

УДК 535.37:546.663:543

С.В. Бельтюкова, д-р хим. наук, проф., Одес. нац. акад. пищевых технологий,
О.И. Теслюк, канд. хим. наук, Физ.-хим. ин-т им. А.В. Богатского НАН Украины,
Е.О. Ливенцова, химик, Одес. нац. акад. пищевых технологий

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТЬ (III) В КОМПЛЕКСЕ С ТРИОКТИЛФОСФИНОКСИДОМ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

С.В. Бельтюкова, О.И. Теслюк, Е.О. Ливенцова. **Гасіння люмінесценції іона Ть(III) в комплексі з триоктилфосфіноксидом сорбіновою кислотою.** Вивчено процес гасіння люмінесценції іона Ть (III) в комплексі з триоктилфосфіноксидом (ТОФО) у мицелярному середовищі Тритону X-100 у присутності сорбінової кислоти. Отриманий ефект гасіння люмінесценції використано для визначення сорбінової кислоти у соках та безалкогольних напоях.

С.В. Бельтюкова, О.И. Теслюк, Е.О. Ливенцова. **Тушение люминесценции иона Ть(III) в комплексе с триоктилфосфиноксидом сорбиновой кислотой.** Изучен процесс тушения люминесценции иона тербия в комплексном соединении с триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в мицелярной среде Тритона X-100 в присутствии сорбиновой кислоты. Полученный эффект тушения люминесценции использован для определения сорбиновой кислоты в соках и безалкогольных напитках.

S.V. Belyukova, O.I. Teslyuk, E.O. Liventsova. **The quenching of luminescence of Tb(III) ion in complex with trioctylphosphine oxide with sorbic acid.** The process of quenching of luminescence of Tb(III) ion in complex with trioctylphosphine oxide (TOPO) in micellar Triton X-100 medium in the presence of sorbic acid is studied. The obtained effect of quenching of luminescence has been used for determination of sorbic acid in juices and nonalcoholic beverages.

Сенсибилизированная люминесценция лантанидов в разнолигандных комплексах с органическими лигандами, обусловленная внутримолекулярным переносом энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида, находит широкое применение как при определении лантанидов [1], так и самих лигандов [2]. В последнем случае используют как увеличение интенсивности люминесценции $I_{\text{люм}}$ лантанидов, так и ее тушение в присутствии второго лиганда.

Известно, что ион Ть(III) в присутствии триоктилфосфиноксида (ТОФО) образует разнолигандные комплексные соединения, в которых ТОФО выступает в качестве второго лиганда, вызывающего значительную сенсибилизацию люминесценции лантанида [3, 4]. Реакции часто проходят в мицелярной среде. Установлено, что в присутствии сорбиновой кислоты (СК) наблюдается тушение люминесценции иона Ть(III) в комплексном соединении с ТОФО в среде неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Тритон X-100. Это явление использовано для разработки методики определения СК, которая применяется в пищевой и фармацевтической промышленности в качестве консерванта. В связи с этим представляется целесообразным изучить спектроскопические характеристики комплексов, механизм передачи энергии возбуждения в комплексном соединении Ть – ТОФО - Тритон X-100 и установить возможность применения данного комплекса в качестве флуоресцентного маркера для определения сорбиновой кислоты.

Хлорид тербия готовили растворением высокочистого оксида (99,988 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию Ть(III) определяли комплексометрическим титрованием. Раствор СК и ТОФО готовили растворением точных навесок веществ в спирте этиловом (96 %). Точную навеску

Тритона X-100 растворяли в бидистиллированной воде. Значение pH растворов устанавливали с помощью 40 %-го водного раствора уротропина.

Спектры люминесценции, а также кривые затухания люминесценции иона Tb(III) регистрировали в области 530...630 нм, спектры возбуждения — в области 220...360 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse "Varian" (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа). Интенсивность люминесценции комплекса регистрировали при длине волны $\lambda=545$ нм. Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при температуре 77 К. Спектры поглощения растворов реагентов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC "Shimadzu" (Япония). pH растворов измеряли с помощью иономера ЭВ-74.

Установлено, что в водной среде ион Tb(III) с ТОФО образует соединение, обладающее невысокой интенсивностью люминесценции. В присутствии Тритона X-100 аналитический сигнал усиливается в 137 раз (рис. 1). Комплексообразование иона тербия с ТОФО наблюдается в широком интервале значений pH (3...9) с максимумом люминесценции при pH 6,7...7,0. Максимальная люминесценция наблюдается при соотношении концентраций Tb(III):ТОФО=1:3 в 1 %-м растворе Тритона X-100. Наибольшей интенсивностью в спектре люминесценции обладает полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ с максимумом люминесценции при 545 нм.



Рис. 1. Относительная интенсивность люминесценции иона Tb(III) с ТОФО в отсутствие (а) и в присутствии (б) Тритона X-100 ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{ТОФО} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Спектры возбуждения люминесценции органических лигандов и их соединений с ионом Tb(III) представлены на рис. 2. В спектре возбуждения люминесценции соединения Tb(III) с ТОФО имеются две полосы с максимумами при 233 и 297 нм, которые перекрываются с полосами возбуждения Тритона X-100 (240 и 297 нм). При этом в комплексе в мицеллярном растворе появляется широкая полоса в области 230...340 нм с максимумами при 240, 260 и 286 нм, которые

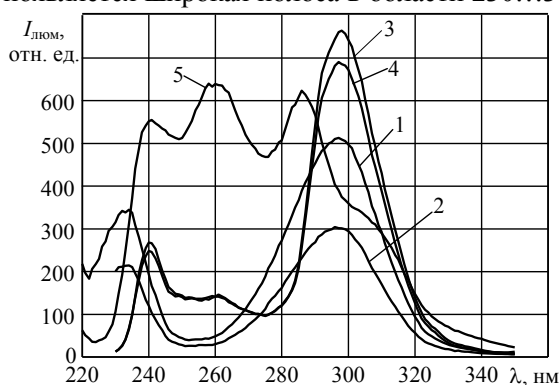


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ТОФО (1), Tb(III) - ТОФО (2), Тритон X-100 (3), Tb(III) - Тритон X-100 (4), Tb(III) - ТОФО - Тритон X-100 (5); ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{изл} = 545$ нм)

могут быть отнесены к $\pi^* \leftarrow n$ переходам в молекулах лигандов. Следует отметить значительное возрастание интенсивности полос с $\lambda=240$ и 260 нм (последняя в спектре возбуждения Тритона X-100 невелика). Широкая полоса возбуждения при $\lambda=297$ нм сдвигается в область более коротких длин волн ($\lambda=286$ нм) и появляется плечо с $\lambda=310$ нм. Взаимное перекрывание полос спектров возбуждения соединений Tb-ТОФО и тербия (III) в мицеллярном растворе Тритона X-100 обуславливает значительное увеличение эффективности внутримолекулярного переноса энергии и вследствие этого интенсивности люминесценции комплекса. Кроме того, в микрогетерогенных мицеллярных средах

происходит сольubilизация комплекса Tb(III) в мицеллах ПАВ, которая сопровождается его концентрированием, увеличением константы устойчивости комплекса, вытеснением молекул воды из внутренней сферы комплекса и тем самым устранением влияния их тушащего действия. Это снижает безызлучательные потери энергии и ведет к увеличению интенсивности люминесценции лантанида [5, 6].

Величины энергий триплетных уровней E_T ТОФО и Тритона X-100,

рассчитанные из спектров фосфоресценции при температуре 77 К, составляют 21980 и 20750 см^{-1} , соответственно, что выше энергии резонансного уровня иона тербия (20500 см^{-1}). Это делает возможным перенос энергии возбуждения от молекул органических лигандов к иону лантанида. Следует отметить, что величина энергии триплетного уровня ТОФО значительно превышает величину энергии излучательного уровня иона Tb(III), вследствие чего возможна безызлучательная потеря энергии возбуждения, что подтверждается невысокой $I_{\text{люм}}$ соединения Tb(III) - ТОФО. В присутствии Тритон X-100 достигается значительное увеличение люминесцентного сигнала, что может быть связано с межмолекулярным переносом энергии возбуждения от ТОФО к неионному ПАВ и затем к иону лантанида. Схема процесса передачи энергии представлена на рис. 3.

Одной из основных характеристик люминесценции является ее длительность, которая определяется временем жизни возбужденного состояния τ . В связи с этим изучена кинетика затухания люминесценции иона Tb(III) в комплексе с ТОФО в мицеллярном растворе Тритон X-100 (табл. 1). Как видно, время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) в комплексе с ТОФО возрастает незначительно — в 1,6 раза. Интенсивность люминесценции комплекса также невелика. В мицеллярном растворе Тритона X-100 τ возрастает в 4,8 раза, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения в мицеллярном растворе и приводит к увеличению сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III). Таким образом, Тритон X-100 не только принимает участие в межмолекулярном переносе энергии возбуждения от ТОФО на ион лантанида, но и способствует уменьшению безызлучательной дезактивации энергии возбуждения вследствие вытеснения молекул воды, что ведет к значительному увеличению интенсивности люминесценции комплекса Tb(III)-ТОФО в мицеллярном растворе.

Таблица 1

Время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) и его комплексных соединений ($\lambda=545$ нм, переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$)

Соединение	TbCl ₃ ·6H ₂ O	Tb - ТОФО	Tb - Тритон X-100	Tb – ТОФО - Тритон X-100
τ , мкс	420	700	247	2025

В присутствии различных концентраций СК наблюдается снижение $I_{\text{люм}}$ иона Tb(III) в комплексе с ТОФО и Тритона X-100 (рис. 4). Известно, что к тушению люминесценции может приводить множество процессов, в том числе реакции в возбужденном состоянии, перенос энергии, образование комплексов и тушение при столкновениях [7]. Можно предположить, что обнаруженный эффект тушения 4f-люминесценции иона Tb(III) в комплексе с ТОФО обусловлен процессами переноса энергии. В пользу такой гипотезы свидетельствуют следующие экспериментальные данные. В спектрах возбуждения люминесценции комплекса с увеличением содержания сорбиновой кислоты происходят характерные изменения (рис. 5). При

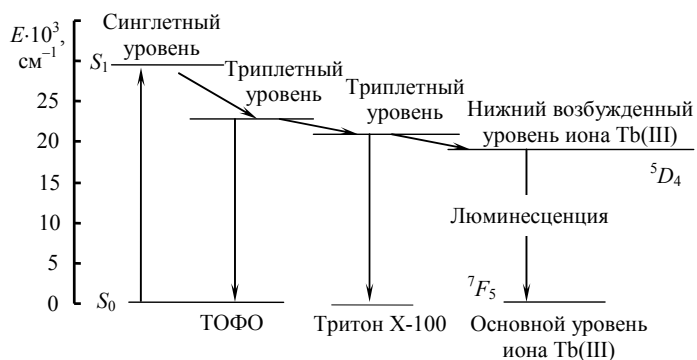


Рис. 3. Схема процесса передачи энергии в соединении Tb – ТОФО - Тритон X-100

увеличении содержания СК от 0,01 до 0,05 мг/мл спектры возбуждения уменьшаются по интенсивности, кроме того в спектре полностью исчезает полоса с $\lambda=240$ нм и наблюдается гипсохромный сдвиг полосы с $\lambda=260$ нм, соответствующей полосе спектра возбуждения комплекса Tb -ТОФО - Тритон X-100. При дальнейшем увеличении содержания СК в растворе до 0,07 мг/мл полностью исчезает полоса с $\lambda=260$ нм и остается одна полоса в спектре при $\lambda=285$ нм, соответствующая комплексу Tb - ТОФО. Следует отметить, что эта полоса смещается в более коротковолновую область на 10 нм ($\lambda=285$ нм), в то время как в отсутствие СК этот максимум составляет 295 нм (см. рисунок 2). Наблюдаемые изменения в спектрах свидетельствуют об изменении процесса передачи энергии в этом флуорофоре в присутствии СК.

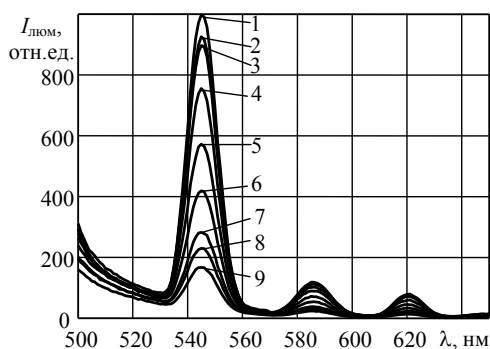


Рис. 4. Спектры люминесценции комплекса Tb-ТОФО-Тритон X-100 в присутствии различных концентраций СК: 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,05 (5); 0,07 (6); 1,0 (7); 1,2 (8); 1,5 (9) мг/мл ($\lambda_{возб.}=260$ нм)

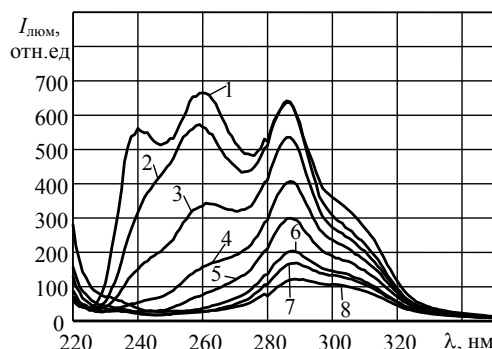


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции комплекса Tb – ТОФО - Тритон X-100 в присутствии различных концентраций СК: 0 (1); 0,01 (2); 0,03 (3); 0,05 (4); 0,07 (5); 1,0 (6); 1,2 (7); 1,5 (8) мг/мл, ($\lambda_{изл.}=545$ нм)

С увеличением концентрации СК время жизни возбужденного состояния 5D_4 иона Tb(III) также уменьшается (табл. 2). Так, при добавлении 0,15 мг/мл СК τ уменьшается в 2,1 раза. Важной характеристикой динамического тушения является одинаковое уменьшение как интенсивности, так и времени затухания люминесценции [8], что наблюдается в рассматриваемой системе. Поэтому на основании существующих представлений о типах тушения люминесценции можно предположить, что в данном случае имеет место динамический механизм, при котором тушитель — СК не взаимодействует с излучающим ионом, а триплетные уровни этого лиганда участвует в безызлучательной потере энергии возбуждения и уменьшении сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III).

Таблица 2

Время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) в соединении с триоктилфосфиноксидом и Тритоном X-100 в присутствии сорбиновой кислоты

$C_{СК}$, мг/мл	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07	0,1	0,15
τ , мкс	2025	1922	1668	1412	1174	983	976	962

С другой стороны, величина энергии триплетного уровня СК составляет 21505 см^{-1} , что ниже E_T ТОФО (21980 см^{-1}), поэтому возможна передача энергии возбуждения от нейтрального лиганда на триплетный уровень СК. Сорбиновая кислота способна к фотохимическим превращениям [7] и, очевидно, полученная от ТОФО энергия возбуждения расходуется на эти превращения. В результате наблюдается тушение люминесценции.

Подтверждением динамического механизма тушения люминесценции может служить тот факт, что СК не образует комплексы с ионами лантанидов. Изучены спектры поглощения иона неодима в системе Nd(III) - ТОФО - Тритон X-100 в области сверхчувствительного перехода

${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2, 5/2}$ (575,2 нм) в присутствии и в отсутствие сорбиновой кислоты. При этом не обнаружено изменений этой полосы ни по максимуму поглощения, ни по интенсивности в максимуме поглощения, ни по интегральной интенсивности. Этот факт и является подтверждением отсутствия комплексообразования между ионом Nd(III) и СК.

Зависимость I_0/I от концентрации СК описывается уравнением Штерна-Фольмера

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{\text{дин}}[Q], \quad (1)$$

где I_0 и I — интенсивность люминесценции пробы в отсутствие и присутствии тушителя, соответственно;

$K_{\text{дин}}$ — константа динамического тушения;

$[Q]$ — концентрация тушителя.

Значение константы динамического тушения, рассчитанное из уравнения (1), составило $1,38 \text{ M}^{-1}$.

Наблюдаемый эффект тушения люминесценции иона Tb(III) в комплексе с ТОФО в мицеллярном растворе Тритона X-100 в присутствии сорбиновой кислоты использован при разработке методики определения последней в соках и напитках на их основе.

Определение сорбиновой кислоты проводили методом ограничивающих растворов [9] в интервале концентраций 0,01...0,5 мг/мл. При этом из серии образцов сравнения выбирают два раствора с концентрациями C_1 и C_2 , между интенсивностью люминесценции которых находится интенсивность люминесценции анализируемого раствора. Для двух выбранных образцов сравнения и анализируемого раствора регистрируют значения интенсивности люминесценции в одинаковых условиях.

В три мерные пробирки помещали: в пробирку № 1 анализируемый раствор, в пробирки № 2 и № 3 растворы сравнения с меньшей и большей концентрацией СК, соответственно. Затем во все три пробирки добавляли по 0,1 мл раствора хлорида тербия (0,01 М), 0,3 мл этанольного раствора ТОФО (0,01 М), 0,4 мл 1 %-го водного раствора Тритона X-100 и 0,2 мл 40 %-го водного раствора уротропина. Объем раствора в каждой пробирке доводили дистиллированной водой до 10 мл и перемешивали. Измеряли интенсивность люминесценции растворов при $\lambda=545 \text{ нм}$.

Содержание СК в анализируемом образце рассчитывали по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1},$$

где C_x — концентрация сорбиновой кислоты в анализируемом напитке, мг/мл;

I_x — интенсивность люминесценции анализируемого раствора;

C_1, I_1 — концентрация сорбиновой кислоты в первом стандартном растворе и его интенсивность люминесценции;

C_2, I_2 — концентрация сорбиновой кислоты во втором стандартном растворе и его интенсивность люминесценции.

Разработанным методом проанализированы сок яблочный (ТМ “Биола”), персиковый нектар (ТМ “Rich”), напиток “Ice tea” (ТМ “Семерка”). Содержание сорбиновой кислоты в этих объектах было найдено 0,02; 0,06 и 0,2 мг/мл, соответственно. Правильность анализа проверена методом “введено-найденно”. Точность и достоверность определения проверена методом статистической обработки результатов анализа. При $n=5$ и $P=0,95$ величина относительного стандартного отклонения составляет 3,0...7,0 %.

Изучен механизм передачи энергии возбуждения и определено время жизни возбужденного состояния 5D_4 иона Tb(III) в комплексном соединении с триоктилфосфиноксидом в мицеллярном растворе неионного поверхностно-активного вещества — Тритона X-100 в присутствии и в отсутствие сорбиновой кислоты. Установлен динамический механизм тушения люминесценции иона Tb(III). Разработана методика

определения сорбиновой кислоты в соках и напитках на их основе с использованием изученного эффекта тушения люминесценции иона Tb(III).

Литература

1. Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. — К.: Наук. думка, 1989. — 255 с.
2. Егорова, А.В. Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в биоанализе / А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец. — Одесса: Астропринт, 2008. — 198 с.
3. Теслюк, О.І. Кількісне визначення піроксикаму та мелоксикаму люмінесцентним методом / О.І. Теслюк, А.В. Єгорова, С.В. Бельтюкова // Фарм. журн. — 2004. — № 4. — С. 65 — 70.
4. Egorova, A.V. Sensitization of Europium Luminescence in Complexes with Thiaprophenic Acid / A.V. Egorova, S.V. Beltyukova // J. Fluorescence. — 1999. — Vol. 9, № 3. — P. 245 — 249.
5. Штыков, С.Н. Синергические эффекты в системе европий (III) — теноилтрифторацетон-1,10 фенантролин в мицеллах блоксополимеров неионных поверхностно-активных веществ и их аналитическое применение / С.Н. Штыков, Г.Д. Смирнова, Ю.В. Молчанова // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 10. — С. 1052 — 1057.
6. Штыков, С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С.Н. Штыков // Журн. аналит. химии. — 2002. — Т. 57, № 10. — С. 1018 — 1028.
7. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович. — М.: Мир, 1986. — 496 с.
8. Барлтроп, Дж. Возбужденные состояния в органической химии. пер. с англ. / Дж. Барлтроп, Дж. Койл. — М.: Мир, 1978. — 446 с.
9. Основы аналитической химии: учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. — М.: Высш. шк., 2001. — 463 с.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Физ.-хим. ин-та им. А.В. Богатского НАН Украины Ефрюшина Н.П.