по 0,3 мл разбавленного анализируемого раствора, в две из них добавляли стандартный раствор ЛГК в таком количестве, чтобы $I_{\text{люм}}$ пробы выросла в 2 и 3–4 раза соответственно. Затем во все три пробирки добавляли по 0,1 мл раствора хлорида тербия $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2 мл ЦФ $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,4 мл раствора уротропина 40 %-ного и дистиллированную воду до 10 мл. Сорбцию проводили при перемешивании в течение 15 минут. Затем сорбент отфильтровывали и высушивали при температуре 90 °С в течение 20 минут. Люминесценцию комплекса возбуждали при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $I_{\text{люм}}$ измеряли при $\lambda = 545$ нм. Содержание ЛГК рассчитывали методом добавок. Предел обнаружения ЛГК, рассчитанной по 3 δ критерия составляет $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Результаты определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах и проверка правильности полученных результатов методом «введено-найдено» приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения ЛГК в шампунях (n=5, P=0,95)

Объект анализа (шампунь)	Введено мг/мл	Найдено в пробе с добавкой (мг/мл)	Найдено в пробе (мг/мл)	S, %
«Баланс»	0,20	0,75	0,55±0,028	5,1
	0,40	1,00	0,60±0,043	7,1
«Giovanni»	0,20	0,79	0,59±0,023	2,2
	0,40	0,93	0,53±0,019	3,5

6. Выводы

Осуществлен поиск новых аналитических форм для создания сорбционно-люминесцентной методики определения поверхностно – активного вещества. Изучено комплексообразование разнолигандного комплекса тербия(III) с ципрофлоксацином и лаурилглутаминовой кислотой в твёрдой фазе сорбента. Найдены оптимальные условия комплексообразования: зависимость интенсивности люминесценции комплекса от концентраций тербия, ципрофлоксацина, лаурилглутаминовой кислоты и кислотности среды. Исследованы люминесцентные свойства сорбата комплекса: спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетные уровни лигандов. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последних. Показана возможность прямого люминесцентного определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах по сенсibilизированной люминесценции иона тербия(III).

Литература

1. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение [Текст] / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Chen, Y. Spectrophotometric determination of trace anionic surfactants such as SDS and SDBS in water iter preconcentration on organic solvent-soluble membrane filter [Text] / Y. Chen, S. Wang, R. Wu, D. Qi, T. Zhou // Analytical Letters. – 1998. – Vol. 31, Issue 4. – P. 691–701. doi: 10.1080/00032719808001872
3. Москвин, Л. Н. Проточно – инъекционное определение анионных ПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот [Текст] / Л. Н. Москвин, Н. В. Михайлова, А. Л. Москвин // Ж. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 8. – С. 856–859.
4. Дрозд, А. В. Добавки бутилацетата к экстрактам ионных ассоциатов как модификатор аналитического сигнала в многокомпонентном анализе анионных ПАВ [Текст] / А. В. Дрозд, В. Г. Климов // Вестн. Харьк. Ун-та. – 1997. – С. 65–71.
5. Pal, A. Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange [Text] / A. Pal, M. Bandyopadhyay // Indian Journal of Chemical Technology. – 2000. – Vol. 7. – P. 105–108. – Available at: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/16834/1/IJCT%207%283%29%20105-108.pdf>
6. Pobozy, E. Determination of amino acids in saliva using capillary electrophoresis with fluorimetric detection [Text] / E. Pobozy, W. Czarkowska, M. Trojanowicz // Journal of Biochemical and Biophysical Methods. – 2006. – Vol. 67, Issue 1. – P. 37–47. doi: 10.1016/j.jbbm.2006.01.001
7. Бельтюкова, С. В. Использование f-f люминесценции ионов Eu(III), Tb(III) в анализе лекарственных препаратов [Текст] / С. В. Бельтюкова, А. В. Егорова, О. И. Теслюк // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т. 66, № 10. – С. 115–121.
8. Полуэктов, Н. С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов [Текст] / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова. – К.: Наукова Думка, 1989. – 256 с.

References

1. Abramzon, A. A. (1988). Poverhnostno-aktivnyie veschestva: svoystva i primeneniye. Leningrad: Himiya, 200.
2. Chen, Y., Wang, S., Wu, R., Qi, D., Zhou, T. (1998). Spectrophotometric Determination of Trace Anionic Surfactants Such as SDS and SDBS in Water After Preconcentration on an Organic Solvent-Soluble Membrane Filter. Analytical Letters, 31 (4), 691–701. doi: 10.1080/00032719808001872
3. Moskvin, L. N., Mihaylova, N. V., Moskvin, A. L. (2001). Protochno- inzhektionsionnoye opredeleniye anionnyih PAV v prirodnyih vodah v prisutstvii guminovyih kislot. Zhurnal analiticheskoy himiit, 56 (8), 856–859.
4. Drozd, A. V., Klimov, V. G. (1997). Dobavki butilatsetata k ekstraktam ionnyih assotsiatov kak modifikator analiticheskogo signala v mnogokomponentnom analize anionnyih PAV. Vestnik Harkovskogo Universiteta, 65–71.
5. Pal, A., Bandyopadhyay, M. (2000). Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange. Indian Journal of Chemical Technology, 7, 105–108. Available at: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/16834/1/IJCT%207%283%29%20105-108.pdf>
6. Pobozy, E., Czarkowska, W., Trojanowicz, M. (2006). Determination of amino acids in saliva using capillary electrophoresis with fluorimetric detection. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 67 (1), 37–47. doi: 10.1016/j.jbbm.2006.01.001
7. Belyukova, S. V., Egorova, A. V., Teslyuk, O. I. (2000). Ispolzovanie f-f lyuminestsentsii ionov Eu(III), Tb(III) v analize lekarstvennyih preparatov. Ukr. him. Zhurnal, 66 (10), 115–121.
8. Poluektov, N. S., Kononenko, L. I., Efrushina, N. P., Belyukova, S. V. (1989). Spektrofotometricheskie i lyuminestsentyie metodyi opredeleniya lantanidov. Kyiv: Naukova Dumka, 256.

Дата надходження рукопису 28.12.2015

Бельтюкова Светлана Вадимовна, доктор химических наук, профессор, кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039
E-mail: onahtan@yandex.ru

Малинка Елена Валентиновна, кандидат химических наук, доцент, кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Ливенцова Елена Олеговна, кандидат химических наук, доцент, кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Ситникова Юлия Сергеевна, аспирант, кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039