

3. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии / С. М. Решетников. – Л. : Химия, 1986. – 144 с.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 386 с.
5. Королев А. А. Механизм действия экологически безопасного ингибитора ФЕС при защите стали / А. А. Королев, О. И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 23-29.
6. Розенфельд И. Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И. Л. Розенфельд, В. П. Парсианцева. – М. : Наука, 1985. – 278 с.
7. Вплив технологічних факторів на корозійну тривкість сталей в харчових виробництвах / Ю. Квашук, О. Сиза, О. Савченко, В. Челябієва // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск № 9. – Т.1. – С. 226-231.

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. хім. 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 силікагелю 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:** октадецилсілікагель C18, додецилсульфат натрію, бетаїнові індикатори Райхардта, міцелярна 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 u 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 проблеми.** 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 реакцион-

ной 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  $pK_a^a$ -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 которых 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].

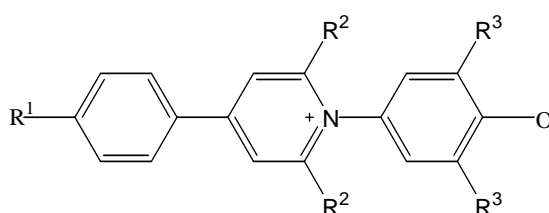


Рис. 1. Графическое изображение общей формулы сольватохромных «индикаторов Райхардта»

Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные формы производных 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний) феноксида (В) в бесцветные катионы  $HV^+$ . «Кажущееся» значение  $pK_a^a$  характеризует равновесие:  $HV^+ \leftrightarrow V + H^+$ . 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  $\lambda_{max}$  бетаиновых индикаторов в воде и мицеллах ДСН

Бетаин	$\lambda_{max}$ окрашенной формы, нм	
	в воде $I = 0,05$ моль/л	в мицеллах ДСН $I = 0,05$ моль/л
II	453	497 $c_{ДСН}=0,01$ моль/л
V	463	495 $c_{ДСН}=0,02$ 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 ( $\lambda_{max}$ , 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:

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

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

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

$E_{T_{\text{тмс}}}$  – значение  $E_T(30)$  в тетраметилсилане (ТМС,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) 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  $E_{T13}$ :

$$E_T = 3,049 + 0,981 E_{T30} \quad (3)$$

для  $E_{T_{\text{COO}}}$ :

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

**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 C<sub>18</sub> (LC), 7,5 μm [10]. Как модификатор использовался н-пентанол (1-РtОН, РЕАХИМ, ч.), дополнительно очищенный перегонкой при  $t_{\text{кип}} = 137,5$  °С [11]. Для создания щелочной реакции среды использовали защищенный от CO<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
II	2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолят; $E_{T30}$	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
V	4-[4-(4-карбоксилатофенил)-2,6-дифенил-пиридиний-1-ил]-2,6-дифенилфенолят натрия	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII	2,6-циклонанометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолят	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(-CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>
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  $\pm 0,2$  мг. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Для мерной посуды были определены поправки к номинальной 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 ( $\lambda$ ) 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 С18, поэтому наблюдаемые спектры следует отнести только к поверхности С18, модифицированной частицами ДСН и 1-пентанола.

Спектры поглощения бетаинов II, V и XI в исследуемых системах (1 – раствор ДСН и 1-РтОН; 2 – суспензии С18 в растворе, содержащем ДСН и 1-РтОН; 3 – суспензии С18 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.

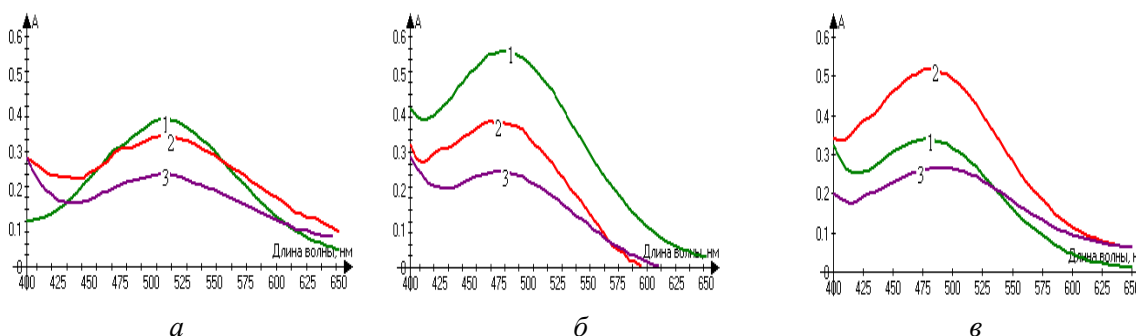


Рис. 2. Спектры поглощения: а – бетаина II; б – бетаина V; в – бетаина XI

Бетаиновый индикатор II практически полностью адсорбировался на поверхности частиц С18, 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.

*Характеристики спектров поглощения сольватохромных индикаторов  
и нормализованные параметры полярности*

Краситель	II		V		XI	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_T^N$	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_T^N$	$\lambda_{\max}$ , 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 С18 в 0,01 моль/л ДСН	509	0,786	471	0,952	496	0,771
Суспензия С18 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<sub>a</sub>-probe / L.P. Loginova, L.V. Samokhina, N.O. Mchedlov-Petrosyan, V.I. Alekseeva, L.P. Savvina // Colloids and Surfaces A. – 2001. – Vol. 193. – P. 207-219.