

УДК 535.37:546.65:541.183

**С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. Ливенцова**

Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра пищевой химии, ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина; e-mail:onahtan@yandex.ru

**ТВЁРДОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА – ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ ТЬ(III) В КОМПЛЕКСАХ С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ**

В качестве люминесцентного сенсора для определения *para*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров предложено использовать комплекс тербий (III) – 2,2'-дипиридил. Изучены люминесцентные свойства комплексов ионов Ть(III) с 2,2'-дипиридилом, *para*-гидроксибензойной кислотой и её эфирами в твёрдом слое сорбента: спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, определены триплетные уровни лигандов. Установлено, что осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Определены оптимальные концентрации растворов хлорида тербия (III), дипиридила, *para*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров. Разработана методика люминесцентного определения *para*-гидроксибензойной кислоты и ее метилового эфира в модельных растворах и в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции ионов Ть(III). Предел обнаружения *para*-гидроксибензойной кислоты в модельных растворах составляет 1,0 мкг/мл.

**Ключевые слова:** *para*-гидроксибензойная кислота и её эфиры, люминесценция, ион тербия (III), 2,2'-дипиридил.

Стандартные условия хранения парфюмерно-косметической продукции предполагают технологическое применение консервантов и антимикробных веществ. В настоящее время в качестве консервантов в косметической промышленности применяются сложные эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый) *para*-гидроксибензойной кислоты (ПГБК) – *para*-гидроксибензоаты (ПГБА). Содержание *para*-гидроксибензоатов в готовой продукции обычно составляет не более 1% [1, 2].

ПГБА по консервирующему действию значительно превосходят свободную кислоту, кроме того антимикробная активность эфиров не зависит от кислотности среды. Механизм антимикробного действия эфиров ПГБК основан на торможении роста микробов путём воздействия на клеточные мембраны, причём эти процессы у человека и микроорганизмов во многом схожи. Поэтому вещества, подавляющие активность ферментов и развитие бактерий, могут оказывать вредное влияние и на человеческий организм. Известно, что *para*-гидроксибензоаты обладают эстрогенной, а некоторые из них мутагенной активностью. В этой связи аналитический контроль за их содержанием является актуальным.

В данной работе представлены результаты по изучению возможности определения *para*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров с использованием люминесцентного сенсора Ть(III) – 2,2'-дипиридил (Дип).

Для определения ПГБА используют высокоэффективную жидкостную хроматографию со спектрофотометрическим или люминесцентным детектированием [3-6], мицеллярную тонкослойную хроматографию [7], метод капиллярного зонного электрофореза [8], а также сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения пара-гидроксибензоатов в форме ацетилпроизводных [9].

Цель данного исследования – изучение возможности определения *para*-гидроксибензоатов в косметических средствах с использованием люминесцентного сенсора Tb(III) – 2,2'-дипиридил. Явления усиления эмиссии лантанидных люминесцентных сенсоров различными аналитами открывают новые возможности высокочувствительного определения соединений, не способных самостоятельно сенсублизировать 4f-люминесценцию.

Задачи исследования: выбор новой аналитической формы на основе сорбатов комплексов ионов лантанидов (III); выбор сорбентов, пригодных для твердофазного люминесцентного определения *para*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров; изучение оптимальных условий сорбции и спектрально-люминесцентных характеристик (спектров поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетных уровней лигандов, времени жизни возбужденного состояния) растворов и сорбатов комплексов; выбор оптимальных условий получения аналитического сигнала; разработка высокочувствительной методики обнаружения и количественного определения *para*-гидроксибензойной кислоты и *para*-гидроксибензоатов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

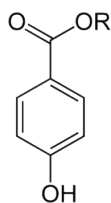
Хлорид Tb(III) готовили растворением его высокочистого оксида (99.98%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию лантанида устанавливали комплексометрическим титрованием. Растворы *para*-гидроксибензойной кислоты и её эфиров готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Раствор 2,2'-дипиридила готовили растворением точной навески в этаноле.

Спектры люминесценции и возбуждения ионов тербия (III) регистрировали в области 530–650 нм с помощью спектрофлуориметров Cary Eclipse «Varian» (Австралия) (с ксеноновой лампой 150W), FluoroLog 3-22, «Horiba Jobin Yvon» (Франция) (безозоновая Хе-лампа 450W), СДЛ-2 (ЛОМО). Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра OP-211/1 Radelkis (Венгрия) со стеклянным электродом. Необходимые значения pH создавали в растворе с помощью уротропина.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Para*-гидроксибензойная кислота (4-гидроксибензойная кислота), одна из простейших фенолокислот. В небольших количествах присутствует во многих организмах и выполняет роль промежуточного соединения в биосинтезе некоторых других соединений (например, из неё синтезируются убихиноны). Из *para*-гидроксибензойной кислоты получают *para*-гидроксибензоаты, широко используемые в качестве консервантов в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности.

В спектрах поглощения раствора ПГБК имеются полосы в УФ-области спектра, наибольшей интенсивностью обладает полоса с максимумом при 267 нм, что обуславливает способность поглощать энергию возбуждения. Следовательно, в этом случае возможна внутримолекулярная передача поглощенной молекулой энергии с лиганда на энергетический уровень лантанида, благодаря чему обычно происходит сенсбилизация люминесценции последнего. Однако люминесценция комплексов Tb(III) с ПГБК в растворе не обнаруживается, что может быть связано с присутствием тушащих 4f-излучение молекул воды, находящихся во внутренней координационной сфере иона лантанида. Известно, что введение молекул донорно-активных веществ ведет в ряде случаев к образованию разнолигандных комплексов и вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса, что уменьшает безызлучательные потери энергии возбуждения, благодаря чему интенсивность люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ) возрастает [10, 11]. В качестве донорно-активного вещества был использован раствор 2,2'-дипиридила (Дип).



Общая химическая структура *para*-гидроксibenзоатов  
R – алкильный заместитель

Величина энергии триплетного уровня Дип ( $20550 \text{ см}^{-1}$ ) близка к значению энергии резонансного уровня ионов Tb(III) ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ) и в этом случае возможен внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня Дип к излучательно-му уровню иона тербия, в результате чего интенсивность люминесценции ионов Tb(III) возрастает. Экспериментально установлено, что  $I_{\text{люм}}$  сенсора Tb(III) – Дип значительно возрастает в присутствии ПГБК и *para*-гидроксibenзоатов.

Известно, что энергия возбуждения от лиганда более эффективно передается на ионы лантанидов, которые закреплены на твердой фазе сорбента, что приводит к уменьшению безызлучательной потери энергии возбуждения и более эффективной трансформации энергии возбуждения в энергию излучения. Это, в свою очередь, приводит к снижению границы определения органических лигандов.

В этой связи исследование спектроскопических характеристик комплексных соединений ионов Tb(III) с 2,2'-дипиридилом в присутствии ПГБК и её эфиров – метилового (Мет), пропилового (Пр) и бутилового (Бут) было проведено в фазе сорбента, что позволило обосновать получение более эффективных люминесцентных сенсорных систем.

В качестве сорбентов были использованы пенополиуретан, цеолит CaA, фосфат алюминия, различные виды силикагеля, ксерогель. Наибольшее значение  $I_{\text{люм}}$  сорбата Tb(III) достигалось при использовании в качестве твердой матрицы силикагеля L 100/160. Увеличение  $I_{\text{люм}}$  закрепленного на твердой матрице комплекса Tb(III) обусловлено возрастанием жесткости молекулы и уменьшением вследствие этого внутримолекулярных потерь энергии возбуждения.

Изучены спектроскопические характеристики сенсора Tb(III) – Дип в присутствии ПГБК и ПГБА на силикагеле 60 (0,015-0,040 мм). В присутствии ПГБК и ПГБА  $I_{\text{люм}}$  полосы люминесценции иона Tb(III) возрастает в несколько раз, влияние длины углеводородного радикала в алкильном заместителе *para*-гидроксibenзоатов на спектрально-люминесцентные характеристики сорбата комплекса Tb(III) – Дип не прослеживается. На рисунке 1 приведены спектры люминесценции сорбатов комплексов Tb(III) с Дип в присутствии и в отсутствие ПГБК и её метилового эфира. В спектре люминесценции комплексов Tb(III) – Дип наблюдаются полосы,

соответствующие энергетическим переходам ионов Tb(III):  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (487,5 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (585 нм),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  с максимумом люминесценции при  $\lambda = 545$  нм.

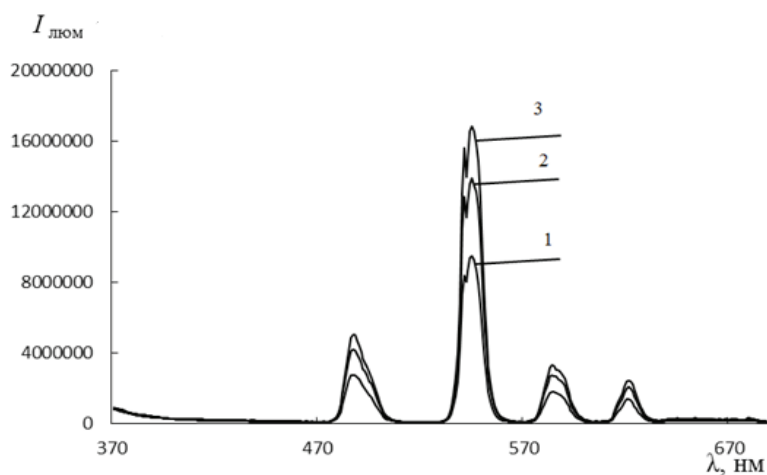


Рис. 1. Спектры люминесценции сорбатов комплексов Tb(III) – Дип (1), Tb(III) – Дип – ПГБК (2) и Tb(III) – Дип – Мет (3)

Значительное возрастание люминесцентного сигнала ионов Tb(III) в присутствии ПГБК и Дип является косвенным подтверждением того, что на силикагеле образуется комплексное соединение. Такое увеличение интенсивности люминесценции не наблюдалось бы при диффузном механизме передачи энергии на ион лантанида от органического лиганда.

Известно, что фотолуминесцентные свойства разнолигандных комплексов зависят от взаимного расположения энергетических уровней лигандов относительно резонансного уровня лантанида. Величина энергии триплетного уровня Дип ( $20550 \text{ см}^{-1}$ ) находится ближе к значению энергии резонансного уровня иона Tb(III) ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ), чем значение энергии триплетного уровня ПГБК ( $21505 \text{ см}^{-1}$ ). Вероятно, в этом случае происходит внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня ПГБК на энергетический уровень Дип, а затем к излучательному уровню иона тербия, что вызывает снижение безызлучательных потерь энергии возбуждения и  $I_{\text{люм}}$  значительно возрастает (рис. 2).

В спектре возбуждения сорбата комплекса Tb(III) – Дип присутствует широкая полоса люминесценции с максимумом 300-320 нм. В присутствии ПГБК и ПГБА характер спектра не изменяется, но интенсивность полосы возрастает. Данное увеличение  $I_{\text{люм}}$  спектров возбуждения и люминесценции можно объяснить тем, что ПГБК и её эфиры вытесняют молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса Tb(III) – Дип, тем самым снижая эффект тушения люминесценции. Времена жизни, рассчитанные нами для комплекса Tb(III) – Дип в отсутствие и в присутствии ПГБК и её эфиров, представлены в табл. 1.

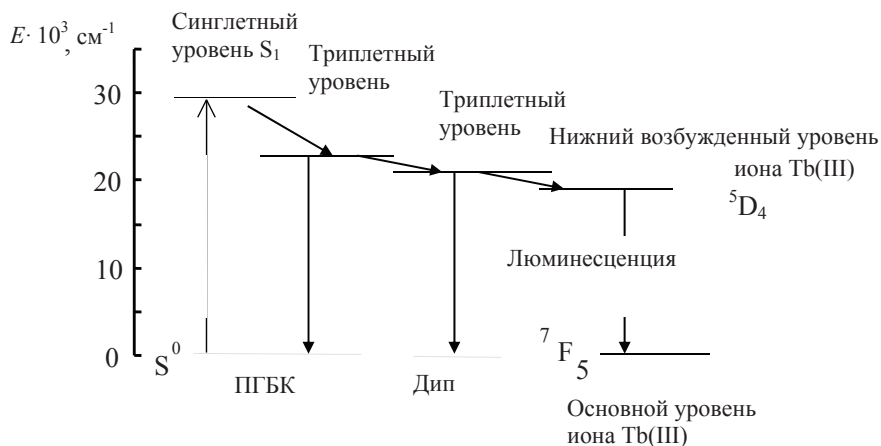


Рис. 2. Схема передачи энергии возбуждения в комплексе Tb(III) с пара-гидроксибензойной кислотой и 2,2'-дипиридилом

Таблица 1

Время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) и его комплексных соединений ( $\lambda_{\text{люм}} = 545$  нм, переход  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ )

| Соединение   | TbCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O | Tb – Дип | Tb – Дип – ПГБК | Tb – Дип – Мет | Tb – Дип – Пр | Tb – Дип – Бут |
|--------------|---------------------------------------|----------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| $\tau$ , мкс | 420                                   | 760      | 903             | 1047           | 930           | 911            |

Установлены оптимальные условия люминесценции сорбата комплекса. Максимум люминесценции комплекса Tb(III) – Дип – ПГБК наблюдается при сорбции из раствора при pH 6,5–7,5, которое создавали добавлением раствора уротропина с массовой долей 40 % (рис. 3).

Люм. отн. ед.

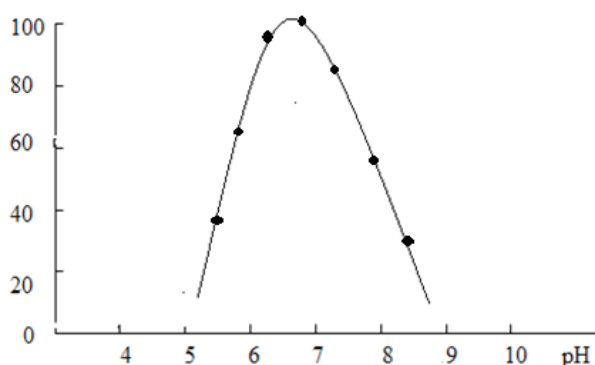


Рис. 3. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  сорбата комплексов Tb(III) – Дип – ПГБК от величины pH ( $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Возрастание времени жизни люминесценции в присутствии ПГБК и *para*-гидроксibenзоатов свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения вследствие вытеснения молекул воды. Максимальное время жизни возбужденного состояния ионов Tb(III) наблюдается в комплексе Tb(III) – Дип – Мет.

Интенсивность люминесценции сорбата не изменяется при сорбции из водно-органических смесей и в присутствии поверхностно-активных веществ.  $I_{\text{люм}}$  сорбата комплекса Tb(III) – Дип в присутствии *para*-гидроксibenзоатов зависит от концентрации иона лантанида (табл. 2) и максимальна при  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л Tb(III).

Таблица 2  
Зависимость  $I_{\text{люм}}$  сорбата комплекса Tb(III) – Дип – ПГБК от концентрации лантанида

| $c_{\text{Tb}}$ , моль/л       | $1 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $I_{\text{люм}}$ ,<br>отн. ед. | 25                | 49                | 100               | 95                | 88                |

Наибольшая  $I_{\text{люм}}$  сорбата наблюдается при содержании Дип –  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ , и содержании *para*-гидроксibenзоатов –  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно. При больших содержаниях Tb(III) и лигандов значительно возрастает интенсивность холостой пробы.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от времени сорбции. Для получения максимальной  $I_{\text{люм}}$  сорбата достаточно проводить сорбцию в течение 10–15 минут. При дальнейшем увеличении времени сорбции  $I_{\text{люм}}$  несколько уменьшается. Изучение влияния температуры и времени высушивания сорбатов показало, что наибольшая  $I_{\text{люм}}$  достигается при высушивании сорбатов в течении 10 минут при температуре  $100^{\circ}$ – $110^{\circ}$  С (рис. 4).

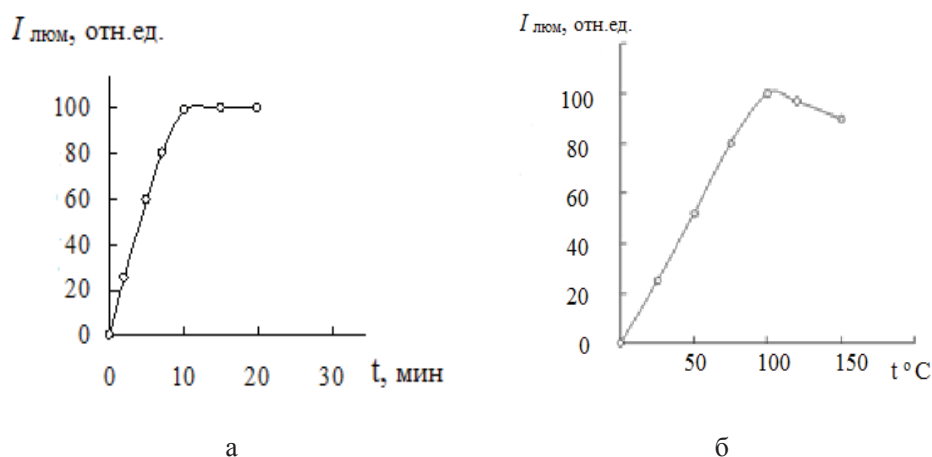


Рис. 4. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  сорбата комплексов Tb(III) – Дип – ПГБК от времени высушивания (а), и температуры высушивания (б).

Люминесцентный сенсор Tb(III) – Дип – ПГБК (Мет) использован в качестве новой аналитической формы для определения ПГБК и *para*-гидроксibenзоатов. На основании проведенных исследований разработана методика определения *para*-гидроксibenзойной кислоты в модельных растворах и метилового эфира ПГБК в косметических средствах для снятия макияжа с помощью твёрдофазной люминесцентной спектроскопии.

**Методика определения:** аликвотную часть анализируемой пробы (1 мл) разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. В три пробирки помещали по 70 мг силикагеля, добавляли по 0,2 мл разбавленного анализируемого раствора, в две из них добавляли стандартный раствор ПГБК (Мет) в таком количестве, чтобы  $I_{\text{люм}}$  пробы возросла в 2 и 3–4 раза соответственно. Затем во все три пробирки добавляли по 0,2 мл раствора хлорида тербия  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 0,2 мл раствора Дип с массовой долей 0,3 %, 0,2 мл раствора уротропина с массовой долей 40 % и дистиллированную воду до 5 мл. Сорбцию проводили при перемешивании в течение 10 минут. Затем сорбент отфильтровывали и высушивали при температуре 100 °С в течение 10 минут. Интенсивность люминесценции сорбата комплекса Tb(III) измеряли при  $\lambda_{\text{люм}} = 545$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, которая содержит все компоненты, кроме ПГБК (Мет). Содержание ПГБК (Мет) рассчитывали методом добавок.

$$C_x = C_{\text{доб}} I_x / (I_{x+\text{доб}} - I_x),$$

где  $C_x$  – концентрация ПГБК (Мет) в анализируемой пробе;  $C_{\text{доб}}$  – концентрация стандартного раствора ПГБК (Мет), мкг/мл;  $I_x$  – интенсивность люминесценции анализируемой пробы;  $I_{x+\text{доб}}$  – интенсивность люминесценции анализируемой пробы с добавкой стандартного раствора ПГБК (Мет).

В образцах средств для снятия макияжа «Expert Eyes» и «Eye Makeup Remover» был идентифицирован метиловый эфир ПГБК. Его содержание составило  $6,5 \pm 0,5$  мкг/мл ( $S_r = 0,07$ ) и  $2,0 \pm 0,12$  мкг/мл ( $S_r = 0,06$ ), соответственно. При  $n = 5$  и  $P = 0,95$  величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) составляет не более 7 %. Предел обнаружения ПГБК в модельных растворах, рассчитанный по 3 $\delta$  критерию, составил 1,0 мкг/мл.

## ВЫВОДЫ

Изучены люминесцентные свойства комплексов ионов Tb(III) с 2,2'-дипиридиллом, *para*-гидроксibenзойной кислотой и *para*-гидроксibenзоатами в твёрдом слое сорбента. Проанализированы спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, определены триплетные уровни лигандов. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Выбраны оптимальные условия получения аналитического сигнала: оптимальные концентрации растворов – хлорида тербия (III), дипиридила, *para*-гидроксibenзойной кислоты и её эфиров. Показана возможность люминесцентного определения *para*-гидроксibenзойной кислоты в модельных растворах и её метилового эфира в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III). Предложенная методика является простой, экспрессной, не требующей трудоемкой пробоподготовки и может быть применена в аналитической практике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Легин Г.Я., Шехтман Н.М., В.М. Андреев В.М.* Консервация косметических изделий и эффективные современные консерванты // Хим. фарм. журн. – 1983. – Вып. 3. – С. 1–36.
2. *Росивал Л., Энгст Р., Соколай А.* Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах: перевод с немецкого. – М.: Лёгкая и пищевая пром.-сть, 1982. – 264 с.
3. *Milojevic Z., Agbaba D.* High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 949, N 1-2. – P.79–82. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01510-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01510-2).
4. *Giovannandrea R., Diana L., Friori M.* Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversed-phase high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. B. – 2001. – Vol. 751, N 2. – P. 365–369. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00477-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00477-1).
5. *Saad B., Bari Md., Saleh M.* Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography // J. Chromatography A. – 2005. – Vol. 1073, N 1-2. – P. 393–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.105>.
6. *Borremans M., Roos P., Loco J. V., Goeyens L.* Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability // Chromatographia. – 2004. – Vol. 59, N 1. – P. 47–53. DOI: 10.1365/s10337-003-0127-2.
7. *Логинова Л.П., Евдокименко Д.В., Куликов А.Ю., Лавренченко А.Н.* Контроль содержания п-гидроксibenзойной кислоты и парабенов в косметических средствах методом мицеллярной тонкослойной хроматографии // Вісник Харків. нац. ун-ту. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 127 – 134.
8. *Куракина В.С., Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Штигун О.А.* Определение парабенов в косметической продукции методом капиллярного зонного электрофореза // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 124-130.
9. *Никифорова А.В., Левчик В.М., Зуй М.Ф.* Сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения парабенов в форме ацетилпроизводных // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 5-6. – С. 89-94.
10. *Полужтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – К.: Наукова думка, 1989. – 254 с.
11. *Александрова Д. И., Витюкова Е.О., Егорова А.В., Скрипинец Ю.В.* Люминесцентное определение цитратов бутамина и аргинина с использованием комплексного соединения Eu(III) с хлортетрациклином // Вестник ОНУ. Химия. – 2007. – Т. 12, № 2. – С. 162–170.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2016

**С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Ливенцова**

Одеська національна академія харчових технологій, кафедра харчової хімії  
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна; e-mail: onahatan@yandex.ru

## ТВЕРДОФАЗНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРА-ГІДРОКСИБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СЕНСЫБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА ТЬ(III) В КОМПЛЕКСІ З 2,2'-ДИПІРИДИЛОМ

В якості люмінесцентного сенсора для визначення пара-гідроксibenзойної кислоти та її естерів запропоновано використати комплекс тербій (III) – 2,2'-дипіридил. Вивчено спектральні і люмінесцентні властивості комплексу іона Ть(III) з 2,2'-дипіридилом, пара-гідроксibenзойною кислотою та її естерами в твердому шарі сорбенту: спектри поглинання, люмінесценції, збудження, визначені триплетні рівні лігандів. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективне перенесення енергії збудження від ліганду до іону лантаніда, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останнього. Вибрані оптимальні умови комплексоутворення: оптимальні концентрації розчинів хлориду



тербія (III), дипіридила, пара-гідроксибензойної кислоти та її естерів. Розроблена методика прямого люмінесцентного визначення пара-гідроксибензойної кислоти у модельних розчинах та її метилового ефіру в засобах для зняття макіяжу по сенсібілізованій люмінесценції іона Tb(III). Межа виявлення пара-гідроксибензойної кислоти у модельних розчинах становить 1,0 мкг/мл.

**Ключові слова:** пара-гідроксибензойна кислота та її естери, люмінесценція, іон тербія (III), 2,2'-дипіридил.

**S. V. Beltyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova**

Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Food Chemistry, Kanatnaya st., 112, Odessa, Ukraine, 65039; e-mail: onahtan@yandex.ru

## DETERMINATION OF *PARA*-HYDROXYBENZOIC ACID AND ITS ESTERS IN SOLID PHASE OF SORBENT WITH USING OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb(III) IN COMPLEX WITH 2,2'-DIPYRIDYL

A Tb(III) – 2,2'-dipyridyl complex as a luminescent sensor for determination of *p*-hydroxybenzoic acid and its esters was proposed. The luminescent properties of the complex with *p*-hydroxybenzoic acid and *p*-hydroxybenzoates in a solid layer of sorbent were studied. The absorption spectra, luminescence spectra, excitation spectra, the triplet energy levels of ligands were analysed. An energy transfer from the triplet state level of the ligands to the resonance level of the Tb(III) ion was observed resulting in more intense luminescence. The optimal conditions of complex formation (the optimal concentration of terbium(III) chloride, dipyridyl, *p*-hydroxybenzoic acid and its methyl-, propyl- and butyl esters) were selected. The maximal luminescence intensity was occurred at  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L Tb(III) in neutral solutions at pH 6,5 – 7,5. The maximal luminescence intensity of Tb(III) – 2,2'-dipyridyl – *p*-hydroxybenzoic acid complex was observed at  $1,5 \cdot 10^{-2}$ % dipyridyl and at  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L *p*-hydroxybenzoates. The Tb(III) sensitized luminescence method for determination of *p*-hydroxybenzoic acid in model solutions and its methyl ester in makeup removers has been proposed. The limit of detection is 1,0 μ/ml for *p*-hydroxybenzoic acid. The proposed method is simple and does not require heavy processing algorithm so it could be applied on low cost control system.

**Keywords:** *p*-hydroxybenzoic acid and its esters, luminescence, ion of terbium (III), 2,2'-dipyridyl

## REFERENCES

1. Legin, G.Ya., Shekhtman N.M., Andreev V.M. *Konservatsiya kosmeticheskikh izdelij i ehffektivnye sovremennye konservanty*. Khim. farm. zhurn, 1983, no 3, pp. 1–36. (in Russian)
2. Rosival L., Ehngst R., Sokolaj A. *Postoronnie veshhestva i pishhevye dobavki v produktakh*: perevod s nemetskogo. Moscow, Lyogkaya i pishhevaya promyshlennost, 1982, 264 p. (in Russian)
3. Milojevic Z., Agbaba D., Eric S. et al. *High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate*. J. Chromatogr. A., 2002, vol. 949, no 1-2, pp. 79-82. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01510-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01510-2).
4. Giovannandrea R. Di., Diana L, Friori M. and etc. *Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversedphase high-performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. B., 2001, vol. 751, no 2, pp. 365- 369. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00477-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00477-1).
5. Saad, B., Bari Md., Saleh M. *Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high- performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. A., 2005, vol. 1073, no 1-2, pp. 393–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.105>.
6. Borremans M., Roos P., Loco J.V., Goeyens L. *Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with*

- emphasis on decision limit and detection capability.* Chromatographia., 2004, vol. 59, no 1, pp. 47-53. DOI: 10.1365/s10337-003-0127-2.
7. Loginova L.P., Evdokimenko D.V., Kulikov A.Yu., Lavrenchenko A.N. *Kontrol sodержaniya n-gidroksiben-zoynoy kisloty i parabenov v kosmeticheskikh sredstvakh metodom mitsellyarnoy tonkosloynoy hromatografii.* Visnik Harkiv. nats. un-tu., 2006, no 731, vip. 14 (37), pp. 127-134. (in Russian)
  8. Kurakina V.S., Medvedeva O.M., Dmitrienko S.G., Shpigun O.A. *Opređenje parabenov v kosmeticheskoy produkcii metodom kapillyarnogo zonnogo ehlektroforeza.* Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya., 2004, vol. 45, no 2, pp. 124 -130. (in Russian)
  9. Nikiiforova A.V., Levchik V.M., Zuj M.F. *Sochetanie zhidkostnogo mikroehkstraktsionnogo kontsentrirvaniya i gazokhromatograficheskogo opredeleniya parabenov v forme atsetilproizvodnykh.* Ukr. khim. zhurn., 2015, vol. 81, no 5-6, pp. 89-94. (in Russian)
  10. Poluehktov N.S., Kononenko L.I., Efyushina N.P., Bel'tyukova S.V. *Spektrofotometricheskie i lyuminestsentnye metody opredeleniya lantanoidov.* Kyiv, Naukova dumka, 1989, 254 p. (in Russian)
  11. Aleksandrova D. I., Vityukova E. O., Egorova A. V., Skripinets YU. V. *Lyuminestsentnoe opredelenie tsitratov butamirata i arginina s ispol'zovaniem kompleksnogo soedineniya E<sub>i</sub>(III) s khlortetratsiklinom.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 2, pp. 162 – 170. (in Russian)