

О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, Л. В. Коваленко, Л. І. Тилтіна,
В. В. Сухан

Імобілізований

1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол — твердофазний реагент на цинк (II)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Досліджено взаємодію іммобілізованого на поверхні силікагелю 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу з цинком (II). Встановлено, що кількісне вилучення Zn(II) модифікованим сорбентом відбувається при рН розчину $\geq 5,0$. Показано перспективність застосування модифікованого сорбенту як готової аналітичної форми для твердофазно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення 0,03–0,98 мг/л Zn(II) у високомінералізованих об'єктах, зокрема біологічних рідин.

Дослідження останніх років показали, що перспективними для визначення мікрокількостей металів у різноманітних об'єктах є комбіновані методи, що поєднують сорбційне концентрування аналіту з подальшим його детектуванням безпосередньо в фазі сорбенту. Такий підхід дає змогу підвищити чутливість і вибірковість визначення, а також позбутись матричного впливу [1, 2]. Серед запропонованих сорбційно-спектроскопічних і візуальних тест-методик (ВТ) визначення іонів металів найбільшою вибірковістю вирізняються ті, що базуються на застосуванні модифікованих силікагелів (СГ). Утім більшість з них є мало-придатними для аналізу високомінералізованих матриць, зокрема біологічних рідин. Тому задача створення експресних, простих і водночас чутливих і вибіркових методик сорбційно-спектроскопічного і ВТ визначення іонів металів, зокрема у високомінералізованих об'єктах, залишається актуальною.

1-(4-Адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (НР) відомий як гетарилазореагент для спектрофотометричного визначення мікрокількостей Cu(II), Ni(II) й Zn(II). Імобілізацією НР на поверхні силікагелю адсорбцією з органічних розчинників розроблено твердофазний реагент (НР–СГ) для сорбційно-спектрофотометричного визначення Cu(II) у природних водах та візуального тест-визначення Cu(II) й Ni(II) у біологічних рідин [3–5].

В даному повідомленні представлено дослідження взаємодії Zn(II) з іммобілізованим на поверхні силікагелю НР з метою розробки методик твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) і ВТ визначення мікрокількостей цинку в біологічних рідин.

Для розробки твердофазного реагенту як матрицю було обрано мезопоруватий кремнезем — силікагель SG-60 ("Merck", Німеччина): $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 6,0 \text{ нм}$, $\text{pH}_{\text{сусп}} = 7,5$. НР синтезували й очищали відповідно до методики [6], модифікацію силікагелю здійснювали за [7]. У ході дослідження використовували НР–СГ з ємністю за реагентом 1,5–2,0 мкмоль/г. Розчини Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) з концентрацією 1,0 мг/мл готували розчиненням наважок відповідних солей кваліфікації "х. ч." у 0,1 моль/л HNO₃ з подальшою стандартизацією за відомими методами [8].

У роботі використовували методи молекулярної і атомної спектроскопії, потенціометрії, адсорбції, твердофазної спектрофотометрії (ТСФ), кольорометрії (КМ) і стандартної

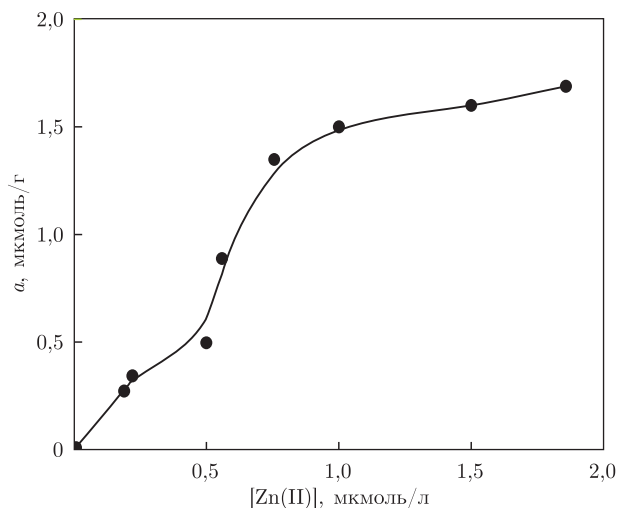


Рис. 1. Ізотерма сорбції Zn(II) HR-СГ. $V/m = 200$ мл/г; $a_{\text{HR-СГ}} = 1,5$ мкмоль/г; $\text{pH} = 5,0$; $T = 293,0 \pm 0,5$ К

кольорової шкали. Реєстрацію спектрів поглинання розчинів здійснювали на спектрофотометрі “UNICO 2800 UV/VIS” (США), “Specord M40” (Німеччина). Поглинання сорбентів у тонкому шарі вимірювали фотоелектроколориметром КФК-3 (Росія). Рівноважну або залишкову концентрацію Zn(II) у розчині визначали із застосуванням атомно-абсорбційного спектрометра “Сатурн” (Севеодонецьк) зі стандартним пальником та пропан-бутановим полум’ям, стандартна лампа з порожнистим катодом для цинку (ширина щілини 0,5 нм), $\lambda = 213,9$ нм.

Сорбцію іонів металів модифікованим кремнеземом вивчали за статичних умов. Для цього розчини солей металів об’ємом 10–100 мл перемішували магнітною мішалкою впродовж 0,5–30 хв з 0,020–0,150 г HR-СГ. Суспензію центрифугували, декантували розчин та реєстрували світлопоглинання сорбенту у тонкому шарі (0,10 см).

З метою встановлення оптимальних умов взаємодії Zn(II) з HR-СГ досліджували сорбцію цинку залежно від кислотності розчину, часу контакту фаз, концентрації металу в розчині, співвідношення об’єму проби та маси наважки. Встановлено, що кількісне вилучення Zn(II) модифікованим сорбентом відбувається при $\text{pH} \geq 5,0$, сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж ≥ 5 хв. Ізотерму сорбції Zn(II) наведено на рис. 1, з якого видно, що вона може бути віднесена до L3-типу, що свідчить про високу спорідненість Zn(II) до іммобілізованого HR. За оптимальних умов сорбції максимальний коефіцієнт розподілу становить 1,8 л/г при $V/m = 200$ мл/г.

Відомо [6], що у розчині Zn(II) взаємодіє з HR з утворенням комплексних сполук ZnR_2 й ZnR^+ при низькій і високій концентрації металу в розчині відповідно. Порівняння нормованих спектрів поглинання ацетонітрильних розчинів комплексних сполук ZnR_2 (крива 1 на рис. 2) і ZnR^+ (крива 2) і сорбентів HR-СГ до та після обробки розчинами Zn(II) різної концентрації (криві 3–5) вказує на утворення на поверхні HR-СГ комплексної сполуки найпростішої стехіометрії відповідно до схеми:



При цьому колір сорбенту змінюється від помаранчевого до бурого-червоного і фіолетового залежно від концентрації Zn(II) у розчині. Поглинання модифікованих сорбентів

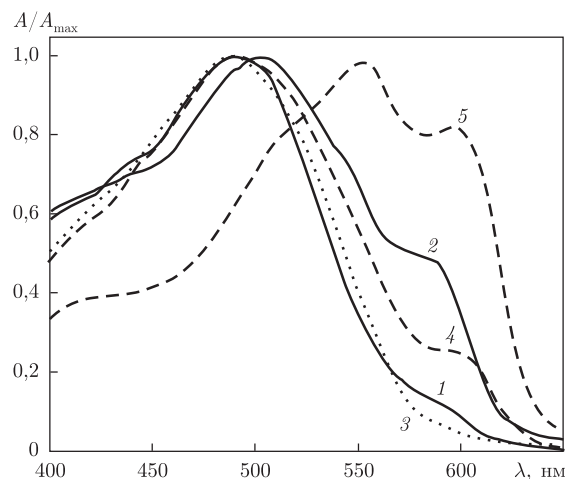


Рис. 2. Нормовані спектри поглинання комплексних сполук ZnR_2 (1) й ZnR^+ (2) в ацетонітрилі й сорбенту HR-СГ за відсутності (3) і після обробки розчинами $Zn(II)$ з концентрацією, мкмоль/л: 0,5 (4), 15,0 (5)

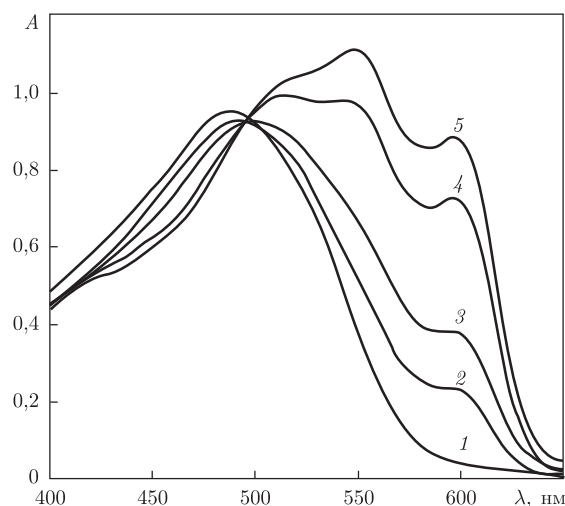


Рис. 3. Спектри поглинання сорбентів HR-СГ до (1) і після обробки розчинами $Zn(II)$ (2-5). C_{Zn} , мкмоль/л: 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 5,0 (4), 7,5 (5). рН 5,0, $a_{HR} = 2,0$ мкмоль/г, $V/m = 200$ мл/г

при $\lambda = 600$ нм (за умови найменшого поглинання “фону”) зростає зі збільшенням концентрації $Zn(II)$ у розчині (рис. 3), що було покладено в основу методик ТСФ і візуального тест-визначення $Zn(II)$.

Для отримання градуювального графіку і стандартної кольорової шкали серію розчинів об’ємом 15,0 мл з рН 5,0 і концентрацією цинку (II) від 0,5 до 15,0 мкмоль/л перемішували магнітною мішалкою з $0,075 \pm 0,001$ г HR-СГ ($a_{HR} = 2,0$ мкмоль/г) впродовж 5 хв. Сорбенти після розділення фаз відокремлювали декантацією, вміщували в кювету з $l = 0,10$ см та вимірювали спектр поглинання у діапазоні 400–750 нм. Як сорбент порівняння використовували суспензію немодифікованого силікагелю. Спектри поглинання сорбентів наведено на рис. 3.

Розрахунки проводили методом гетерохроматичної екстраполяції $\Delta A = (A_{600} - A_{700}) - (A_{600}^0 - A_{700}^0)$, де A_{600} й A_{600}^0 — поглинання модифікованого сорбенту при 600 нм від-

Таблиця 1. Заважаючий вплив сторонніх іонів на визначення 10,0 мкмоль/л Zn(II). $a_{HR} = 2,0$ мкмоль/г, рН 5,0, $V/m = 200$ мл/г

Аніони	Не заважають кратні кількості	Катіони	Не заважають кратні кількості
CH ₃ COO ⁻	1000	K ⁺ , Na ⁺	1000
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	100	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	100
HPO ₄ ²⁻	10	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	0,1

повідно в присутності/відсутності Zn(II), A_{700} й A_{700}^0 — поглинання сорбентів при 700 нм у присутності/відсутності Zn(II) відповідно. Рівняння градувального графіка ТСФ визначення Zn(II) з використанням HR–СГ має вигляд: $\Delta A = (0,23 \pm 0,04) + (0,089 \pm \pm 0,009) \cdot C_{Zn}$, мкмоль/л, $R = 0,980$. Межа виявлення, що розрахована за 3S-критерієм, становить 1,35 мкмоль/л (0,088 мг/л).

За даними спектрів поглинання сорбентів з використанням методу кольорометрії [9] були обраховані основні координати кольору. Крок стандартної кольорової шкали обирали згідно з рекомендаціями [1], зміна показника загальної кольорової відмінності ΔE на 10 відн. од. спостерігалась при концентрації Zn(II) у розчині, мг/л: 0,03, 0,06, 0,13, 0,33, 0,49, 0,98.

Результати дослідження впливу сторонніх іонів на визначення Zn(II) ТСФ й ВТ методами демонструє табл. 1. Як критерій впливу іонів, що заважають визначенню, обирали зміну аналітичного сигналу в спектрах поглинання сорбентів при введенні стороннього іона на $\pm 5\%$. Видно, що вибірковість визначення Zn(II) щодо аніонів є цілком достатньою для контролю цинку у високомінералізованих об'єктах, зокрема біологічних рідинах. Вміст Cu²⁺, Ni²⁺ й Co²⁺ у біологічних рідинах [10], зокрема сечі, не перевищує вміст, зазначений у таблиці, що свідчить про перспективність застосування іммобілізованого HR для аналізу таких об'єктів на вміст Zn(II).

Таким чином, проведені дослідження показали, що іммобілізований на силікагелі 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол у слабкокислому середовищі (рН $\geq 5,0$) взаємодіє з Zn(II) з утворенням на поверхні інтенсивно забарвленої комплексної сполуки найпростішої стехіометрії. Світлопоглинання сорбентів ($\lambda = 600$ нм) зростає зі збільшенням концентрації цинку (II) у розчині, що покладено в основу методик ТСФ й ВТ визначення. Порівняно з кращим аналогом з літератури — іммобілізованим 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом [11] твердофазний HR характеризується більшою стійкістю у високомінералізованому середовищі та вибірковістю і може бути застосований для визначення Zn(II), зокрема у біологічних рідинах.

1. Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода. Индикаторные системы. – Москва: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
2. Запорожець О. А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу // Наук. зап. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. – 2004. – 14. – С. 118–128.
3. Linnik R. P., Zaporozhets O. A. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – 375. – P. 1083–1088.
4. Спосіб тест-визначення купруму (II). МПК G 01 № 21/29 / О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, М. В. Іщенко та ін. – № а2012-10795; Заяв. 14.09.2012.
5. Спосіб тест-визначення нікелю (II). МПК G 01 № 21/29 / О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, О. П. Яковчук. – № а2012-09454; Заяв. 02.08.2012.
6. Пилипенко А. Т., Пархоменко Е. А., Исаев С. Д. Изучение кислотно-основных свойств 4-адамантил-2-(2'-оксиафталилазо-1')-тиазола и взаимодействие реактива с катионами металлов // Укр. хим. журн. – 1976. – 42, № 7. – С. 741–744.

7. Запорожец О. А., Линник Р. П., Воловенко О. Б. Имобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах // Методы и объекты хим. анализа. – 2007. – **2**, № 1. – С. 40–50.
8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
9. Кириллов Е. А. Цветоведение. – Москва: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
10. Tietz textbook of clinical chemistry and molecular diagnostics / C. A. Burtis, E. R. Ashwood, D. E. Bruns. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 2412 p.
11. Zaporozhets O. A., Petruniok N. I., Bessarabova O., Sukhan V. V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolyazo)-2-naphthol // Talanta. – 1999. – **49**. – P. 899–906.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Національний університет харчових
технологій, Київ

Надійшло до редакції 18.02.2013

О. А. Запорожец, Т. Е. Кеда, Л. В. Коваленко, Л. И. Тылтина, В. В. Сухан

Имобилизованный 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол — твердофазный реагент на цинк (II)

Исследовано взаимодействие иммобилизованного на поверхности силикагеля 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола с цинком (II). Установлено, что количественное извлечение Zn(II) происходит при pH раствора $\geq 5,0$. Показана перспективность применения модифицированного сорбента как готовой аналитической формы для твердофазно-спектрофотометрического и визуального тест-определения 0,03–0,98 мг/л Zn(II) в высокоминерализованных объектах, в частности биологических жидкостях.

O. A. Zaporozhets, T. Ie. Keda, L. V. Kovalenko, L. I. Tyltina, V. V. Sukhan

Immobilized 1-(4-adamantyl-2-thiasolyl-azo)-2-naphthol as a solid-phase reagent for zinc(II)

The interaction of zinc(II) with 1-(4-adamantyl-2-thiasolyl-azo)-2-naphthol immobilized on a silica surface is studied. The quantitative recovery of Zn(II) is observed at pH ≥ 5.0 . The prospect of applications of the modified sorbent as a ready to use analytical form for sorption-spectroscopic and visual test determinations of 0.03–0.98 mg/l Zn(II) in highly mineralized samples, particularly in biological fluids, is established.