

УДК 543.426

В. Стретович, студ.,
 Н. Смик, канд. хім. наук, nsmuk@chem.univ.kiev.ua,
 Р. Линник, канд. хім. наук,
 О. Запорожець, д-р. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

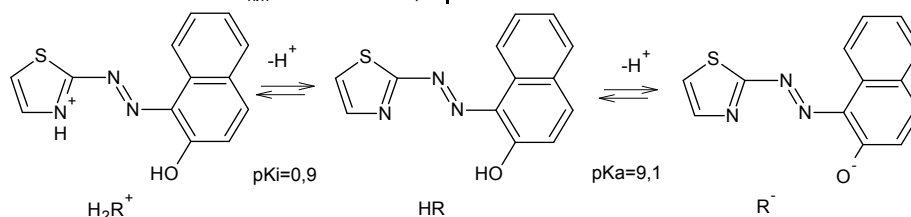
1-(2-ТІАЗОЛІАЗО)-2-НАФТОЛ ЯК ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Досліджено флуоресцентні властивості 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтолу у розчині та після іммобілізації на поверхні силікагелю. Встановлено, що різні протолітичні форми реагенту розрізняються за флуоресцентними властивостями. Було показано, що флуоресцентно активними є комплексні сполуки Cu(II) та Zn(II) з ТАН як у розчині, так і на поверхні силікагелю. Купрум(II) та цинк(II) зберігають флуоресцентну активність при взаємодії з іммобілізованим реагентом. На цій основі було розроблено методику сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II) та Zn(II), яка за чутливістю вдвічі переважає сорбційно-спектрофотометричну.

Ключові слова: 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтол, сорбція, силікагель, флуоресценція

Вступ. Гетерилазосполуки, зокрема піридилазо- та тіазоліаза-, представляють інтерес як високочутливі аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення металів [1]. Зокрема, 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтол (ТАН) утворює в розчині інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з рядом 3d-металів [1, 2; 3], що було покладено в основу методик їх спектрофотометричного визначення. Сорбційне закріплення ТАН на поверхні високодисперсного кремнезему [4, 5] сприяло збільшенню чутливості та вибіркової методик. Тому розширення області застосування 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтолу в аналітичній практиці є перспективним завданням. Зокрема, покращення чутливості визначення можна досягти внаслідок застосування для вимірювання аналітичного сигналу високодисперсного люмінесцентного методу [6]. Наявність в молекулі ТАН розвиненої системи конюгованих π -зв'язків, аукохроного замісника та її здатність до мезомерії дає підстави очікувати наявності люмінесценції реагенту в розчині. Згідно даних літератури [7] зв'язування ТАН у комплексну сполуку з іонами перехідних металів має сприяти зростанню квантового виходу люмінесценції завдяки збільшенню жорсткості молекули та утворенню донорного зв'язку між атомом нітрогену гетероциклу та металом. Подібного ефекту можна також досягти шляхом адсорбційного закріплення ТАН на поверхні високодисперсного кремнезему [4]. Застосування люмінесцентного методу для детектування зв'язаних у комплексні сполуки з іммобілізованим ТАН важких металів безпосередньо у фазі сорбенту має істотно збільшити чутливість визначення [8]. В літературі дані щодо застосування іммобілізованого ТАН для люмінесцентного визначення ВМ відсутні. Отже, метою роботи було дослідження флуоресцентних властивостей ТАН та його комплексів з Cu(II) та Zn(II) як у розчині, так і на поверхні високодисперсного силікагелю.

Об'єкти та методи досліджень. В роботі використовували органічні розчинники гексан, етанол та ацетонітрил кваліфікації х.ч.; силікагель SG-60 з $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$,



залежно від розчинника значення величин констант дисоціації молекулярної (pK_a) та іонізації протонованої (pK_i) форм ТАН змінюються і становлять, відповідно, 8,5 та 2,3 у 10 % водно-метанольному розчині [2]. Згідно даних літератури [12] для сполук із складною ароматичною системою, що містить гетероатом,

$d_{\text{пор}} = 6,0 \text{ нм}$ ("Merck", Німеччина) без додаткової очистки. ТАН синтезували та очищали згідно методики [9], вихідні 1,0 ммоль/л розчини готували розчиненням точної наважки реагенту у відповідному розчиннику. Для приготування 1,0 ммоль/л розчинів металів, наважку сульфату Cu(II) або Zn(II) кваліфікації х.ч. розчиняли у 0,1 моль/л H_2SO_4 , точну концентрацію встановлювали відомими методами [10]. Силікагель SG-60 (СГ) модифікували шляхом адсорбції ТАН за методикою [4], ємність модифікованого сорбенту (ТАН-СГ) за реагентом ($a_{\text{ТАН}}$) становила 2,5 мкмоль/г.

Необхідне значення рН встановлювали додаванням певної кількості NaOH або H_2SO_4 та контролювали на рН-метрі Експерт-0,01 (НПО "Еконікс-експерт", Росія) із скляним індикаторним електродом ЕСК 10601/7 та насиченим хлоридсрібним електродом порівняння. Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі 2800 UV/VIS UNICO (Китай), спектри дифузійного відбиття повітряносухих сорбентів – на спектрофотометрі Specord M 40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Для реєстрації спектрів флуоресценції сорбентів та розчинів використовували люмінесцентний спектрофотометр LS 55 (Perkin Elmer, Великобританія) з ксеноновою лампою.

Методики експерименту. Дослідження в роботі проводили із застосуванням методів адсорбції, потенціометрії, молекулярної емісійної та абсорбційної спектроскопії. Сорбцію іонів металів здійснювали у статичному режимі. Для цього розчини солей металів об'ємом 10,0 мл перемішували магнітною мішалкою з $0,100 \pm 0,001 \text{ г}$ ТАН-СГ до встановлення сорбційної рівноваги. Сорбент відділяли центрифугуванням та висушували при температурі $\leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Рівноважну концентрацію іонів металів в розчинах після сорбції визначали спектрофотометричним методом [2].

Результати та їх обговорення. 1-(2-тіазоліаза)-2-нафтол – слабка одноосновна кислота [2, 11]. В розчині ТАН дисоціює згідно схеми:

флуоресценція збільшується зі збільшенням полярності розчинника. З огляду на це, а також враховуючи малу розчинність реагента та його комплексів у воді, вивчення люмінесцентних властивостей ТАН та його комплексів з іонами металів проводили у водно-етанольному (1:20) розчині. Дослідження показали, що

всі протолітичні форми ТАН характеризуються низькою люмінесценцією у розчині, що зумовлене відсутністю взаємодії окремих π -електронних систем внаслідок можливості вільного обертання ароматичних кілець молекули реагенту [12]. Цей факт узгоджується із даними літератури, щодо люмінесцентних властивостей гетероциклічних органічних сполук [13]. З рис. 1 видно, що спектри флуоресценції протонованої, молекулярної та дисоційованої форм реагенту суттєво розрізняються. Інтенсивність флуоресценції розчинів молекулярної форми реагенту при $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм лінійно зростає зі збільшенням його концентрації до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, подальше збільшення концентрації призводить до відхилення від лінійної залежності, імовірно, внаслідок появи ефекту внутрішнього фільтру.

Флуоресцентні властивості реагенту після іммобілізації на поверхні високодисперсного силікагелю змінюються. На рис. 2 а, б, в співставлено спектри флуоресценції різних форм ТАН в гомогенному (криві 1) та гетерогенному (криві 2) стані. Видно (рис. 2 а, б, в, криві 2), що широка інтенсивна смуга випромінювання в довгохвильовому діапазоні з $\lambda_{\text{макс}} \approx 565$ нм присутня в спектрах всіх протолітичних форм іммобілізованого ТАН. Його поява, імовірно, обумовлена протонуванням реагенту внаслідок взаємодії з ОН-групами силікагелю при адсорбції [4]. Батохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 50$ нм) цієї смуги в спектрі ТАН-СГ, обробленого розчином з рН 1,0 (за умови домінування в полярному середовищі протонованої форми ТАН, рис. 2а, крива 2), порівняно із спектром флуоресценції H_2R^+ в розчині (рис. 2а, крива 1), очевидно, обумовлений поляризуючою дією поверхні кремнезему [14].

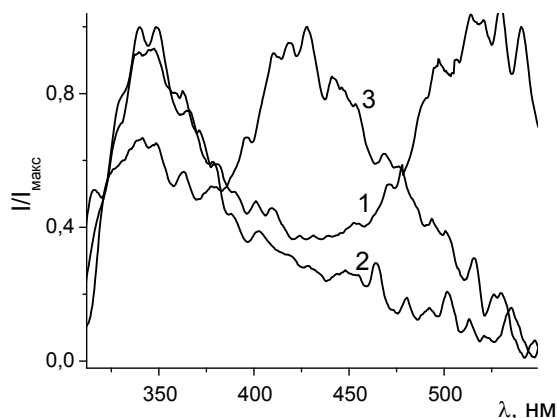


Рис. 1. Нормовані спектри флуоресценції водно-етанольних (1:20) розчинів H_2R^+ (1), HR (2), R^- (3). Концентрації H_2SO_4 , моль/л: 0,2 (1); $1,0 \cdot 10^{-6}$ (2) та KOH, моль/л $5,0 \cdot 10^{-3}$ (3). $\lambda_{\text{збудж}} = 270$ нм, $I = 1,0$ см

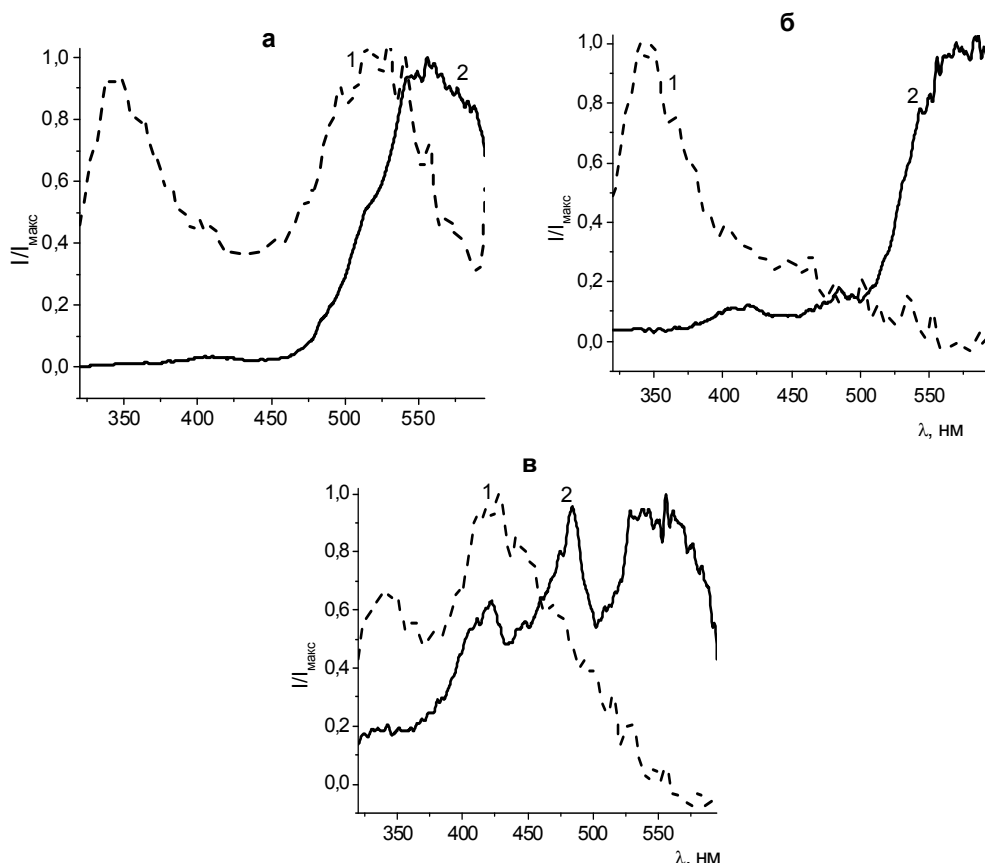


Рис. 2. Нормовані спектри флуоресценції водно-етанольних (1:20) розчинів ТАН (1) та ТАН-СГ, обробленого водним розчином з відповідним рН (2) за умови існування протонованої (а), молекулярної (б) та дисоційованої (в) форм реагенту. $\lambda_{\text{збудж}} = 270$ нм, $I = 1,0$ см (1)

Дисоціація іммобілізованого реагенту, обробленого розчином з рН 9,8 (рис. 2в, крива 2), супроводжується появою смуг випромінювання з максимумами при 420 нм та 480 нм, характерних для спектру флуоресценції у розчині (рис. 2в, крива 1). Суттєве збільшення інтенсивності флуоресценції адсорбованого ТАН порівняно із його флуоресценцією у розчині пояснюється усуненням можливості вільного обертання ароматичних кілець молекули в результаті взаємодії з поверхнею СГ. Батохромний зсув ($\Delta\lambda > 50$ нм) максимумів, обумовлених випромінюванням R^- при переході від гомогенного до гетерогенного стану (рис. 2в) може бути пояснений поляризуючою дією поверхні, аналогічною до дії полярних протоактивних розчинників [14]. Наявність довгохвильового максимуму (рис. 2в, крива 2), характерного для молекулярної та протонованої форм адсорбованого ТАН, пояснюється неповною дисоціацією іммобілізованого реагенту. Досягти повної дисоціації ТАН-СГ не вдалося, оскільки його обробка розчинами з рН > 10 призводить до руйнування матриці [15] та переходу реагенту в розчин [4].

Відомо, що $Cu(II)$ і $Zn(II)$ утворюють з ТАН у розчині комплекси із співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2 [3]. Дослідження впливу міді(II) та цинку(II) на інтенсивність флуоресценції ТАН у гомогенній і гетерогенній системах показало, що флуоресцентно активними є комплекси найпростішого складу. Взаємодія цих металів з ТАН в розчині супроводжується зменшенням інтенсивності люмінесценції у довгохвильовій ділянці спектру і появою смуги випромінювання при 470 нм, характерної для люмінесценції дисоційованої форми реагента. Інтенсивність його зростає зі збільшенням концентрації металу у розчині (рис. 3).

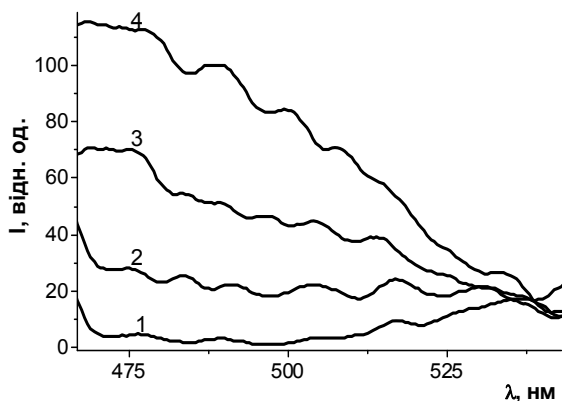


Рис. 3. Спектри флуоресценції водно-етанольного (1:20) розчину ТАН за відсутності (1) та у присутності $Cu(II)$ (2–5). Концентрації, мкмоль/л: ТАН 5,0; H_2SO_4 100,0, $Cu(II)$ 0,3 (2), 0,7 (3), 4,7 (4). $\lambda_{збудж} = 270$ нм, $l=1,0$ см.

Факт однакового впливу іонів купруму(II) та цинку(II) на флуоресцентні властивості розчину ТАН видається незвичним. Оскільки $Cu(II)$, що має незаповнену 3d-електронну оболонку, на відміну від $Zn(II)$, при комплексоутворенні зазвичай гасить флуоресценцію ароматичних органічних реагентів з близьким розташуванням флуоресціюючого та

хелатуючого угруповання [16, 17]. Пояснити цей цікавий факт можна тим, що в результаті комплексоутворення молекула реагенту набуває планарної структури, при чому в комплекс зв'язується один із співіснуючих у розчині ізомерів R^- . Тому, як видно з рис. 3, із збільшенням вмісту іону металу спостерігається зростання власної люмінесценції аніонної форми реагенту.

При обробці ТАН-СГ розчинами $Cu(II)$ та $Zn(II)$ також спостерігаються схожі зміни в спектрах флуоресценції. Зокрема, зростає інтенсивність широкої смуги випромінювання (рис. 4) при $\lambda_{макс}$ 525 та 535 нм відповідно для купруму(II) та цинку(II).

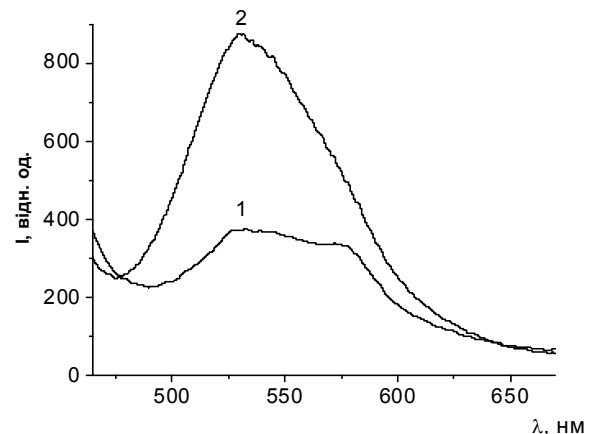


Рис. 4. Спектри флуоресценції ТАН-СГ до (1) та після обробки водним 5,0 мкмоль/л розчином $Zn(II)$ з рН $6,0 \pm 0,2$ (2). $\lambda_{збудж} = 270$ нм

У випадку іммобілізованої молекули ТАН однаковий вплив $Cu(II)$ та $Zn(II)$ можна пояснити наступним чином. На межі розділу фаз відбувається взаємодія іонів металів із ТАН, що вже має жорстку компланарну структуру. Тому, форма спектру флуоресценції (рис. 4) ТАН-СГ в результаті взаємодії з розчинами іонів металів не змінюється, збільшується лише інтенсивність флуоресценції іммобілізованого ТАН, що, імовірно, обумовлене збільшенням молекулярного коефіцієнту поглинання комплексу порівняно із значенням молекулярного коефіцієнту поглинання ліганду, тобто спостерігається флуоресцентний аналог гіперхромного ефекту.

На основі отриманих результатів розроблено методики визначення мікрокількостей купруму і цинку у розчині. Сорбційно-флуоресцентному (СФл) визначенню $Cu(II)$ не заважають рівні кількості $Zn(II)$, що узгоджується з даними літератури для сорбційно-спектрофотометричного (ССФ) методу з ТАН-СГ [4]. Це пояснюється тим, що більш стійкий комплекс $Cu(II)$ з ТАН як в розчині так і на поверхні СГ [18], утворюється в більш кислому середовищі, ніж з $Zn(II)$. Параметри градувальних графіків (ГГ), границю визначення (розраховано за 3s критерієм) та порівняння за чутливістю із ССФ методом з ТАН-СГ наведено у таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики методик люмінесцентного (Фл) та сорбційно-люмінесцентного (СФл) методів визначення $Cu(II)$ і $Zn(II)$

Іон	Метод	Рівняння ГГ	МВ, мкг/л
$Cu(II)$	СФл	$\Delta I_{525} = (10,1 \pm 0,1) + (6,2 \pm 0,2)C$, мкмоль/л	4,3
$Cu(II)$	ССФ	$R_{560} = 0,004 + 0,03.C$, мкг/проба [4]	10 [4]
$Zn(II)$	СФл	$\Delta I_{535} = (0,9 \pm 1,5) + (7,7 \pm 1,7)C$, мкмоль/л	3,7
$Zn(II)$	ССФ	$R_{570} = 0,01 + 0,07.C$, мкг/проба [4]	15 [4]

R – коефіцієнт дифузного відбиття

Видно, що застосування люмінесцентного методу для детектування аналіту у фазі концентрату дозволило більш ніж вдвічі знизити межу виявлення Cu(II) та Zn(II) порівняно із ССФ визначенням з ТАН.

Висновки. Результати дослідження взаємодії іонів металів з 1-(2-тіазолилазо)-2-нафтолом у розчині та іммобілізованим на поверхні високодисперсного кремнезему свідчать про перспективність застосування реагенту для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення визначення іонів Cu(II) і Zn(II) .

Список використаних джерел

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, 230 с.
Ivanov V.M. Nitrogen-containing heterocyclic azocompounds. Moscow, Nauka, 1982, 230 p.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Крысина Л.С. Вестник Моск. университет. Химия, 1968, № 3, 80–83.
Busev A.I., Ivanov V.M., Krygina L.S. Vestnik Mosk. universit. Himija, 1968, 3, 80–83.
3. Navratil O. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, 29(10), 2490–2506.
4. Zaporozhets O., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Talanta, 1999, 49, 899–906.
5. Запорожець О.А., Петруньок Н.І., Сухан В.В., Тилтін А.К. Укр. хім. журнал, 1998, 64(9), 50–55.
Zaporozhets O.A., Petrun'ok N.I., Sukhan V.V., Tytlin A.K. Ukrainskij himicheskij zhurnal, 1998, 64(9), 50–55.

В. Стретович, студ., Н. Смык, канд. хим. наук, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
Р. Линник, канд. хим. наук, О. Запорожец, д-р. хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

1-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2-НАФТОЛ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучены флуоресцентные свойства 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола в растворе и после его иммобилизации на поверхности силикагеля. Установлено, что флуоресцентные свойства разных протолитических форм реагента различаются. Было показано, что флуоресцентно активными являются комплексные соединения Cu(II) и Zn(II) с ТАН как в растворе, так и на поверхности силикагеля. На этом основании была разработана методика сорбционно-флуоресцентного определения ионов Cu(II) и Zn(II) , в два раза более чувствительная, чем сорбционно-спектрофотометрическая.

Ключевые слова: 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, сорбция, силикагель, флуоресценция

V. Stretovich, Student, N. Smyk, PhD, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
R. Linnik, PhD, O. Zaporozhets, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

1-(2-THIASOLYLAZO)-2-NAPHTOL AS A LUMINESCENCE REAGENT FOR HEAVY METAL DETERMINATION

The fluorescence properties of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol in solution and immobilized silica surface were studied. I was found that peak position in fluorescence spectrum depends upon the dominant protolytic form of reagent: the peak of the emission spectrum of the anionic form is observed at $\lambda = 535 \text{ nm}$, molecular form – at $\lambda = 350 \text{ nm}$, anionic form – at $\lambda = 430 \text{ nm}$. The fluorescence intensity of the reagent molecular form in aqua:ethanol (1:20) at a pH of 6.0 \pm 0.3 increases linearly with its concentration up to 5.10-5 mol / L. The fluorescent spectra indicate that reagent is luminescent in both the aqua-ethanol solution and on the silica surface. The differences between the peaks position in the fluorescence spectra of different protolytic forms of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol immobilized are saved. The emission spectrum of immobilized reagent shifts to longer wavelengths ($\Delta\lambda = 50 \text{ nm}$) in comparison with the fluorescence spectrum of solutions. This fact can be caused by polarizing effect silica surface as protogenic polar solvents do. The influence of some heavy metal ions on fluorescence of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface have been studied. It was found that complexes of Cu(II) and Zn(II) with the ratio metal:reagent 1:1 are fluorescent in solution and on the silica surface. The fluorescence intensity increases in the presence of Cu(II) and Zn(II) . Thus, the application of 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol for the sorption-fluorescence determination of ions Cu(II) and Zn(II) ions is a promising. The hyphenation sorption-fluorescence method for Cu(II) and Zn(II) determination was worked out. This method is two times more sensitive than sorption-spectroscopic one.

Keywords: 1-(2-thiasolyloazo)-2-naphthol, sorption, silica, fluorescence.

УДК 543.42.062

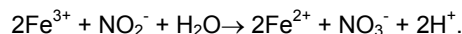
О. Трохименко, канд. хим. наук, trohimenko@univ.kiev.ua,
В. Сухан, д-р. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Київ

ОПТИМІЗАЦІЯ КАТАЛІТИЧНОЇ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ В ЗРАЗКАХ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ

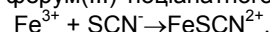
Оптимізовано спектрофотометричну методику визначення йоду на основі ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодидом, та знайдено умови незначної залежності аналітичного сигналу від часу перебігу реакції.

Ключові слова: загальний йод, каталітичні методи аналізу, лужне озолення.

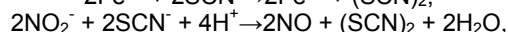
Вступ. Для кінетичного визначення йоду в зразках з органічною матрицею широко використовується церій(IV)-арсенітна [1] і ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакції [2, 3], що каталізуються йодидом. Методики на основі цих реакцій не вимагають складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю [4, 5]. За даними [2] ферум(III)-нітрито-тіоціанатний метод ґрунтується на перебігу реакції:



Надлишок феруму(III) визначають утворенням і фотометруванням ферум(III)-тіоціанатного комплексу:



За даними [3] йодид також каталізує перебіг окисно-відновних реакцій між Fe(III) і SCN^- та NO_2^- і SCN^- :



© Трохименко О., Сухан В., 2015