

УДК 535.37:546.65:541.183

С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. Ливенцова, Ю. С. Ситникова
Одесская национальная академия пищевых технологий,
Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина
e-mail: onahtan@yandex.ru

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

Изучены люминесцентные свойства комплекса Тb (III) с ципрофлоксацином в мицеллярном растворе лаурилглутаминовой кислоты. Исследована зависимость интенсивности люминесценции комплекса от концентрации 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 с пределом обнаружения 1,6 мкг/мл в моющих средствах по сенсibilизированной люминесценции иона Тb (III).

Ключевые слова: люминесценция, ион тербия (III), лаурилглутаминовая кислота

Лаурилглутаминовая кислота и её соли относятся к анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ) нового поколения, их получают ацилированием аминокислоты [1]. Ацилированные по аминогруппе α -аминокислоты, молекулы которых включают амидную и карбоксильную группы, проявляют свойства не только ПАВ, но и биологическую активность. Они обладают широким спектром терапевтического действия, их вводят в состав косметических средств по уходу за кожей и волосами, что способствует повышению уровня качества выпускаемой продукции. Показаны преимущества применения их в косметической промышленности в качестве моющих средств: мягкость, хорошие экотоксикологическая совместимость и смачивающие способности, высокий коэффициент пенообразования, вязкость, стабильность при хранении, способность к биологическому разложению [2].

Для определения анионных ПАВ (АПАВ), в частности, додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия) используют титриметрические методы анализа с применением токсичных органических растворителей [3]. Для фотометрического определения анионных ПАВ предложены их ассоциаты стехиометрического состава с катионами основных красителей [4-6]. Методики люминесцентного определения анионных ПАВ предусматривают применение флуоресцентных органических реагентов (родамина 6Ж, акридинового оранжевого) [7, 8].

Всё возрастающее в последние годы использование поверхностно-активных веществ различной природы, а также аналитический контроль качества различных моющих средств, определяющего функциональные свойства соответствующей продукции, ставит перед аналитиками задачи по созданию новых методик определения ПАВ.

Цель данной работы состояла в создании методики люминесцентного определения лаурилглутаминовой кислоты (ЛГК) в косметической продукции (шампунях) с использованием сенсibilизированной люминесценции иона Тb (III).

Аппаратура и техника эксперимента

Раствор лаурилглутаминовой кислоты (0,01 моль/л) готовили растворением точной навески препарата в дистиллированной воде, раствор ципрофлоксацина (0,01 моль/л) – растворением точной навески препарата в этаноле. Хлорид тербия готовили растворением высокочистого оксида (99,99%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию Tb(III) контролировали комплексонометрическим титрованием раствором комплекса III (0,01 моль/л) с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина.

Спектры люминесценции иона Tb(III) регистрировали в области 530-630 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse “Varian” (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошной спектра и импульсная лампа). Для изучения кинетики затухания люминесценции применяли осциллографическую регистрацию. Люминесценцию возбуждали при этом импульсным азотным лазером с длиной волны излучения 337 нм. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer). Значения pH растворов измеряли pH-метром ОР-211/1 (Radelkis). Измерения проводили при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77 К.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано [9], что ионы Tb (III) образуют с антибиотиками, производными хинолонкарбоновой кислоты, ненасыщенные комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Интенсивность люминесценции таких комплексов значительно возрастает в присутствии анионных ПАВ от 180 до 290 раз, что обусловлено вхождением молекулы анионного ПАВ 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 лаурилглутаминовая кислота будет вступать во взаимодействие с комплексами Ln – оксохинолон и увеличивать интенсивность люминесценции лантанида. В качестве люминесцентного сенсора была выбрана система Tb (III) –ципрофлоксацин (ЦФ). Нами установлено, что интенсивность люминесценции тербия ($I_{\text{люм}}$) в комплексе с ципрофлоксацином в присутствии лаурилглутаминовой кислоты значительно возрастает (рис. 1а). В спектре люминесценции иона Tb (III) при этом наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (487,5 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544,25 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (585 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ с максимумом люминесценции при $\lambda = 545\text{ нм}$. В присутствии ЛГК $I_{\text{люм}}$ этой полосы возрастает в 5 раз. В спектре возбуждения 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 (рис. 1б), что свидетельствует о более эффективном переносе энергии возбуждения на ион лантанида.

Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ спектров возбуждения и люминесценции можно объяснить тем, что ЛГК, также, как и лаурилсульфат, вытесняет молекулы воды из внутренней сферы комплекса Tb – ципрофлоксацин и образует разнолигандный комплекс.

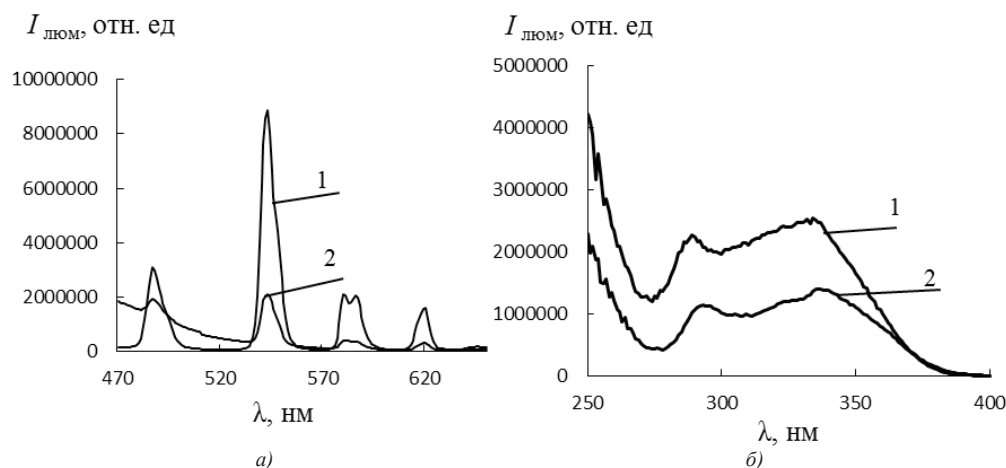


Рис. 1. Спектр люминесценции (а) и спектр возбуждения (б) комплекса Tb(III) – ЦФ в присутствии (1) и в отсутствие ЛГК (2).

Подтверждением этого являются времена жизни, рассчитанные нами для двойного комплекса Tb (III) – цiproфлораксацин и разнолигандного с ЛГК, которые составили 520 мкс и 900мкс, соответственно. Кривые затухания люминесценции приведены на рис. 2. Присоединение второго лиганда приводит к возрастанию времени жизни люминесценции, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

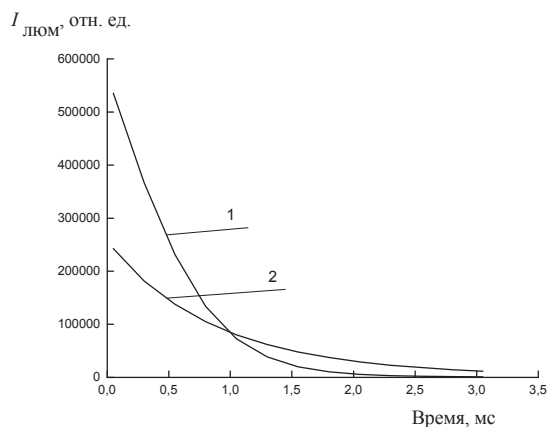


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb(III) – ЦФ в присутствии (1) и в отсутствие ЛГК (2)

Комплексообразование ионов Tb (III) с цiproфлораксацином в присутствии ЛГК наблюдается в интервале значений pH 4,0-11,0 с максимумом люминесценции при pH 6,9-7,2 (рис. 3), 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.

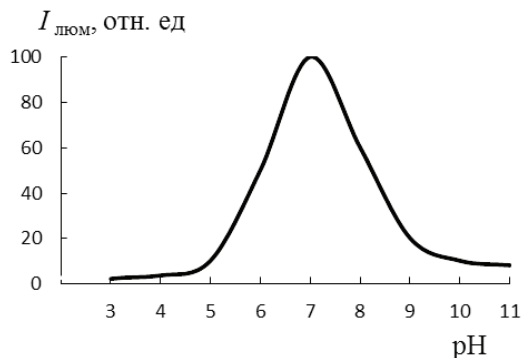


Рис.3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – ЦФ – ЛГК от pH раствора.

Максимальная $I_{\text{люм}}$ Tb в разнолигандном комплексе наблюдается при концентрации ципрофлоксацина $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 4а) и содержании ЛГК – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 4б). Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Tb : ЦФ : ЛГК = 1:1:1, как и в случае описанных ранее в литературе комплексов Tb (III) с ципрофлоксацином и АПАВ [9, 10].

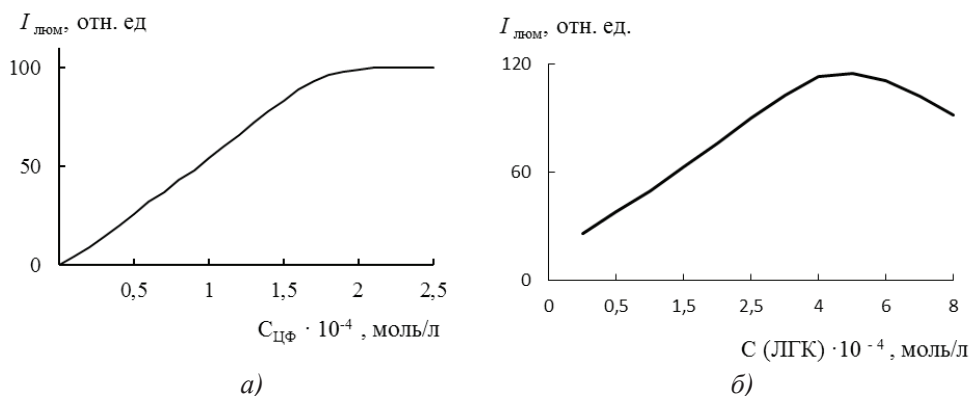


Рис. 4. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – ЦФ – ЛГК от концентрации ЦФ (а) и от концентрации ЛГК (б) ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

При оптимальных условиях комплексообразования $I_{\text{люм}}$ достигает максимума через 2-3 минуты после сливания растворов и остаётся постоянной в течение 3-х часов.

Интенсивность люминесценции Tb (III) в комплексе с ципрофлоксацином и лаурилглутаминовой кислотой пропорциональна содержанию ЛГК в растворе в интервале концентраций $0,25 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предел обнаружения ЛГК составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1,6 мкг/мл).

Достаточно широкий интервал линейной зависимости $I_{\text{люм}}$ от концентрации ЛГК позволяет использовать метод добавок для элиминирования влияния компонентов анализируемых объектов на аналитический сигнал.

Определение лаурилглутаминовой кислоты проводили в косметических средствах-шампунях «Giovanni» и «Баланс».

Методика выполнения анализа

Аликвотную часть анализируемой пробы шампуня разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. В три пробирки добавляли 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. Потом 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, 0,2 мл раствора уротропина 40 %-ного и дистиллированную воду до 10 мл. Интенсивность люминесценции Тб (III) измеряли при $\lambda = 545\text{нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 337\text{нм}$). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, которая содержала все компоненты, кроме ЛГК. Содержание ЛГК рассчитывали методом добавок по формуле :

$$C_x = \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x} \cdot C_1, \text{ мг/мл}$$

где C_x – концентрация ЛГК в пробе шампуня, мг/мл;
 C_1 – концентрация стандартного раствора ЛГК (добавка), мг/мл;
 I_x – интенсивность люминесценции анализируемой пробы;
 $I_{x+\text{доб}}$ – интенсивность люминесценции пробы с добавкой стандартного раствора ЛГК.

Результаты определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах и проверка правильности полученных результатов методом «введено-найдено» приведены в табл. 1.

При $n = 5$, $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет (2,2 – 7,1) %.

Таблица 1

Результаты определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект анализа (шампунь)	Введено мг/мл	Найдено в пробе с добавкой (мг/мл)	Найдено в пробе (мг/мл)	$S_r, \%$
«Баланс»	0,20	0,77	0,57±0,029	5,1
	0,40	1,00	0,60±0,043	7,1
«Giovanni»	0,20	0,79	0,59±0,013	2,2
	0,40	0,95	0,55±0,019	3,5

Литература

1. Терней А. Современная органическая химия. М., «Мир», 1981.- 659 с.
2. Ariotto A., Guala F., Merlo E., Villa G. Household and Personal Care Today, Supplement to Chemistry Today, 2004. – С. 59-61.
3. ТУ 10-04-16-161-89. Шампуни на основе синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ).
4. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение Л.: Химия, 1988.- 200 с.
5. Chen Ying, Wang Shuing, Wu Rui-fen, Qi Da-yong, Zhou Tian-ze. Spectrophotometric determination of trace anionic surfactants such as SDS and SDBS in water iter preconcentration on organic solvent-soluble membrane filter // Anal. Lett. – 1998. – Vol. 31, №4. – P. 691-701.
6. Москвин Л.Н., Михайлова Н.В., Москвин А.Л. Проточно-инжекционное определение анионных ПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот // Ж. аналит. химии. – 2001. – Т.56. – №8. – С. 856-859.
7. Дрозд А.В., Климов В.Г. Добавки бутилацетата к экстрактам ионных ассоциатов как модификатор аналитического сигнала в многокомпонентном анализе анионных ПАВ // Вестн. Харьк. ун-та. – 1997. – № 395. – С. 65-71.
8. Pal Anjali, Bandyopadhyay Manas. Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange // Indian J. Chem. Technol. – 2000. – №3. – P.105-108.
9. Бельтюкова С.В., Егорова А.В., Теслюк О.И. Использование f-f люминесценции ионов Eu(III), Tb(III) в анализе лекарственных препаратов // Укр. хим. журнал.- 2000.- Т. 66, №10.- С.115-121.
10. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В. Определение лаурилсульфата натрия в шампунях и гелях по сенсibilизированной люминесценции европия в комплексе Eu(III)-метациклин // Вестник ОНУ. Химия. – 2003. – Вып. 7-8. – С. 102-108.

Стаття надійшла до редакції 17.01.15

С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Лівенцова, Ю. С. Сітнікова
Одеська національна академія харчових технологій,
Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ЛАУРІЛГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ПО СЕНСИБІЛІЗОВАНІЙ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА ТЬ (III) В КОМПЛЕКСІ З ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ

Резюме

Вивчено люмінесцентні властивості комплексу Tb (III) з ципрофлоксацином в мицелярному розчині лаурилглутаминової кислоти. Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції комплексу від концентрації ципрофлоксацину, лаурилглутаминової кислоти і кислотності середовища. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективне перенесення енергії збудження від ліганда до іону лантаніду, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останніх.

Показана можливість прямого люмінесцентного визначення лаурилглутаминової кислоти в миючих засобах по сенсibilізованій люмінесценції іона Tb (III). Межа виявлення лаурилглутаминової кислоти в миючих засобах становить 1,6 мкг / мл.

Ключові слова: люмінесценція, іон тербія (III), лаурилглутаминова кислота

S. V. Belyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova, Y. S. Sitnikova
Odessa National Academy of Food Technologies,
112 Kanatnaya Str., 65039, Odessa, Ukraine

DETERMINATION LAURYL GLUTAMIC ACID OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb (III) IN COMPLEX WITH CIPROFLOXACIN

Summary

Luminescent properties of the complex Tb (III) with ciprofloxacin in micellar solution lauryl glutamic acid was studied. Optimal conditions for formation of a complex set. The dependence of the luminescence intensity on the concentration of terbium complex, ciprofloxacin, lauryl glutamic acid and acidity. 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 sensitized luminescence of Tb (III). The limit of detection lauryl glutamic acid in detergents is 1,6 μ / ml

Keywords: luminescence, ion terbium (III), lauryl glutamic acid

REFERENCES

1. Terney A. (1981) *Sovremennaya organicheskaya himiya*. Moskva. Rossiia: Mir, 659.
2. A. Ariotto, F. Guala, E. Merlo, G. Villa. (2004) Household and Personal Care Today. *Supplement to Chemistry Today*, 59-61.
3. Standard 10-04-16-161-89. *Shampuni na osnove sinteticheskikh poverhnostno-aktivnykh veschestv (PAV)*.
4. Abramzon A.A. (1988) *Poverhnostno-aktivnyye veschestva: svoystva i primeneniye*. Leningrad : Himiya, 200.
5. Chen Ying, Wang Shuing, Wu Rui-fen, Qi Da-yong, Zhou Tian-ze. (1998) Spectrophotometric determination of trace anionic surfactants such as SDS and SDBS in water iter preconcentration on organic solvent-soluble membrane filter. *Analytical Letters*, 31(4), 691-701.
6. Moskvina L.N., Mihaylova N.V., Moskvina A.L. (2001) Protochno- inzhektsionnoye opredeleniye anionnykh PAV v prirodnykh vodakh v prisutstvii guminovykh kislot. *Zhurnal analiticheskoy himii*, 56(8), 856-859.
7. Drozd A.V., Klimov V.G. (1997) Dobavki butilatsetata k ekstraktam ionnykh assotsiatov kak modifikator analiticheskogo signala v mnogokomponentnom analize anionnykh PAV. *Vestnik Harkovskogo Universiteta*, 65-71.
8. Pal Anjali, Bandyopadhyay Manas. (2000) Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange. *Indian J. Chem. Technol.*, 3, 105-108.
9. Belyukova S.V., Egorova A.V., Teslyuk O.I. (2000) Ispolzovanie f-f lyuminesstentsii ionov Eu(III), Tb(III) v analize lekarstvennykh preparatov. *Ukr. him. Zhurnal*, 66(10), 115-121.
10. Vityukova Ye.O., Egorova A.V., Belyukova S.V. (2003) Opredeleniye laurilsulfata natriya v shampunyah i geliyah po sensibilizirivannoy lyuminesstentsii yevropiya v komplekse Eu(III)-metacyclin. *Vestnik ONU. Himiya*, 7-8, 102-108.