

УДК 546.661:543.426

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЕВРОПИЯ(III), СОРБИРОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМЕ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ ГРУППАМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Т.И. Тихомирова, В.С. Смирнов\*, В.Ю. Быстров

(кафедра аналитической химии; e-mail: tikhomirova@analyt.chem.msu.ru)

**Исследовано образование разнолигандных комплексов европия (III) на поверхности химически модифицированного кремнезема с привитой группой иминодиуксусной кислоты и тетрациклином. Изученный комплекс предложен для люминесцентного определения тетрациклина в растворах.**

Комплексы европия(III) с некоторыми антибиотиками (АН) тетрациклинового ряда используют для люминесцентного определения этих препаратов в биологических жидкостях [1, 2]. Разнолигандные комплексы  $\text{Eu}-\text{АН}-\text{L}$ , где L – пероксид водорода, обладают более сильной люминесценцией по сравнению с двухкомпонентными, поэтому в некоторых случаях для определения антибиотиков используют комплексообразование в присутствии пероксида водорода [2].

Разнолигандные люминесцирующие комплексы европия могут образовываться не только в растворе, но и на поверхности кремнезема, химически модифицированного группами иминодиуксусной кислоты (ХМК-ИДА). Известен сорбционно-люминесцентный метод определения европия, заключающийся в сорбции европия на поверхности ХМК за счет образования комплекса с привитыми группами сорбента – иминодиуксусной кислоты и в последующей обработке сорбента, содержащего европий, раствором второго лиганда, способного к комплексообразованию с европием –  $\beta$ -дикетонном. [3]. При этом возникает сенсibilизированная люминесценция европия, когда происходит возбуждение в органической части комплекса – $\beta$ -дикетоне и внутримолекулярный перенос энергии возбуждения от молекул органического реагента на ион европия(III). Использование сорбента при определении европия позволяет повысить чувствительность метода за счет сорбционного концентрирования.

Цель данной работы – изучение возможности люминесцентного определения антибиотиков с использованием образования разнолигандного комплекса евро-

пия на поверхности кремнезема с привитыми иминодиацетатными группами и тетрациклином в качестве второго лиганда.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и аппаратура.** В работе использованы следующие реагенты: исходный раствор европия (0,1 М) готовили растворением точной навески соли  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х.ч.”) в воде, растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора, 1 М раствор ацетата аммония (“ч.д.а.”), 1%-й водный раствор арсеназо(III), раствор тетрациклина (0,4 г/л) приготовлен в 0,01 М HCl. В качестве сорбента использовали кремнезем, химически модифицированный группами иминодиуксусной кислоты ( $S_{\text{уд}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц 60–120 мкм) (СТ “БиоХимМак”).

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра LS55 (“Perkin Elmer”). Оптическую плотность растворов при 540 нм измеряли на фотоэлектроколориметре “КФК-2” ( $l = 1 \text{ см}$ )

**Методика эксперимента.** Для изучения сорбции европия(III) на ХМК-ИДА в пробирки емкостью 15 мл помещали раствор иона металла, 1 мл 1 М раствора ацетатного буферного раствора (pH 7) и разбавляли до 10 мл водой, затем помещали 0,1 г сорбента и встряхивали пробирки в течение 2 мин. Распределение европия контролировали по водной фазе, определением с помощью арсеназо(III) [4]. Содержание европия в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной концентрацией европия и равновесной концентрацией в водной фазе.

\*Физический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова.

Для получения люминесцирующих разнолигандных комплексов на поверхности кремнезема после сорбции европия сорбент отделяли от водной фазы декантацией и помещали в пробирку с сорбентом раствор тетрациклина, 1 мл 1М ацетатного буферного раствора и разбавляли до 10 мл водой, затем встряхивали 2 мин. Сорбент отфильтровывали, высушивали на воздухе и измеряли интенсивность люминесценции.

### Результаты и их обсуждение

Для получения образцов сорбента с известным содержанием европия необходимо построить изотерму сорбции европия. Сорбцию проводили при pH 7 в течение 2 мин, так как, согласно литературным данным, в этих условиях происходит количественное извлечение с образованием комплекса европия с привитыми иминодиацетатными группами сорбента с соотношением Eu : ИДА = 1:1 [ 5 ]. Следовательно, изотерма сорбции позволяет также определять концентрацию привитых групп сорбента, используя значение максимальной емкости сорбента по европию. На рис. 1 приведена изотерма сорбции европия (III) на сорбенте ХМК-ИДА.

Максимальная емкость сорбента по отношению к иону европия, определенная с помощью построенной изотермы, составила 0,19 ммоль/г. Поскольку, как было указано, на поверхности ХМК особенно в области максимального насыщения образуются комплексы стехиометрии привитая группа сорбента:ион металла = 1:1, концентрация привитых групп составляет 0,19 ммоль/г.

**Изучение образования разнолигандных комплексов европия (III) на поверхности сорбента.** Для получения разнолигандного комплекса на поверхности ХМК сорбент, содержащий европий, обрабатывали раствором тетрациклина при pH 7 (ацетат-

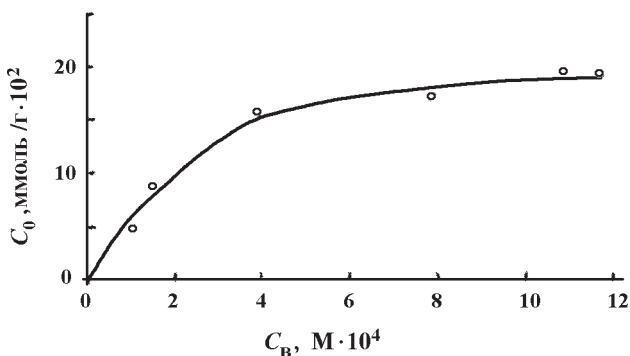


Рис. 1. Изотерма сорбции европия (III) на кремнеземе, химически модифицированном иминодиуксусной кислотой ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ; pH 7)

ный буферный раствор). На рис. 2 приведены спектры возбуждения и люминесценции образцов сорбента трех видов: содержащих только европий(III) (рис. 2, а), обработанных раствором тетрациклина без европия (рис. 2, б), а также содержащих европий и обработанных раствором тетрациклина (рис. 2, в). Следовало ожидать, что во внутреннюю координационную сферу европия, образующего комплекс с группами сорбента на поверхности кремнезема, входит второй лиганд – тетрациклин. Известно, что при этом может возникать сенсibilизированная люминесценция европия, когда возбуждение происходит в органической части комплекса – тетрациклине, а излучающим центром является ион европия. При этом должно наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции. Действительно, в спектре люминесценции сорбента, содержащего европий и тетрациклин, интенсивность люминесценции при 614 нм практически в десять раз больше, чем сорбента, содержащего только европий.

В спектре возбуждения сорбента, содержащего тетрациклин, присутствуют полосы поглощения реагента при 275 и 375 нм. В спектре разнолигандного комплекса на поверхности наблюдается незначительное смещение полос поглощения тетрациклина в длинноволновую область, при этом интенсивность этих линий значительно увеличивается. Вероятно, это связано с тем, что тетрациклин извлекается на сорбент с европием за счет комплексообразования с ионом металла более эффективно по сравнению сорбцией на ХМК-ИДА, не содержащего ион металла.

Следовательно, можно сделать вывод, что на поверхности сорбента ХМК-ИДК образуется разнолигандный комплекс европия с привитыми группами сорбента и тетрациклином.

Время жизни люминесценции двухкомпонентного комплекса европия с привитой ИДА-группой сорбента и разнолигандного комплекса на поверхности сорбента практически не различается и составляет 340 мкс. В литературе имеются сведения, что при образовании разнолигандных комплексов европия на поверхности сорбента с  $\beta$ -дикетонами при 100-кратном избытке лиганда, когда в координационную сферу иона металла входят три молекулы второго лиганда, вытесняя при этом воду, время жизни люминесценции комплексов составляет 650 мкс [3]. В нашем случае уменьшение времени жизни люминесценции разнолигандных комплексов европия может быть связано с присутствием в координационной сфере металла молекул воды, поскольку комплексообразование прово-

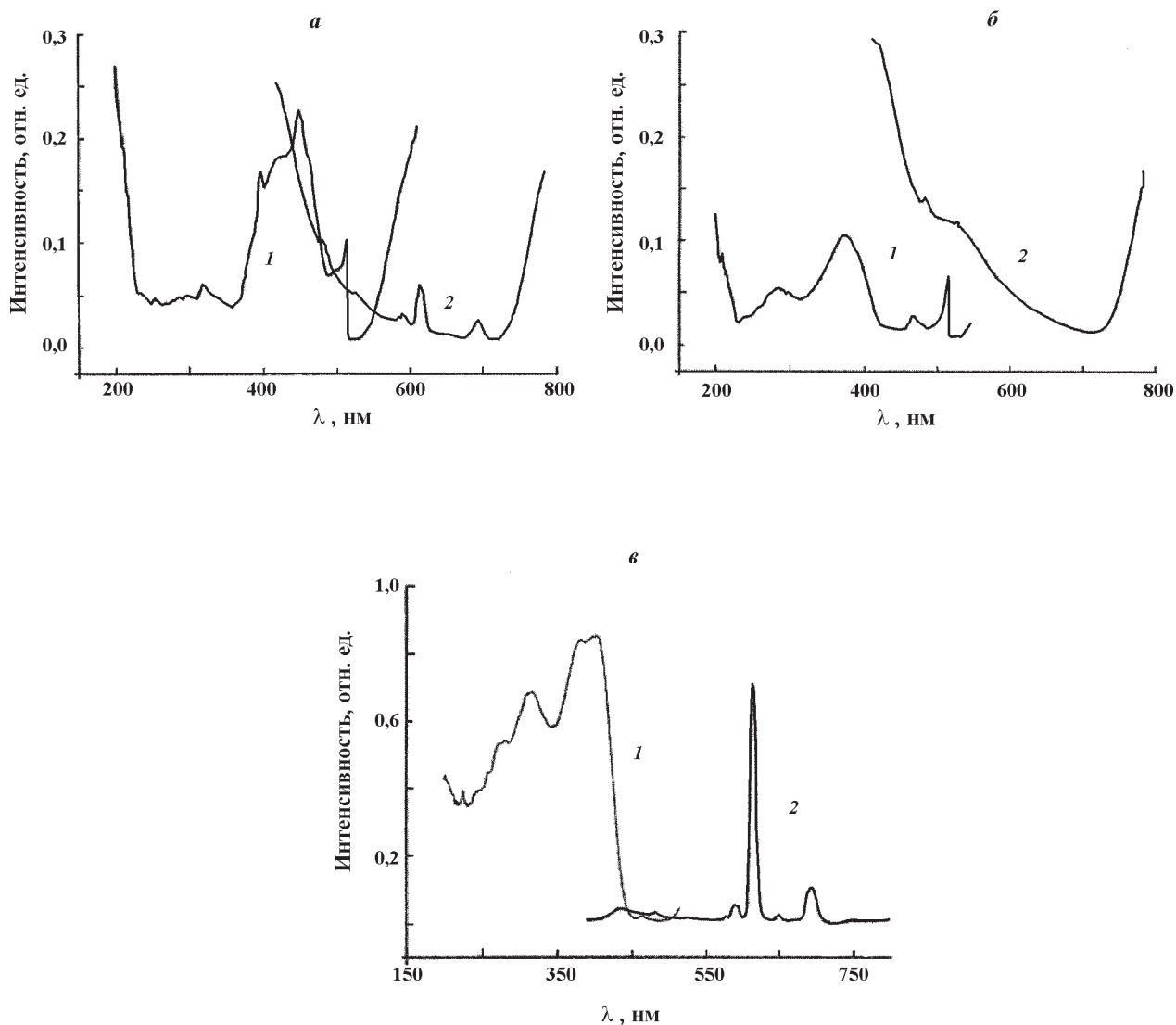


Рис. 2. Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) образцов сорбента, содержащих а – европий, б – тетрациклин, в – европий и тетрациклин (ТЦ) ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $C_{\text{Еу}} = 0,16$  ммоль/г,  $C_{\text{ТЦ}} = 4$  мкг/мл)

дили при соотношении европий:тетрациклин = 10:1, т.е. при избытке металла. В этом случае, вероятно, не все молекулы воды вытесняются из координационной сферы металла, что уменьшает продолжительность люминесценции.

В спектре люминесценции образцов сорбента, содержащих европий и тетрациклин, соотношение интенсивностей полос при 614 и 590 нм намного больше, чем образцов, содержащих только европий, что свидетельствует о большей асимметрии разнолигандного комплекса по сравнению с двухкомпонентным.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции образцов сорбента, содержащих гадолиний(III)

(рис. 3, а) и европий(III) (рис. 3, б) и обработанных раствором тетрациклина. Как известно, уровни энергии гадолиния(III) лежат в УФ-области (<300 нм), т.е. невозможна сенсibilizированная люминесценция за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекул тетрациклина на ион гадолиния(III), однако его присутствие создает для тетрациклина те же условия для сорбции по механизму комплексообразования, как и в случае европия. Как видно из рис. 3, в образцах с европием интенсивность люминесценции тетрациклина существенно меньше, чем в образцах с гадолинием. Приведенные факты можно трактовать как безыз-

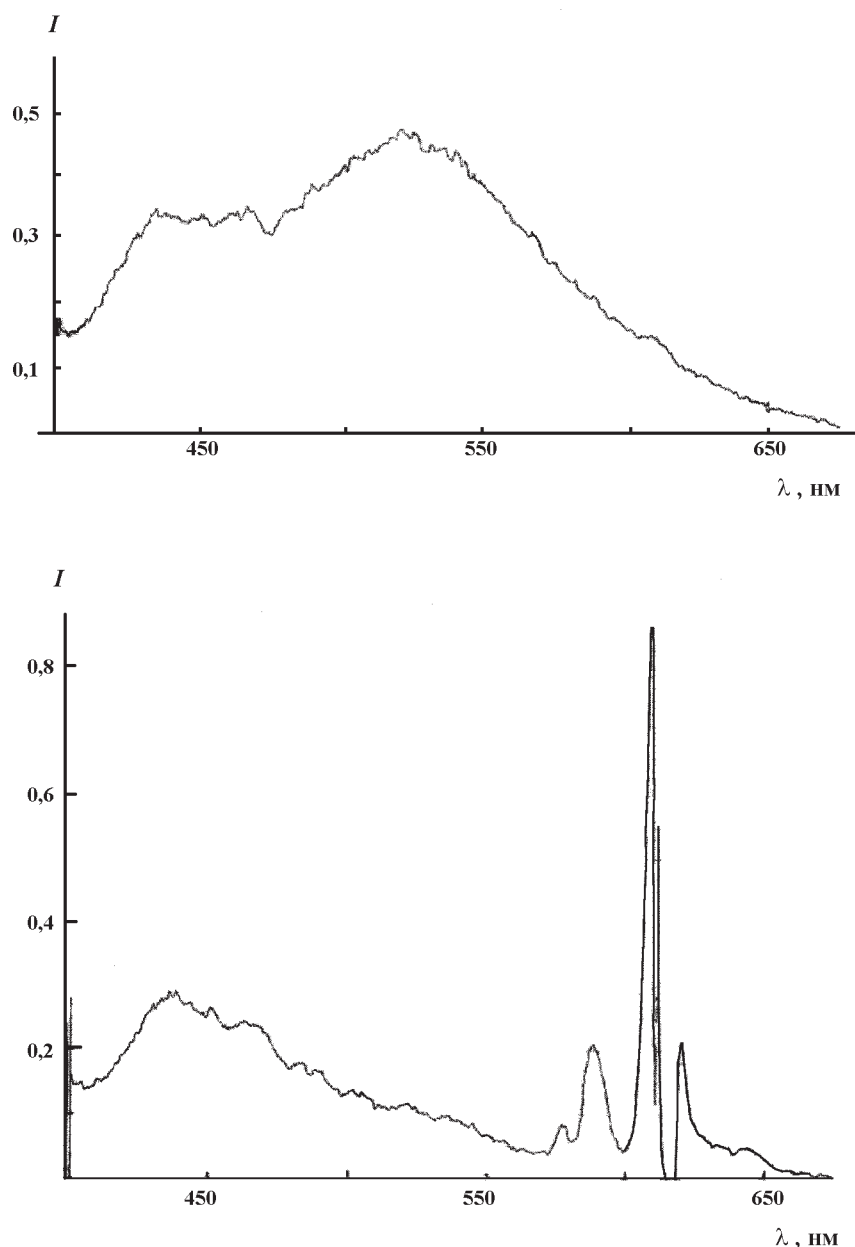


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов сорбента, содержащих  
*a* – гадолиний и тетрациклин, *б* – европий и тетрациклин ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  
 $C_{\text{Eu}} = C_{\text{Cd}} = 0,16$  ммоль/г,  $C_{\text{ТЦ}} = 4$  мкг/мл)

лучательный перенос энергии от тетрациклина к ионам европия, при этом в спектре возбуждения европия появляются новые полосы, связанные с поглощением тетрациклина, а его люминесценция падает, так как падает квантовый выход его люминесценции за счет передачи энергии ионам европия. Перенос энергии от тетрациклина к европию может быть также и излучательным. Как известно, о безызлучательном характере переноса свидетель-

ствует уменьшение времени жизни возбужденного состояния донора. Однако такие измерения в данной работе не проводили. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предполагать, что основной вклад в перенос энергии от тетрациклина к европию(III) вносит безызлучательная компонента. В пользу этого свидетельствует установленное нами увеличение интенсивности люминесценции европия при увеличении содержания тетрациклина.

Таблица 1

Зависимость интенсивности люминесценции от содержания европия(III) на поверхности сорбента ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г;  $V_{\text{в}} = 10$  мл,  $C_{\text{ТЦ}} = 4$  мкг/мл)

$C_{\text{Eu}}, \text{ммоль/г}$	$I_{\text{люм}}$
0,09	27
0,16	40
0,20	63

Таблица 2

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации тетрациклина в растворе ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г;  $V_{\text{в}} = 10$  мл,  $C_{\text{Eu}} = 0,16$  ммоль/г)

$C_{\text{ТЦ}}, \text{мкг/мл}$	$I_{\text{люм}}$
0	5
0,5	25
1	40
2	60
4	80

**Определение тетрациклина в растворе.** Для определения тетрациклина в растворе использованы сорбенты, содержащие различное количество европия (III): 0,09, 0,16 и 0,20 ммоль/г. Последняя точка соответствует области максимального заполнения сорбента.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции сорбентов, содержащих различное количество европия и обработанных 10 мл раствора с одной и той же концентрацией тетрациклина (4 мкг/мл). Установлено, что интенсивность люминесценции пропорционально возрастает при увеличении содержания европия на сорбенте (табл. 1).

При построении градуировочного графика зависимости аналитического сигнала от концентрации тетрациклина в растворе для этих трех сорбентов показано, что наиболее широкая область линейности соблюдается для сорбента с содержанием европия 0,16 ммоль/г (табл. 2). Минимально определяемая концентрация тетрациклина при извлечении из 10 мл раствора составила 0,5 мкг/мл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант РФФИ № 06-02-16204).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirschy L.M., Dose E.V., Winefordner I.D. // Anal. Chim. Acta 1983. **147**. P. 311.
2. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В., Антонович В.П. // ЖАХ. 2004. **59**. С. 714.
3. Воронина Р.Д., Зоров Н.Б. // ЖАХ. 2007. **62**. С. 230.
4. Саввин С.Б. Методы определения редких и актинидных элементов. М., 1966. С. 176.
5. Воронина Р.Д., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Рунов В.К. // ЖФХ. 1985. **59**. С. 506.

Поступила в редакцию 07.02.08

## TETRACYCLINE DETERMINATION BY SENSIBILIZED LUMINESCENCE OF EUROPIUM (III), SORBED ON SILICA WITH CHEMICALLY GRAFTED IMINODIACETIC ACID

T.I. Tikhomirova, V.S. Smirnov, V.Ju. Bystrov

(Division of Analytical Chemistry)

The formation of mixed complexes of europium (III) with tetracycline and grafted iminodiacetic acid on the surface of silica has been studied. This is used for luminescent determination of tetracycline.