

УДК 543.54:547

Е.Ю. Купчик, канд. хим. наук

Черниговский национальный педагогический университет имени Т. Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина

ЗОНДИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ C18 ИНДИКАТОРАМИ РАЙХАРДТА В УСЛОВИЯХ МЖХ

О.Ю. Купчик, канд. хим. наук

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т. Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

ЗОНДУВАННЯ МОДИФІКОВАНОЇ ПОВЕРХНІ C18 ІНДИКАТОРАМИ РАЙХАРДТА В УМОВАХ МРХ

E.Yu. Kupchik, Phd in Chemical Sciences

Chernihiv National Pedagogical University named T. G. Shevchenko, Chernihiv, Ukraine

THE SONDING OF MODIFIED SURFACE OF C18 REICHARDTS INDICATORS IN MLC CONDITIONS

Изучена полярность среды привитого силикагеля C18, модифицированного додецилсульфатом натрия (ДСН), с помощью бетаиновых красителей (II, V, VIII, XI) разной гидрофобности при температуре 25°C и 40°C. Использовано спектрофотометрическое измерение сигнала. Исследования велись в видимой части спектра. Поверхность стационарной фазы в условиях МЖХ менее полярна, чем поверхность мицелл ДСН в растворе.

Ключевые слова: октадецилсиликагель C18, додецилсульфат натрия ДСН, бетаиновые индикаторы Райхардта, мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ).

Вивчено полярність середовища прищепленого силикагелю C18, модифікованого додецилсульфатом натрію (ДСН), за допомогою бетаїнових барвників (II, V, VIII, XI) різної гідрофобності за температури 25°C и 40°C. Використано спектрофотометричне вимірювання сигналу. Досліди проводили у видимій частині спектру. Поверхня стаціонарної фази в умовах МРХ менш полярна, ніж поверхня мицел ДСН у розчині.

Ключові слова: октадецилсиликагель C18, додецилсульфат натрію, бетаїнові індикатори Райхардта, мицелярна рідинна хроматографія (МРХ).

Here studied polarity of environment grafted silica C18-modified sodium dodecyl sulfate (SDS) by a betaine dyes (II, V, VIII, XI) varying hydrophobicity. Used spectrophotometric measurement signal at temperature 25°C and 40°C. The research was conducted in the visible part of the spectrum. The surface of the stationary phase in terms MLC less polar than the surface of SDS micelles in solution.

Key words: octadecylsilica C18, sodium dodecyl sulfate (SDS), Reichardts betaine indicators, micellar liquid chromatography (MLC).

Постановка проблемы. Одним из показателей качества и безопасности продуктов питания является содержание в них пищевых добавок, к которым относятся: красители, консерванты, антиоксиданты, стабилизаторы, эмульгаторы, усилители вкуса и аромата, противопенные вещества. Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) относится к наиболее распространенным методам современного химического анализа продуктов питания. Перспективным направлением совершенствования метода является поиск новых возможностей управления селективностью разделения и сокращения времени подготовки проб. Такие возможности открывает мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ), которая является разновидностью ОФ ВЭЖХ. При разработке новых методик важным является знание свойств и природы реакционной среды, в частности важна информация о её полярности. При изучении свойств лиофильных ультрамикроретерогенных дисперсных систем, а также при исследовании различных поверхностей раздела фаз универсальными реагентами являются красители, обладающие ценными репортерными свойствами благодаря интенсивному поглощению света. Множество красителей применяют с этой целью в качестве рK_a^a-проб, флуоресцентных и цветных меток, а также сольватохромных зондов [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Ценную информацию о свойствах твердых тел (силикатов, полимерных пленок и др.) и мицеллярных систем представляет зондирование поверхностей с помощью молекулярных зондов, в качестве кото-

рых все чаще используют сольватохромные бетаиновые красители Райхардта [2]. Сольватохромный эффект бетаиновых красителей (рис. 1) регистрируется в широком диапазоне длин волн, большая часть которого припадает на видимую область спектра, что позволяет оценить полярность среды даже визуально [3].

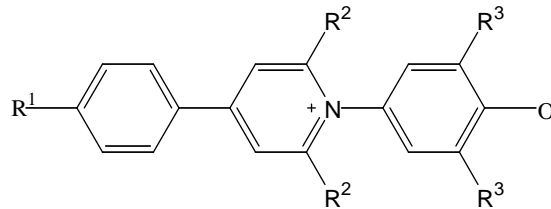


Рис. 1. Графическое изображение общей формулы сольватохромных «индикаторов Райхардта»

Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные формы производных 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний) феноксида (В) в бесцветные катионы НВ⁺. «Кажущееся» значение рК_а^а характеризует равновесие: НВ⁺ ↔ В + Н⁺. Возможность выявления участков поверхности привитого силикагеля с различной кислотностью обусловлена тем, что бетаиновая форма поглощает свет в видимой области, а поглощение катиона наблюдается при длинах волн, меньших 400 нм [4].

Выбранные для исследования бетаиновые индикаторы II и V ранее использовались для зондирования поверхности мицелл додецилсульфата натрия (ДСН) [5; 6]. В мицеллярных растворах наблюдался батохромный сдвиг максимума полос поглощения по сравнению с водными растворами, свидетельствующий об уменьшении полярности микроокружения бетаинов, локализованных на мицеллярной поверхности (табл. 1).

Таблица 1

Значения λ_{max} бетаиновых индикаторов в воде и мицеллах ДСН

Бетаин	λ _{max} окрашенной формы, нм	
	в воде I = 0,05 моль/л	в мицеллах ДСН I = 0,05 моль/л
II	453	497 с _{ДСН} =0,01 моль/л
V	463	495 с _{ДСН} =0,02 моль/л

Сдвиг длинноволновой полосы поглощения бетаина II Димрот и Райхардт предложили использовать для оценки эмпирического параметра полярности растворителей. Параметр полярности растворителя E_T(ккал/моль) и максимум полосы поглощения (λ_{max}, нм) формы В бетаина связаны выражением:

$$E_T = 28591 / \lambda_{max} \tag{1}$$

Нормализованный параметр растворителя E_T^N [2; 7] не привязан к конкретной системе единиц измерения и рассчитывается по формуле:

$$E_T^N = E_{Tр-ль} - E_{Tтмс} / E_{Tвода} - E_{Tтмс} = E_T - 30,7 / 32,4, \tag{2}$$

где E_{Tр-ль} – значение E_T(30) в исследуемой среде;

E_{Tвода} – значение E_T(30) в воде как стандарте полярной среды, для которой принято E_T^N = 1;

E_{Tтмс} – значение E_T(30) в тетраметилсилане (ТМС, (СН₃)₄Si) как стандарте неполярной среды, для которой принято E_T^N = 0.

Полученные данные позволяют рассчитать значения нормализованного параметра полярности растворителя E_T^N, связанного с параметром E_T по корреляционным уравнениям.

Для красителя E_{T13}:

$$E_T = 3,049 + 0,981 E_{T30} \tag{3}$$

для E_{Tсоо}·:

$$E_T = 3,335 + 0,932 E_{T30} \quad (4)$$

Выделение не решенных ранее частей общей проблемы. В связи с проблемой избирательного связывания индикатора и различной глубины погружения в мицеллу или сорбент представляется важным изучить их спектры поглощения, для которых вследствие их строения характерна сильная зависимость спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах от природы среды.

Цель статьи. Главной целью данной работы является оценка полярности микроокружения молекулярного зонда для понимания процессов, происходящих при контакте стационарной фазы (С18) с подвижной фазой (модифицированным спиртом раствором ПАВ) в условиях МЖХ.

Изложение основного материала. Объектом исследования были суспензии, образующиеся в результате адсорбции мономеров ПАВ на наименее полярной неподвижной фазе С18. Адсорбция обусловлена взаимодействием гидрофобных углеводородных радикалов ПАВ с привитыми алкильными радикалами сорбента. Адсорбированные частицы ПАВ покрывают практически все октадецильные группы и поверхность неподвижной фазы С18 представляет собой слой адсорбированного ПАВ. Ионные (полярные) головки ПАВ сориентированы в сторону жидкой фазы, делая поверхность неподвижной фазы более гидрофильной по сравнению с исходным привитым сорбентом. Однако, при использовании пентанола в качестве органического модификатора, количество ДСН, адсорбированного на поверхности, снижается [9].

В работе использовали додецилсульфат натрия фирмы Applichem (Германия) с содержанием основного вещества не менее 97 %, дополнительно очищенный перекристаллизацией с изопропанолом и высушенный при температуре 80 °С, и силикагель с привитыми октадецильными группами Silasorb SPH C₁₈ (LC), 7,5 μm [10]. Как модификатор использовался н-пентанол (1-РtОН, РЕАХИМ, ч.), дополнительно очищенный перегонкой при $t_{кип} = 137,5$ °С [11]. Для создания щелочной реакции среды использовали защищенный от СО₂ раствор NaOH, концентрацию которого устанавливали по навескам адипиновой кислоты [12]. Исходный раствор натрия хлорида готовили взвешиванием реактива NaCl квалификации "ч.д.а.". Бетаиновые красители II, V, VIII и XI (табл. 2) были предоставлены проф. К. Райхардтом.

Таблица 2

Название и строение бетаиновых красителей

	Краситель	R ¹	R ²	R ³
II	2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолят; E _{T30}	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
V	4-[4-(4-карбоксилатофенил)-2,6-дифенил-пиридиний-1-ил]-2,6-дифенилфенолят натрия	CO ₂ Na ⁺	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
VIII	2,6-циклонанометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолят	H	C ₆ H ₅	(-CH ₂) ₉
XI	2,6-дипиридил-4-(2,6-дипиридил-4-фенил-1-пиридиний) фенолят; E _{T13}	H	3-пиридил	3-пиридил

Исходные растворы бетаиновых красителей готовили непосредственно в исходном растворе ДСН до разбавления его водой. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного. Рабочие концентрации красителей при измерении индикаторного отношения варьировали в пределах $(3-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л, рабочая концентрация ПАВ составляла 0,01 моль/л, а содержание спирта соответствовало 1 % по объёму, навеска С18 составляла 0,5 г. Значение рН = 12 создавали раствором NaOH ($c^0 = 0,0998$ моль/л). Ионную силу растворов поддерживали постоянной, I = 0,1 моль/л.

Исходные растворы были приготовлены по точным навескам реактива, взятых на аналитических весах с погрешностью ± 0,2 мг. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Для мерной посуды были определены поправки к номи-

нальной емкости, которые позволили измерять объемы растворов с погрешностью не более 0,2 %.

Особенностью поведения сольватохромных индикаторов является медленное установление равновесия в суспензиях, содержащих ДСН [13]. Поэтому суспензии оставляли на один час, периодически перемешивая при термостатировании, и сравнивали при комнатной температуре.

Спектрофотометрические измерения проводились на приборе КФК-3. Спектры поглощения суспензий измеряли в интервале длин волн (λ) 400-650 нм методом гетерохроматической экстраполяции при максимальном приближении кювет к окошку детектора [14; 15]. Спектры измеряли против холостого раствора, содержащего все компоненты за исключением красителя. Длина поглощающего слоя 10,068 мм.

Бетаиновый индикатор (II) не растворяется в неполярных растворителях, тем более это относится к более гидрофильным индикаторам V и XI. Следовательно, индикаторы не могут связываться неполярной фазой привитых радикалов C18, поэтому наблюдаемые спектры следует отнести только к поверхности C18, модифицированной частицами ДСН и 1-пентанола.

Спектры поглощения бетаинов II, V и XI в исследуемых системах (1 – раствор ДСН и 1-РtОН; 2 – суспензии C18 в растворе, содержащем ДСН и 1-РtОН; 3 – суспензии C18 в растворе ДСН) представлены на рис. 2. Для бетаина VIII были определены очень низкие результаты поглощения (в видимой обл. нет максимума), поэтому построение графика было нецелесообразно.

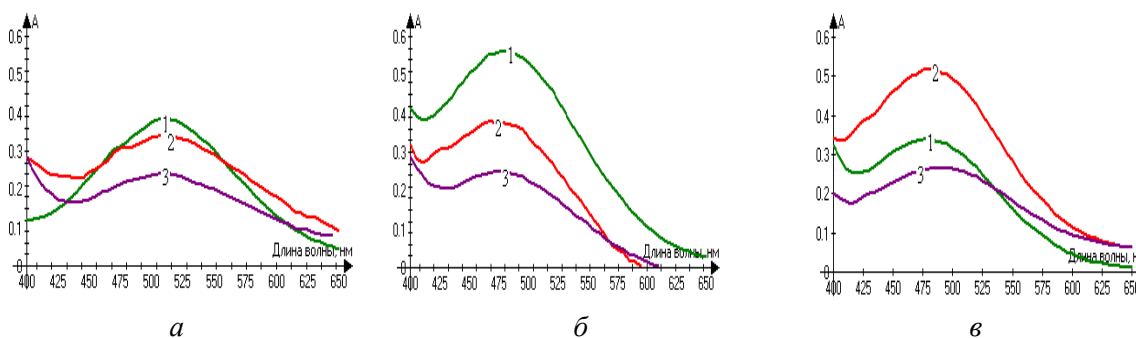


Рис. 2. Спектры поглощения: а – бетаина II; б – бетаина V; в – бетаина XI

Бетаиновый индикатор II практически полностью адсорбировался на поверхности частиц C18, модифицированной компонентами мицеллярного раствора, поскольку при длительном отстаивании суспензий прозрачный слой жидкой фазы оказывался неокрашенным, а частицы суспензии — окрашенными в розово-фиолетовый цвет. Низкая же интенсивность желтых окрасок индикаторов V, VIII и XI в суспензиях не позволяла наблюдать, полностью ли они сорбируются на частицах суспензии. Значения длины волны, соответствующие максимумам поглощения индикаторов Райхардта, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики спектров поглощения сольватохромных индикаторов и нормализованные параметры полярности

Краситель	II		V		XI	
	λ_{max} , нм	E_T^N	λ_{max} , нм	E_T^N	λ_{max} , нм	E_T^N
Мицеллы ДСН	497 [5]	0,842 [7]	495* [5]	-	-	-
Мицеллы ДСН, 1 % (v/v) 1-пентанола	512	0,776	486	0,890	481	0,824
Суспензия C18 в 0.01 моль/л ДСН	509	0,786	471	0,952	496	0,771
Суспензия C18 в 0.01 моль/л ДСН, 1 % (v/v) 1-пентанола	510	0,783	475	0,935	485	0,812

* концентрация ДСН 0,02 моль/л.

Максимум поглощения бетаина II заметно смещается в длинноволновую область при переходе от мицеллярных растворов ДСН к растворам ДСН, содержащим добавки 1-пентанола, и почти в такой же степени — при переходе к суспензиям С18 в мицеллярном растворе ДСН. Добавка 1-пентанола в мицеллярный раствор ДСН сопровождается большим батохромным сдвигом, чем при добавлении 1-пентанола в суспензию С18 в мицеллярном растворе. В этом случае можно говорить о некоторой обезвоженности поверхности, небольшой гидрофобизации, по сравнению с «чистыми» мицеллами ПАВ.

Результаты зондирования микроагрегатов ДСН и модифицированной поверхности С18 с более гидрофильными индикаторами XI и V более противоречивы. Так уже для гибридных мицелл ДСН (содержащих 1-пентанол) сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область по сравнению с «чистыми» мицеллами ДСН не соответствует представлениям об уменьшении полярности мицеллярной поверхности при введении 1-пентанола [16].

Исследуя свойства поверхности С18, модифицированной мицеллярным раствором ДСН с 1-пентанолом, при температуре 40 °С, т.е. в условиях МЖХ, мы воспользовались визуальным методом оценки полярности среды [3].

Сорбент С18 предварительно модифицировали раствором, содержащим 0,01 моль/л ДСН и 1 % (v/v) 1-пентанола, в течение 45 мин. После отстаивания суспензии осадок отделяли декантацией и прибавляли к нему 5 мл раствора бетаина II, содержащего 0,01 моль/л ДСН при рН 12. При этом раствор обесцвечивался, а сорбент С18 окрашивался в насыщенно фиолетовый цвет. Окраску суспензии визуальным способом сравнивали с окраской суспензии, приготовленной таким же способом при температуре 25 °С. При поддержании соответствующей температуры вид системы не менялся по прошествии 1 ч.

Выводы и предложения. Таким образом, для зондирования модифицированной поверхности С18 стандартный индикатор Райхардта подходит лучше, чем более гидрофильные индикаторы VIII, XI и V. При комнатной температуре поверхность С18, модифицированная мицеллярным раствором ДСН, является менее полярной средой, чем поверхность мицелл ДСН в водном растворе, и близка по полярности к поверхности мицелл ДСН, содержащих 1-пентанол как ко-ПАВ. Применение сольватохромного индикатора бетаина II позволило четко зарегистрировать различия в полярности поверхности октадецилсиликагеля, модифицированного компонентами мицеллярного раствора в зависимости от температуры. В условиях МЖХ модифицированный привитой слой С18 становится менее полярным, по сравнению с аналогичным при комнатной температуре, что соответствует представлениям о «плавлении» привитого слоя, вследствие чего он становится более похожим на неполярную жидкость.

Список использованных источников

1. Reichardt C. Solute/solvent interactions and their empirical determination by means of solvatochromic dyes / C. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Niem, G. Schäfer, M. Wilk // Pure & Appl. Chem. – 1993. – Vol. 65, № 12. – P. 2593-2601.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии : [пер. с англ.] / К. Райхардт. – М. : Мир, 1991. – 763 с.
3. Водолазкая Н. А. Протолитические равновесия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Наталья Александровна Водолазкая. – Х., 2001. – 260 с.
4. Reichardt C. Solvent polarity – what is it and how can we measure it? / C. Reichardt // Вестник Харьк. ун-та. – 1999. – № 437. – Вып. 3 (26). – С. 9-16.
5. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : Издательство Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.

6. *Исаенко Ю. В.* Кислотность, сольватация и сольватохромия в микроэмульсиях: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Юлия Валерьевна Исаенко. – Х., 2004. – 277 с.
7. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Бетаины Райхардта как комбинированные сольватохромные и кислотно-основные индикаторы в микроэмульсиях / Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, вып. 11. – С. 1871-1877.
8. *Куликов А. Ю.* Мицеллярная жидкостная хроматография в фармацевтическом анализе и других областях анализа (обзор) / А. Ю. Куликов, Л. П. Логинова, Л. В. Самохина // Фармаком. – 2004. – № 1. – С. 22-52.
9. *Armarego W. L. F.* Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, D. D. Perrin. – Great Britain, Oxford : Butterworth-Heinemann, 2000. – 529 p.
10. *Справочник химика* / [под ред. Б. П. Никольского]. – 3-е изд. – Л. : Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
11. *Кольтгоф И. М.* Количественный анализ : [пер. с англ.] / И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел. – М. : ГОНТИ, 1938. – 712 с.
12. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Кислотность в ультрамикрорегетерогенных системах: влияние неионных добавок на кислотно-основные равновесия красителей, связанных мицеллами ионогенных поверхностно-активных веществ / Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Пличко, А. С. Шумахер // Вестник Харьк. ун-та. – 1996. – Т. 15, № 11. – С. 105-120.
13. *Брыкина Г. Д.* Твердофазная спектрофотометрия / Г. Д. Брыкина, Д. Ю. Марченко, О. А. Шпигун // ЖАХ. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484-491.
14. *Крушинська О. А.* Адсорбційно закріплені на кремнеземах хелати Купруму та Феруму – твердофазні редокс-реагенти для визначення органічних відновників : автореф. дис. ... канд. хім. наук : спец. 02.00.02 “Аналітична хімія” / О. А. Крушинська. – К., 2005.
15. *Loginova L. P.* Modification of the properties of NaDS micellar solutions by adding electrolytes and non-electrolytes: investigations with decyl eosin as a pK_a -probe / L.P. Loginova, L.V. Samokhina, N.O. Mchedlov-Petrossyan, V.I. Alekseeva, L.P. Savvina // Colloids and Surfaces A. – 2001. – Vol. 193. – P. 207-219.