

УДК 543.426

В. І. Бардак, Т. Є. Кеда, Р. П. Линник, О. А. Запорожець

ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ 1-(4-АДАМАНТИЛ-2-ТІАЗОЛІЛАЗО)-2-НАФТОЛУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З Cu(II), Zn(II) і Ni(II) У РОЗЧИНІ ТА НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ

Досліджено спектрально-флуоресцентні властивості 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу у розчині та іммобілізованого на поверхні кремнезему. Показано, що інтенсивність флуоресценції ацетонітрильних розчинів реагенту лінійно зростає зі збільшенням його концентрації до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Положення максимуму смуги у спектрі флуоресценції залежить від форми існування реагенту у розчині: максимум у спектрі аніонної форми зміщено батохромно ($\Delta\lambda = 100$ нм) відносно максимумів протонованої та молекулярної форм реагенту ($\lambda = 350$ нм). Флуоресцентні властивості після іммобілізації на поверхні високодисперсного силікагелю зберігаються. Вивчено вплив Cu(II), Zn(II) та Ni(II) на інтенсивність флуоресценції у гомогенній і гетерогенній системах. Показано, що флуоресцентно активними є комплексні сполуки Zn(II) та Ni(II) найпростішого складу. Іони Cu(II) лінійно гасять флуоресценцію реагенту як у розчині, так і на поверхні силікагелю. З використанням методу флуоресценції вивчено комплексоутворення іонів металів з реагентом у розчині та розраховано константи стійкості комплексів найпростішого складу. Показано перспективність застосування досліджуваного реагенту для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II).

Ключові слова: 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол, сорбція, силікагель, флуоресценція, комплексоутворення.

Вступ

Висока чутливість у поєднанні з експресністю та простотою аналізу, відносно невисокою вартістю обладнання, його обслуговування, а також витратних матеріалів, обумовлюють широке використання люмінесцентної спектроскопії для хімічних, біохімічних і медичних досліджень, клінічної діагностики, аналізу об'єктів довкілля. Люмінесцентні реагенти (зонди) і сенсори є не лише потужним засобом для виявлення і визначення аналітів у різноманітних середовищах, а й унікальними інструментами для дослідження хімічних й біохімічних процесів [0]. Пошук нових люмінофорів і дослідження їхніх спектральних і хіміко-аналітичних властивостей з метою розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів є актуальним завданням.

1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (HR) відомий як гетарилазореагент для спектрофотометричного [2], сорбційно-спектроскопічного та візуального тест-визначення (ВТ) іонів металів, зокрема Cu(II), Zn(II) та Ni(II) [2–5], а також тест-визначення ЕДТА [6]. Зазвичай такі поліконденсовані гетероциклічні органічні сполуки із системою спряжених зв'язків є ефективними флуоресцентними індикаторами, оскільки їхня структура сприяє високому квантовому виходу флуоресценції [7, 8]. Втім даних щодо флуоресцентних властивостей HR і його комплексів з іонами металів у літературі не знайдено.

Метою даної роботи було вивчення флуоресцентних властивостей HR та його комплексних сполук з рядом металів як у розчині, так і на поверхні силікагелю.

Матеріали та методи дослідження

HR синтезували і очищали за методикою [9]. Вихідні 0.27 ммоль/л гексановий та 0.10 ммоль/л ацетонітрильний розчини готували розчиненням точних наважок реагенту. Органічні розчинники (гексан і ацетонітрил) кваліфікації х.ч., а також силікагель SG-60 ("Merck", Німеччина; $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 6.0 \text{ нм}$, $\text{pH}_{\text{сусп.}} = 7.5$) використовували без додаткового очищення. Розчини Zn(II), Cu(II), Ni(II) з концентрацією 1.0 мг/мл готували розчиненням наважок відповідних солей кваліфікації х.ч. у 0.1 моль/л H_2SO_4 з наступною стандартизацією відомими методами [10]. Сорбент, модифікований HR (HR-СГ), одержували відповідно до рекомендацій [3]; ємність HR-СГ (a_{HR}) за реагентом становила 0.8 мкмоль/г.

У роботі використовували методи молекулярної емісійної та абсорбційної спектроскопії, адсорбції і потенціометрії. Для реєстрації спектрів флуоресценції розчинів та сорбентів використовували люмінесцентний спектрометр Perkin Elmer LS 55 з ксеноновою лампою. Залишкову концентрацію іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) у розчині визначали із застосуванням атомно-абсорбційного спектрометра "Сатурн" (Севеодонецьк, Україна) зі стандартним пальником та пропан-бутановим полум'ям, стандартні лампи з порожнистим катодом для нікелю ($\lambda = 232.0 \text{ нм}$), цинку ($\lambda = 213.9 \text{ нм}$) та купрум ($\lambda = 324.7 \text{ нм}$).

Сорбцію іонів металів модифікованим кремнеземом здійснювали за статичних умов. Для цього розчини солей металів об'ємом 10.0 мл перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 5–15 хв з $0.100 \pm 0.001 \text{ г}$ HR-СГ ($a_{\text{HR}} = 0.8 \text{ мкмоль/г}$). Суспензію центрифугували, декантували розчин і реєстрували спектри флуоресценції повітряносухих сорбентів.

Результати та їхнє обговорення

З рис. 1 видно, HR у розчині проявляє задовільні люмінесцентні властивості. В спектрах флуоресценції його ацетонітрильних розчинів спостерігається смуга з максимумом при 350 нм (рис. 1), інтенсивність якої лінійно зростає зі збільшенням концентрації реагенту до 20 мкмоль/л.

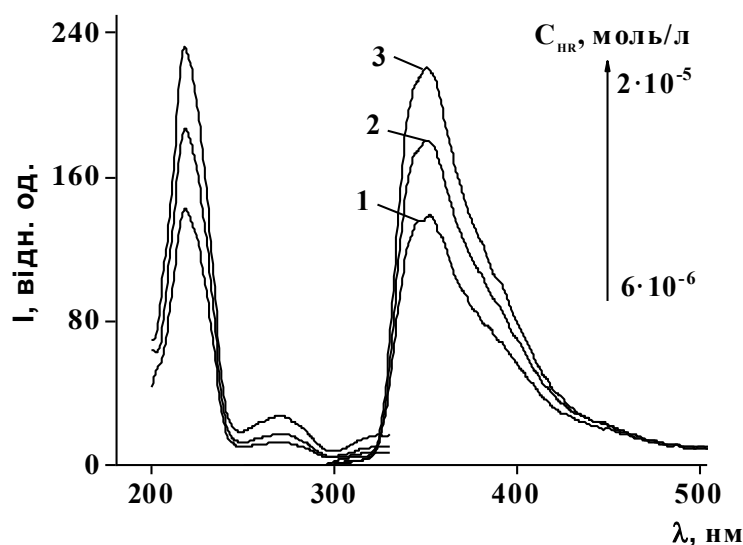


Рис. 1. Спектри збудження та флуоресценції ацетонітрильних розчинів HR з концентрацією, мкмоль/л: 6.0 (1), 10.0 (2), 20.0 (3). $\lambda_{\text{збудж}}/\lambda_{\text{випр}} = 221/350 \text{ нм}$

Відомо [9], що у розчині HR може знаходитись у протонуваній (H_2R^+), молекулярній (HR) або дисоційованій (R^-) формах. З рис. 2 видно, що спектри флуоресценції протонуваної і молекулярних форм практично не відрізняються, максимум у спектрах знаходиться при 350 нм. Дисоціація реагенту супроводжується значним батохромним зсувом ($\Delta\lambda = 100$ нм) у спектрі флуоресценції. Максимум у спектрі флуоресценції аніонної форми спостерігається при 450 нм.

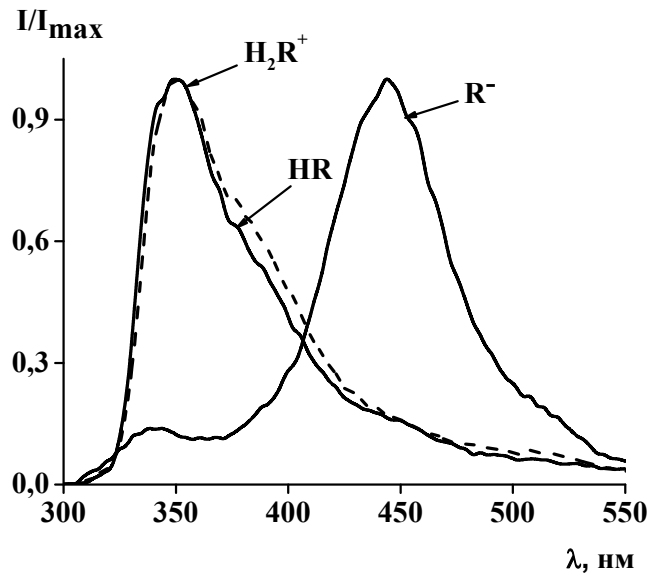


Рис. 2. Нормовані спектри флуоресценції протонуваної (H_2R^+), молекулярної (HR) та дисоційованої (R^-) форм реагенту в розчині. $\lambda_{збудж} = 221$ нм

Після іммобілізації на силікагелі HR зберігає флуоресцентні властивості. У спектрі флуоресценції іммобілізованого з гексанового розчину реагенту спостерігається уширена смуга з максимумом при 350 нм, що може свідчити про те, що за таких умов на поверхні реагент існує у молекулярній формі.

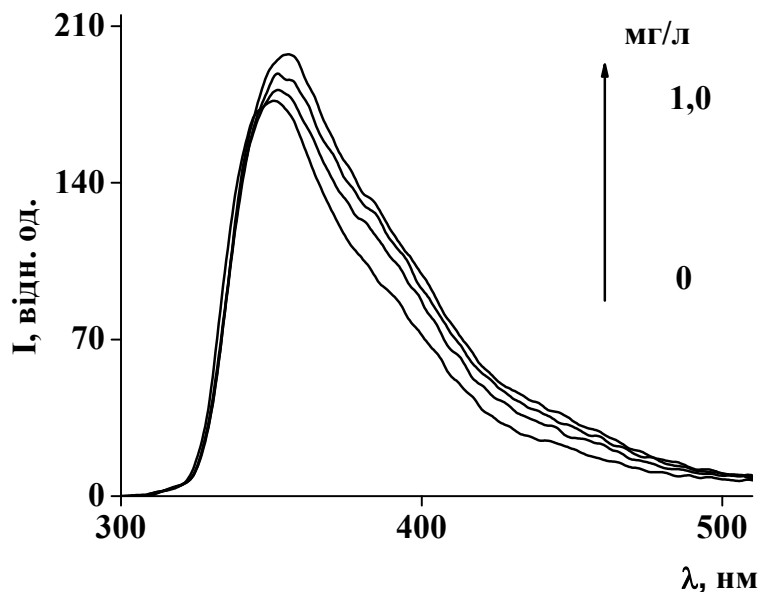


Рис. 3. Спектри флуоресценції 20 мкмоль/л ацетонітрильного розчину HR за відсутності та у присутності розчинів Ni(II) різної концентрації. $\lambda_{збудж}/\lambda_{випр} = 221/350$ нм

Відомо [2, 11, 12], що у слабкокислому середовищі HR утворює інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з іонами Cu(II), Zn(II) і Ni(II). З метою з'ясування впливу цих іонів металів на флуоресцентні властивості реагенту було досліджено флуоресценцію реагенту у їх присутності у розчині та на поверхні модифікованого сорбенту за оптимальних умов комплексоутворення. Для цього до ацетонітрильного розчину HR або до водної суспензії об'ємом 10.0 мл модифікованого сорбенту додавали водні розчини Cu(II) з pH 3.5, Zn(II) і Ni(II) при pH розчину 5.0 і 5.5 відповідно. Встановлено, що взаємодія іонів Zn(II) і Ni(II) з HR у гомогенній і гетерогенній системах супроводжується зростанням інтенсивності флуоресценції (рис. 3). Іони Cu(II) гасять флуоресценцію реагенту як у розчині, так і на поверхні сорбенту.

З рис. 4 видно, що інтенсивність світіння зменшується лінійно зі збільшенням концентрації Cu(II) у розчині.

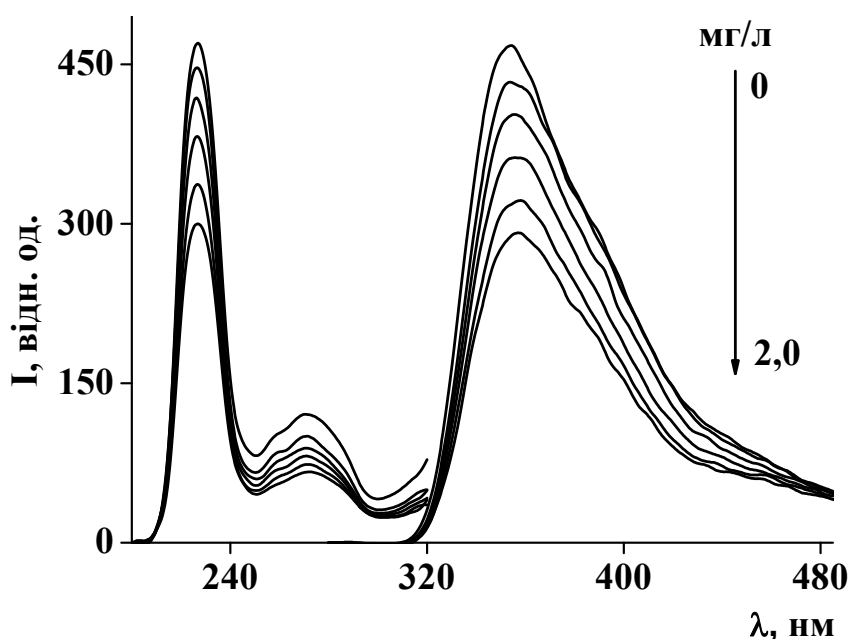


Рис. 4. Спектри збудження та флуоресценції 10 мкмоль/л ацетонітрильного розчину HR за відсутності та у присутності розчинів Cu(II) різної концентрації. $\lambda_{\text{збудж}}/\lambda_{\text{випр}} = 224/353$ нм

На основі отриманих результатів побудовано градувальні графіки (ГГ) для флуоресцентного та сорбційно-флуоресцентного визначення Zn(II), Ni(II) і Cu(II), рівняння яких наведено у табл. 1.

Відомо [11, 12], що у розчині Cu(II), Zn(II) та Ni(II) взаємодіють з HR з утворенням комплексних сполук різної стехіометрії – MR_2 і MR^+ . Однак дані щодо констант утворення цих сполук в літературі відсутні.

Флуоресцентним методом досліджено комплексоутворення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) з HR у розчині. Обробка одержаних даних за обмеженологарифмічним методом Бента і Френча вказує на те, що флуоресцентно активними є комплекси Zn(II) та Ni(II) найпростішого складу. Розраховано константи стійкості комплексів HR з Cu(II), Zn(II) та Ni(II). Одержані дані добре узгоджуються з даними літератури для найближчого аналогу 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу – 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу (ТАН) (табл. 2).

Таблиця 1

Параметри градувальних графіків для флуоресцентного (Фл) і сорбційно-флуоресцентного (СФл) визначення Zn(II), Ni(II) і Cu(II)

Іон	Метод	Рівняння ГГ $Y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л	МВ, мг/л
Zn(II)	Фл	$I_{350} = (201 \pm 2) + (22 \pm 2) \cdot C_{Zn}$	0.27
	СФл	$I_{572} = (151 \pm 5) + (80 \pm 9) \cdot C_{Zn}$	0.19
Ni(II)	Фл	$I_{350} = (162 \pm 3) + (30 \pm 5) \cdot C_{Ni}$	0.30
	СФл	$I_{462} = (217 \pm 4) + (456 \pm 14) \cdot C_{Ni}$	0.026
Cu(II)	Фл	$I_{353} = (481 \pm 3) - (55 \pm 5) \cdot C_{Cu}$	0.16
	СФл	$I_{333} = (270 \pm 2) - (250 \pm 9) \cdot C_{Cu}$	0.024

Таблиця 2

Константи утворення комплексів найпростішого складу HR та ТАН з іонами металів

Іон	HR	ТАН [1313]
	$\lg \beta_1 \pm \Delta \lg \beta_1$	$\lg \beta_1$
Cu(II)	8.1 ± 0.1	10.90
Zn(II)	7.6 ± 0.2	9.90
Ni(II)	7.3 ± 0.1	8.50

Отже, 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол та його комплексні сполуки з Zn(II) та Ni(II) характеризуються інтенсивною флуоресценцією як у розчині, так і на поверхні високодисперсного силікагелю на відміну від комплексу Cu(II). За стійкістю комплексні сполуки найпростішого складу 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу з іонами металів можна розташувати в ряд: $CuR^+ > ZnR^+ > NiR^+$.

Висновки

Результати дослідження взаємодії HR та HR-СГ з іонами металів свідчать про перспективність використання реагенту для флуоресцентного і сорбційно-флуоресцентного визначення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) у розчині. Застосування іммобілізованого реагенту дає можливість на порядок зменшити межу виявлення нікелю(II) і купруму(II).

Список використаної літератури

1. Романовская Г. И. Развитие методов люминесцентного анализа в России за двадцать лет / Г. И. Романовская // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1157–1163.
2. Linnik R. P. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water / R. P. Linnik, O. A. Zaporozhets // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 1083–1088.
3. Запорожец О. А. Иммобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах / О. А. Запорожец, Р. П. Линник, О. Б. Воловенко // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 40–50.

4. Запорожець О. А. Імобілізований 1-(4-адамантил-2-тіазоліл-азо)-2-нафтол – твердофазний реагент на цинк(II) / О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, Л. В. Коваленко та ін. // Доповіді НАН України. – 2013 – №9. – С. 142–146.
5. Спосіб тест-визначення нікелю(II). МПК G 01 N 21/29. О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, О. П. Яковчук. – Патент України на винахід № 102959. МПК G 01 N 21/29. – №а2012 09454; заявлено 02.08.2012; зареєстровано 27.08.2013; надруковано 27.08.2013, Бюл. №16.
6. Кеда Т. Є. Визначення етилендіамінтетраацетату візуальним тест-методом / Т. Є. Кеда // Вісн. Київ. нац. унів. імені Т. Шевченка. Сер. Хімія. – 2013. – № 1 (49). – С. 33–35.
7. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
8. Красовицкий Б. М. Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
9. Пилипенко А. Т. Изучение кислотно-основных свойств 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазола и взаимодействие реактива с катионами металлов / А. Т. Пилипенко, Е. А. Пархоменко, С. Д. Исаев // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 7. – С. 741–744.
10. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
11. Пилипенко А. Т. Комплексообразование металлов подгруппы цинка с 4-метил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом и 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазолом / А. Т. Пилипенко, Е. А. Каретникова // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 6. – С. 1116–1120.
12. Пилипенко А. Т. Исследование комплексообразования меди с 4-метил-2-(2-оксинафтилазо-1)тиазолом и 4-адамантил-2-(2-оксинафтилазо-1)тиазолом / А. Т. Пилипенко, Е. А. Каретникова, В. В. Трачевский // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 10. – С. 1787–1792.
13. Бишоп Э. Индикаторы: в 2-х т. – Т. 1. – М.: Мир, 1976. – 496 с.

Одержано редакцією 10.12.13

Прийнято до публікації 23.12.13

Аннотация. Бардак В. И., Кеда Т. Е., Линник Р. П., Запорожец О. А. **Флуоресценция 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола и его комплексов с Cu(II), Zn(II) и Ni(II) в растворе и на поверхности силикагеля.** *Исследованы спектрально-флуоресцентные свойства 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола в растворе и иммобилизованного на поверхности кремнезема. Показано, что интенсивность флуоресценции ацетонитрильных растворов реагента линейно растет с увеличением его концентрации до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Положение максимума в спектре флуоресценции зависит от формы реагента в растворе: максимум анионной формы смещен bathochromно ($\Delta\lambda = 100$ нм) относительно максимумов протонированной и молекулярной форм реагента ($\lambda = 350$ нм). Флуоресцентные свойства после иммобилизации на поверхности высокодисперсного силикагеля сохраняются. Изучено влияние ионов Cu(II), Zn(II) и Ni(II) на интенсивность флуоресценции в гомогенной и гетерогенной системах. Показано, что флуоресцентно активными являются низкокоординированные комплексы Zn(II) и Ni(II). Ионы Cu(II) линейно тушат флуоресценцию реагента как в растворе, так и на поверхности силикагеля. С использованием метода флуоресценции изучено комплексообразование ионов металлов с реагентом в растворе и рассчитаны константы устойчивости низкокоординированных комплексов. Показана перспективность применения изучаемого реагента для флуоресцентного и сорбционно-флуоресцентного определения ионов Cu(II), Zn(II) и Ni(II).*
Ключевые слова: 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол, сорбция, силикагель, флуоресценция, комплексообразование.

Summary. Bardak V. I., Keda T. Ie., Linnik R. P., Zaporozhets O. A. **Fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol and its complexes with Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in solution and on silica surface.** *The fluorescence spectral properties of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface were studied. The fluorescence intensity of the reagent solutions in acetonitrile increases linearly*

with its concentration up to $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. The peak position in the fluorescence spectrum depends upon the reagent form in solution. The peaks of the emission spectrum of protonated and molecular forms are observed at 350 nm. The emission spectrum of the anionic form shifts to longer wavelengths ($\Delta\lambda = 100$ nm) and the peak is observed at 450 nm. The emission spectra reveal that 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol is luminescent in both the acetonitrile solutions and on the silica surface. The influence of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) on fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol in solution and immobilized on silica surface have been studied at the optimal conditions of the interaction. The fluorescence intensity of the fluorophore increases in the presence of Zn(II) and Ni(II). The fluorophore is quenched by the Cu(II). These facts have been used to the obtaining of the calibration curves for the Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions determination by fluorescent and sorption-fluorescent methods. The sensitivity of the methods of Cu(II) and Ni(II) sorption-fluorescent determination is 10-fold higher than that of the fluorescent method. The limits of detection of the sorption-fluorescent method are 0,19 mg/L Zn(II), 0,026 mg/L Ni(II) and 0,024 mg/L Cu(II). The complexation of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) with 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol using fluorescent method has been investigated. The stability constant of the complexes of the most simple stoichiometry were calculated. The experimental data are in a good agreement with the published stability constants for the analogue of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol-1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol. The stabilities of the complexes are in the order: $\text{CuR}^+ > \text{ZnR}^+ > \text{NiR}^+$. The obtained results show that 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol can be successfully applied as fluorescence reagent for the Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions determination.

Keywords: 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol, sorption, silica, fluorescence, complexation.