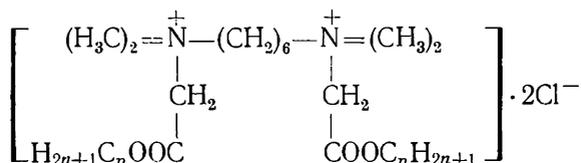


ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ

Г. Н. Пшинко, А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова

В литературе имеется значительное количество работ о применении поверхностно-активных веществ (ПАВ) в аналитической химии, в частности об эффективном влиянии ПАВ на интенсивность флуоресценции органических красителей и комплексных соединений. Это связано с тем, что ПАВ значительно улучшают флуоресцентные характеристики исследуемых соединений. Однако сведения, позволяющие выбрать, какие именно ПАВ следует применять в каждом конкретном случае, отсутствуют. Цель настоящей работы — исследовать особенности влияния различных ПАВ в зависимости от их природы, длины углеводородного радикала и агрегатного состояния в растворе на соединения различного химического характера.

Использовали флуоресцирующие красители сафранин Т (СфТ) — краситель катионного типа, эозин (ЭО) — краситель анионного типа, а также в качестве примера флуоресцирующих комплексных соединений — отрицательно заряженное комплексное соединение Ga (III) с люмогаллионом ИРЕА (ЛГ) [1]. Были изучены некоторые анионные ПАВ (АПАВ) — додецилсульфат натрия (ДДС — $C_{12}H_{25}OSO_3Na$); катионные (КПАВ) — цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), этоний (ЭТ) и целый ряд других бисчетвертичных аммониевых солей (б. ч. а. с.) общей формулы



с различной длиной углеводородного радикала, где $n=7, 8, 9, 10, 12$; неионогенные ПАВ (НПАВ) — диэтаноламид (ДЭА — $RCON(C_2H_4OH)_2$, где $R=C_nH_{2n+1}$, $n=10-13$) и полиоксиэтилированные эфиры высших спиртов общей формулы $R-O-(C_2H_4O)_nH$; ОС-20, синтанол, тритон — X-100 (Тр X-100), *n*-додецилгидроксиэтанол (ДДГЭ). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-5 и «Specord UV-VIS», интенсивность и спектры флуоресценции — на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Свечение растворов возбуждали ртутно-кварцевой лампой СВД-120А с интерференционным светофильтром при $\lambda=546$ нм. Значения рН растворов создавали с помощью разбавленных растворов H_2SO_4 и КОН и контролировали на приборе рН-262. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) измеряли методом поверхностного натяжения (наибольшего давления пузырьков) [2].

Было изучено влияние природы ПАВ на оптические характеристики органических красителей. Для этого исследована зависимость интенсивности флуоресценции красителей СфТ и ЭО от концентрации ПАВ в растворе (рис. 1, а, б). Предварительно было установлено состояние ПАВ в водных растворах путем измерения ККМ для всех изученных ПАВ методом поверхностного натяжения. ККМ НПАВ, измеренные в водных растворах и в присутствии красителей, практически не меняются и составляют в среднем 0,05—0,09 %. НПАВ значительно повышают интенсивность флуоресценции СфТ и ЭО, причем максимальное свечение красителей наблюдается в мицеллярных растворах ПАВ. Характер влияния АПАВ и КПАВ отличается от НПАВ; АПАВ (ДДС) в мицеллярных растворах значительно повышают интенсивность флуоресценции СфТ, хотя вначале свечение понижается в результате образования малорастворимых ассоциатов [3]. В то же время в растворах

АПАВ усиления свечения кислотного красителя ЭО практически не наблюдается. При использовании мицеллярных растворов КПАВ установлена обратная зависимость. КПАВ значительно повышают интенсивность флуоресценции ЭО и не влияют на оптические характеристики основного красителя СфТ. Таким образом, все растворы НПАВ, не несущие на себе заряда, практически одинаково эффективны для красителей кислотного и основного характера, а катионные и анионные ПАВ оказывают значительное влияние на интенсивность флуоресцен-

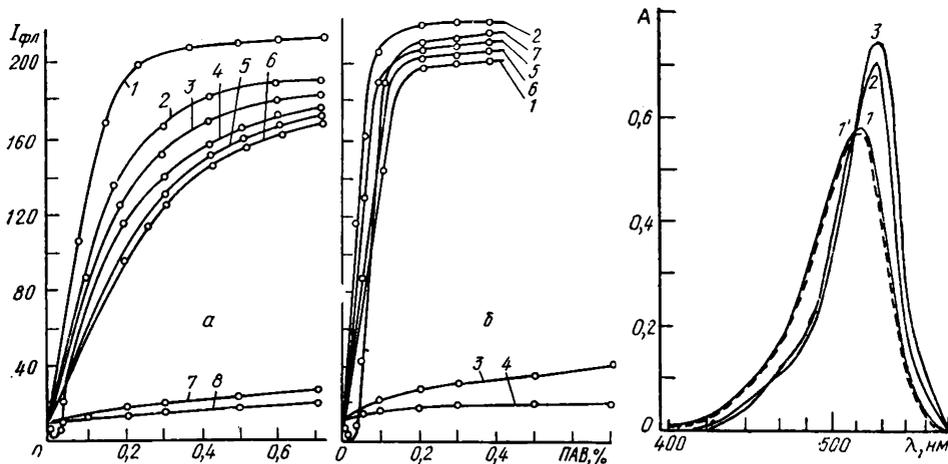


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции СфТ (а) и ЭО (б) от концентрации ПАВ: 1 — ДЭА; 2 — ОС-20; 3 — ДДГЭ; 4 — ДДС; 5 — синтанол; 6 — Тр X-100; 7 — ЭТ; 8 — ЦПХ. $C_{\text{СфТ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М.

Рис. 2. Спектры поглощения СфТ в мицеллярных растворах ПАВ: 1' — водный раствор; 1 — ЭТ; 2 — ОС-20; 3 — ДДС. $C_{\text{СфТ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{ЭТ}} = 0,4\%$, $C_{\text{ОС-20}} = C_{\text{ДДС}} = 0,3\%$; $l = 1$ см.

ции только в случае противоположно заряженных красителей. Подтверждением этого вывода может служить то, что для комплексного соединения Ga—ЛГ, несущего на себе отрицательный заряд, интенсивность флуоресценции комплекса значительно повышается в случае применения всех изученных КПАВ и НПАВ. Ниже приведены квантовые выходы Q водного раствора СфТ и в присутствии мицеллярных растворов ПАВ ($C_{\text{СфТ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{\beta} = 546$ нм):

ПАВ	Водный раствор	ДЭА	ОС-20	Синтанол	ТрX-100	ДДГЭ	ДДС	ЦПХ	ЭТ
Q	0,017	0,30	0,10	0,17	0,15	0,19	0,18	0,03	0,04

Было изучено также влияние мицеллярных растворов ПАВ на спектры поглощения красителей. На рис. 2 показано влияние ПАВ на спектры поглощения СфТ. В мицеллярных растворах НПАВ и АПАВ в спектрах поглощения СфТ наблюдается гиперхромный эффект и небольшой bathochromный сдвиг (15—20 нм), а для ЭО — в мицеллярных растворах НПАВ и КПАВ соответственно. Растворы КПАВ не влияют на спектры поглощения СфТ, а АПАВ — на спектры поглощения ЭО. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения красителей в мицеллярных растворах ПАВ можно объяснить с точки зрения сольубилизирующей способности ПАВ, то есть изменением микроокружения молекул красителя подобно влиянию органических растворителей.

Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на флуоресцентные характеристики комплексного соединения Ga—ЛГ было изучено на ряде бисчетвертичных аммониевых солей. Поскольку катионные ПАВ улучшают флуоресцентные характеристики комплекса Ga—ЛГ, мы исследовали влияние длины углеводородного радикала б. ч. а. с. в оптимальных условиях рН-образования комплекса и концентрации ПАВ (рис. 3). Оптимальная интенсивность флуоресценции комплекса

Ga—ЛГ наблюдается в мицеллярных растворах ПАВ с длиной углеводородного радикала $C_{12}H_{25}$ при концентрации 0,1 %, а для ПАВ с радикалом $-C_8H_{17}$ — при концентрации приблизительно на порядок больше. ПАВ с радикалом C_7H_{15} нельзя было использовать для этой цели вследствие образования мутных растворов. Оптимальная концентрация ПАВ в растворе для достижения максимального свечения комплекса увеличивается с уменьшением длины углеводородного радикала от $-C_{12}H_{25}$ до $-C_8H_{17}$, в таком же порядке изменяется и ККМ водных

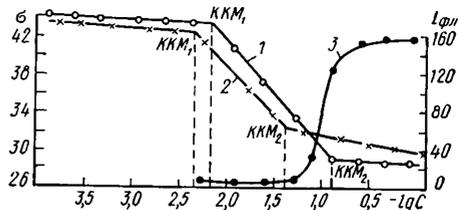
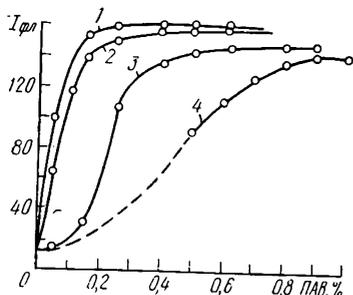


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексного соединения галлия с люмогаллином от концентрации б. ч. а. с. с различными углеводородными радикалами: 1 — $C_{12}H_{25}$; 2 — $C_{10}H_{21}$; 3 — C_9H_{19} ; 4 — C_8H_{17} . $C_{Ga} = 8 \cdot 10^{-6}$, $Sl_{G} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; рН 2,5.

Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации этония (1) и додеция (2), а также интенсивности флуоресценции эозина (3) от концентрации этония. $C_{ЭО} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{ф.л} = 560$ нм.

растворов, использованных ПАВ (для радикала $-C_{12}H_{25}$ ККМ составляет 0,04 %, а для C_8H_{17} — 0,44 %). ККМ ПАВ в присутствии растворов комплекса Ga—ЛГ в этих условиях будет понижаться. Так, ККМ для ПАВ с радикалом $-C_{12}H_{25}$ составляет 0,0073 %, а $-C_9H_{19}$ — 0,105 %.

При измерении ККМ водных растворов некоторых б. ч. а. с. отмечено, что для этония и додеция (б. ч. а. с. с радикалом $-C_{12}H_{25}$) наблюдаются два четко выраженных перегиба, которые, вероятно, отвечают двум ККМ (рис. 4). При рассмотрении кривой зависимости поверхностного натяжения (σ) от концентрации ПАВ ($-\lg C$) видно, что с повышением концентрации ПАВ вначале наблюдается прямолинейный участок, который соответствует разбавленному раствору ПАВ, содержащему отдельные ионы ПАВ, далее образуется раствор, содержащий сферические мицеллы Гартли [4]. С дальнейшим увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение резко понижается и достигает своего минимального значения в точке, отвечающей образованию более компактных пластинчатых мицелл Мак-Бэна. Затем снова наблюдается прямолинейный участок, отвечающий более концентрированному раствору ПАВ, где σ уже не изменяется. Эти перегибы соответствуют двум значениям ККМ: образованию рыхлых сферических мицелл и образованию плотных пластинчатых мицелл. Для этония $ККМ_1 = 0,0076$ %, $ККМ_2 = 0,125$ %, для додеция $ККМ_1 = 0,0046$ %, $ККМ_2 = 0,04$ %. При сравнении значений $ККМ_1$ и $ККМ_2$ для додеция с данными рис. 3 (кривая 1) можно сделать вывод, что эффективное влияние ПАВ на интенсивность флуоресценции наблюдается в случае образования пластинчатых мицелл. По-видимому, только квазикристаллическая структура пластинчатых мицелл наиболее способна стабилизировать структуру молекулы комплекса. Это является одним из главных факторов повышения интенсивности флуоресценции. Для подтверждения вывода о решающей роли пластинчатых мицелл в повышении жесткости структуры молекул флуоресцирующих соединений на рис. 4 приведена зависимость интенсивности флуоресценции эозина от концентрации ПАВ ($-\lg C$). Видно, что в области концентраций ПАВ после $ККМ_2$ (область пластинчатых мицелл) наблюдается наибольшее свечение эозина.

На основании исследования можно научно обосновать эффективное использование ПАВ с учетом химической природы изученных соединений в флуоресцентном анализе. Так, мицеллярные растворы НПАВ можно применять для повышения интенсивности флуоресценции различных флуоресцирующих соединений независимо от их химической природы. При использовании анионных и катионных ПАВ подобный эффект наблюдается только в случае противоположно заряженных соединений. Оптимальная интенсивность флуоресценции достигается в мицеллярных растворах ПАВ с ККМ₂, в которых существуют компактные пластинчатые мицеллы, наиболее способные стабилизировать структуру молекулы флуоресцирующего соединения.

1. *Повышение чувствительности флуоресцентных реакций комплексообразования алюминия, галлия и индия с люмогаллионом ИРЕА с помощью катионного ПАВ* / А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова, Г. Н. Пшинко, В. П. Денисенко. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 200—204.
2. *Методы испытания водных растворов поверхностно-активных веществ.* — М.: НИИ техн.-эконом. исследований, 1965, ч. 1, с. 39—57.
3. *Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Пшинко Г. Н.* Флуоресцентный метод определения анионных ПАВ в воде. — Химия и технология воды, 1979, 1, № 1, с. 35—39.
4. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976.—512 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
11 октября 1982 г.

УДК 542.934+541.135

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ОКСИДОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ю. С. Саркисов, Д. И. Чемоданов, Н. Н. Круглицкий

Прочность структур твердения (ПСТ) на основе реакции гидратации оксидов *d*-элементов второй группы Периодической системы Д. И. Менделеева характеризуется невысокими по величине значениями [1—4]. Исключение составляет лишь оксид кадмия. В связи с этим в работе изучено влияние добавок электролитов на процессы структурообразования рассматриваемых систем. В ходе экспериментов было исследовано большое число добавок хлоридов металлов и солей аммония (таблица).

Наибольший интерес представляет система $ZnO-ZnCl_2-H_2O$. Вяжущие свойства в данной дисперсии изучали авторы [1, 5] и другие. При исследованиях оксид цинка затворяли растворами хлорида цинка различной концентрации. Было установлено, что формирующиеся структуры твердения отличаются незначительной прочностью. Нам представлялось, что ПСТ в указанной композиции можно существенно повысить подбором оптимального состава смеси, увеличением степени уплотнения исходной массы, варьированием условий структурообразования и введением в систему добавки хлорида цинка в твердом, а не в растворенном состоянии. При этом предполагалось, что гидролиз добавки в общем комплексе физико-химических процессов, протекающих в дисперсии, будет играть решающую роль. Для проверки этой гипотезы была изучена эффективность структурообразования в системах $ZnO-NaCl-H_2O$, $ZnO-ZnCl_2-H_2O$, $ZnO-AlCl_3-H_2O$, $ZnO-SnCl_4-H_2O$, в которых степень гидролиза с ростом степени окисления катиона добавки резко увеличивается. С повышением степени гидролиза электролита прочность структур твердения непрерывно возрастает.