

Н. І. Смик

Сорбційно-люмінесцентне визначення триклозану у водах

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

Досліджено взаємодію азобарвника на основі триклозану (ТКЗ) і моноватрієвої солі 2-аміно-4,8-дисульфонафталіну з адсорбційно закріпленою на поверхні силікагелю четвертинною амонієвою сіллю. Встановлені умови кількісного визначення ТКЗ за зменшенням інтенсивності люмінесценції солі діазонію безпосередньо в фазі сорбенту. Запропоновано методику сорбційно-люмінесцентного визначення ТКЗ з ГрВ 0,70 мкг/проба.

Триклозан (ТКЗ, 5-хлоро-2-(2,4-дихлорофенокси)-фенол) в останні десятиріччя широко застосовується як протимікробна та протигрибкова добавки в засобах особистої гігієни (вміст до 0,5%) та в спеціальних дезінфекційних медичних засобах (вміст до 1,0%). Надлишкові кількості ТКЗ спричинюють алергічні реакції, згубно впливають на корисну мікрофлору організму, сприяють розвитку нових штамів бактерій, порушують вироблення гормонів, які регулюють ріст та розмноження організмів. Завдяки широкому використанню, ТКЗ є одним із семи органічних забруднювачів, які найбільш часто виявляються в річкових водах, де його вміст коливається в межах від 40 до 140 нг/л [1]. Основне джерело його надходження в навколишнє середовище — це побутові стоки, в яких вміст ТКЗ за різними даними становить 0,1–562,0 мкг/л (неочищені) та 0,035–2,70 мкг/л (очищені) [2, 3]. У природних водоймах під дією світла ТКЗ може перетворюватися [4] на діоксини: 2,8-дихлородибензо-р-діоксин та 2,7-дихлородибензо-р-діоксин, а при наявності Cl₂ — на більш токсичні 2,3,7,8-тетрахлородибензодіоксин та ін., що спричинюють виникнення онкозахворювань і належать до суперекотоксикантів. Отже, необхідність контролю вмісту ТКЗ у побутових стічних водах та об'єктах довкілля беззаперечна.

Основну частину розроблених методик визначення ТКЗ становлять хроматографічні — газова [5, 6] та рідинна [7, 8], головними недоліками яких є висока вартість, тривалість та трудомісткість аналізу. Обмеженнями більш дешевих та експресних методів вольтамперометричного [9] та хемілюмінесцентного [10] визначення ТКЗ є недостатня вибірковість та відтворюваність. Спектрофотометричні [11, 12] та сорбційно-спектроскопічна [13] методики є недостатньо чутливими для визначення ТКЗ на рівні його вмісту у водах. Метою даної роботи було збільшення чутливості визначення ТКЗ шляхом поєднання сорбційного концентрування з люмінесцентним детектуванням у фазі сорбенту.

Для приготування вихідних розчинів використовували реактиви марки “х. ч.” й “ч. д. а.” та дистильовану воду. Вихідний розчин ТКЗ ($3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували розчиненням точної наважки в 0,1 моль/л розчині NaOH. Вихідні розчини моноватрієвої солі 2-амінонафталін-4,8-дисульфоїкислоти (сполука I) (1% за масою), фенолу ($3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та NaNO₂ (1% за масою) готували розчиненням наважки реагенту у воді. Підготовку та модифікування силікагелю (СГ) SG-60 з $S_{\text{пов}} = 490 \text{ м}^2$ та $d_{\text{пор}} = 6 \text{ нм}$ фірми “Merck” нітратом тетрадецил амонію (ЧАС) проводили, згідно з рекомендаціями, наведеними у статті [14]. Використовували модифікований сорбент ЧАС–СГ з ємністю за реагентом 25 мкмоль/г.

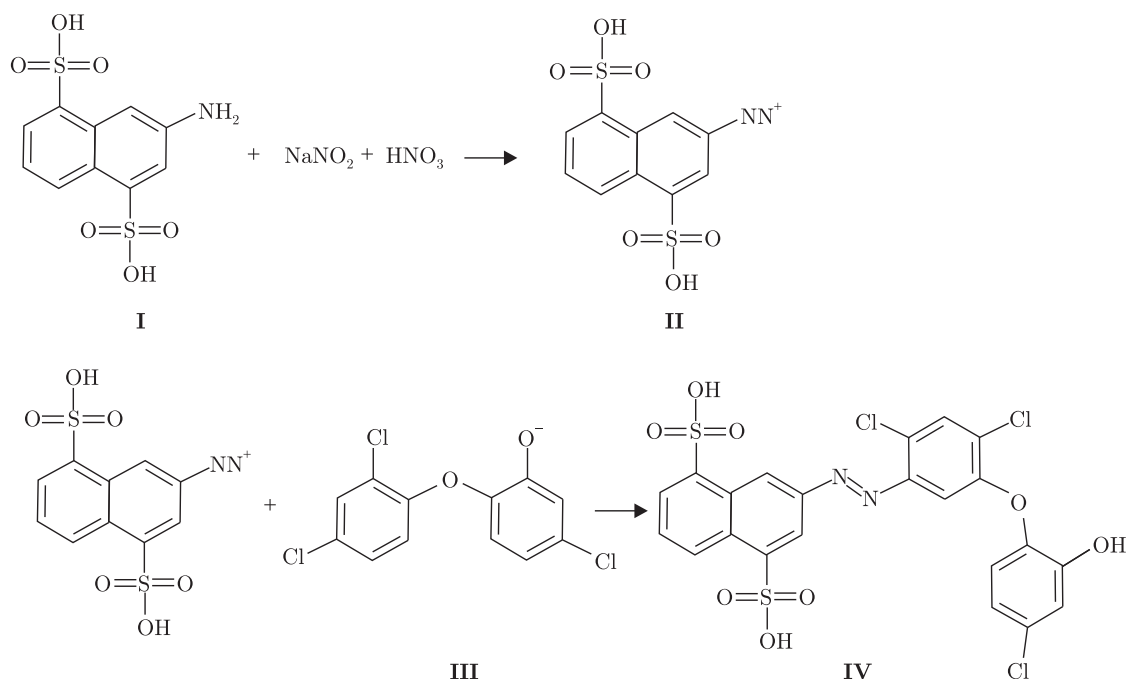


Рис. 1. Схема утворення азобарвника

Спектри збудження та люмінесценції реєстрували на люмінесцентному спектрофотометрі “Perkin Elmer LS 55”, рН розчинів контролювали за допомогою потенціометра EV-74 зі скляним електродом.

Триклозан у розчині не поглинає світло й не має власної люмінесценції у видимій ділянці спектра, але в аніонній формі він здатний вступати в реакції азосполучення із солями діазонію з утворенням азобарвника (рис. 1). Як вихідний амін для отримання солі діазонію (II) було обрано 2-амінонафталін-4,8-дисульфокислоту (I) з огляду на наявність у її молекулі замісника в пароположенні відносно NH_2 -групи, що перешкоджає перебігу побічної реакції утворення азобарвника за участю вихідного аміну, та розвиненої спряженої π -електронної системи, яка сприяє поглибленню забарвлення отриманого азобарвника. Останній (IV) кількісно утворюється при $\text{pH} > 6,3$, але при $\text{pH} > 7,7$ у реакцію азосполучення з II вступають феноли [12], які також присутні в побутових стоках. Для збільшення вибіркості подальші дослідження проводили при $\text{pH} (6,9 \pm 0,1)$ (фосфатний буфер).

Молекули сполук I й II відповідають вимогам до люмінофору [15]: мають розвинену спряжену π -систему та, на відміну від утвореного азобарвника, жорстку структуру. Зіставлення спектрів (рис. 2) підтверджує це припущення. Відсутність зсувів та істотне зменшення максимумів у спектрах збудження та люмінесценції сполуки IV порівняно з відповідними спектрами сполуки II може свідчити про втрату люмінесцентних властивостей солі діазонію при утворенні азобарвника, імовірно, внаслідок втрати жорсткої структури молекули. З рис. 3 видно, що інтенсивність люмінесценції зменшується пропорційно збільшенню вмісту ТКЗ в реакційній суміші (що відповідає збільшенню ступеня перетворення сполуки II у IV).

Лінійність залежності інтенсивності люмінесценції при $\lambda = 445$ нм від концентрації ТКЗ у розчині зберігається в межах його концентрації від 0,2 до 2,1 мг/л. Мінімальна

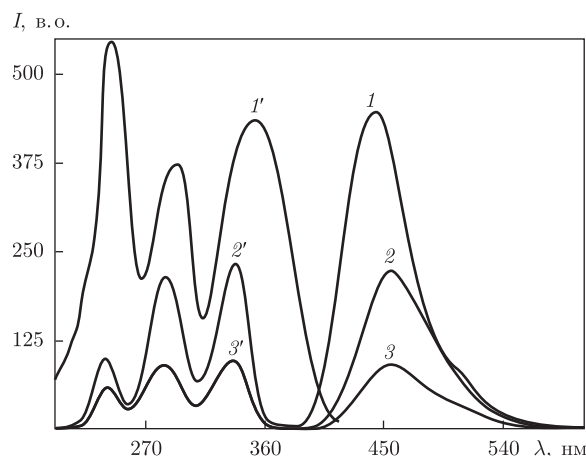


Рис. 2. Спектри збудження ($1'$, $2'$, $3'$) та люмінесценції (1 , 2 , 3) розчинів сполук **I** (1 , $1'$), **II** (2 , $2'$), **IV** (3 , $3'$). Вихідні концентрації, мкмоль/л: **I** й **II** – 16,0, **III** – 2,4; рН ($6,9 \pm 0,1$); $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $\lambda_{\text{ем}} = 450$ нм; $l = 1$ см

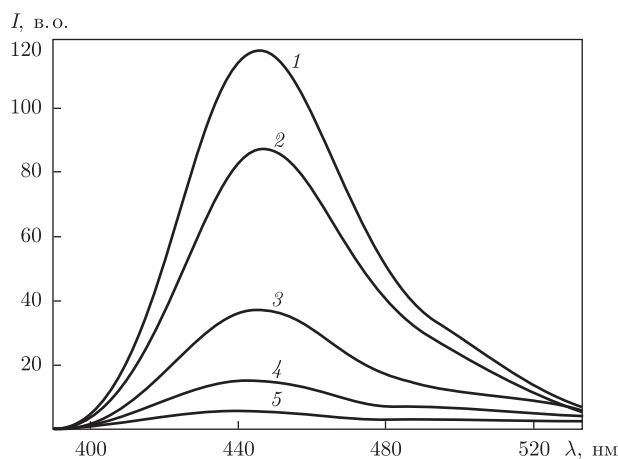


Рис. 3. Спектри люмінесценції розчинів суміші **II** при відсутності (1) та в присутності сполуки **III** (2 – 5). Концентрації, мкмоль/л: **II** – 160,0; **III** – 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5); рН ($6,9 \pm 0,1$); $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $l = 1$ см

визначувана концентрація ТКЗ становить 0,2 мг/л і не дає змоги визначати ТКЗ на рівні його вмісту у водах.

Для зниження межі виявлення проводили попереднє сорбційне концентрування. Раніше було встановлено [12], що сполуки **II** й **IV** адсорбуються на поверхню ЧАС-СГ, сорбційна рівновага в системі встановлюється швидко ($t < 5$ хв), при цьому обидві сполуки вилучаються кількісно ($R > 95\%$), якщо $V/m \leq 1250$ мл/г. Максимальний коефіцієнт розподілу дорівнює $2 \cdot 10^4$ мл/г ($V/m = 1250$ мл/г). З метою запобігання можливого гасіння твердофазної люмінесценції внаслідок присутності NO_3^- [15], його видаляли з поверхні сорбенту шляхом попередньої обробки розчином 3 моль/л NaCl впродовж 15 хв та двічі водою. Як видно із спектрів, наведених на рис. 4, інтенсивність твердофазної люмінесценції зменшується із збільшенням вмісту сполуки **IV** в суміші.

Лінійність градувального графіка в координатах $1/I_{455} - C(\text{ТКЗ})$ зберігається в межах від 28 до 725 мкг/л ($V/m = 125$ мл/г). Встановлено, що основні макро- й мікрокомпоненти

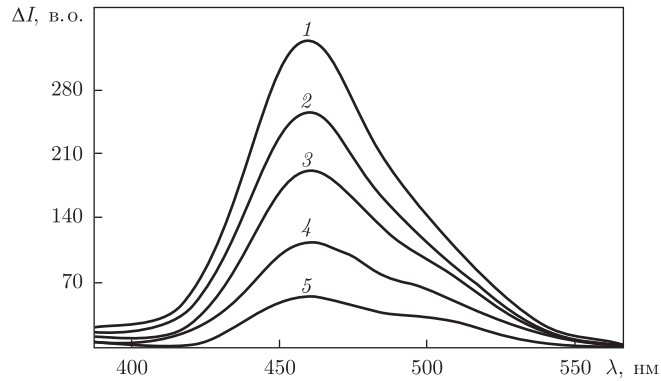


Рис. 4. Спектри люмінесценції ЧАС-СГ після контакту з розчинами суміші **II** й **IV**. Вихідні концентрації, мкмоль/л: **II** – 16,0; **III** – 0 (1), 0,08 (2), 0,32 (3), 0,60 (4), 1,60 (5); рН (6,9 ± 0,1); $V/m = 125$ мл/г; $\lambda_{\text{зб}} = 335$ нм; $d = (19,0 \pm 0,5)$ мм; $m = 0,05$ г

побутових стоків, зокрема еквімолярні кількості фенолу та гумінові речовини (<0,05 мг/л), не заважають визначенню ТКЗ. На підставі проведених досліджень було розроблено гібридну сорбційно-люмінесцентну методику з межею виявлення 0,7 мкг при $V_{\text{max}} = 125,0$ мл та $m_{\text{min}} = 0,100$ г.

Таким чином, у ході дослідження було показано, що поєднання сорбційного концентрування з твердофазним люмінесцентним детектуванням дає змогу істотно підвищити чутливість визначення ТКЗ й розробити простий і дешевий спосіб контролю його вмісту у водах очисних споруд.

Автор висловлює подяку д-ру хім. наук О. А. Запорожець та с. н. с. Р. П. Линнику за допомогу в організації експерименту та обговоренні отриманих результатів.

1. Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T. et al. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams 1999–2000 – a national reconnaissance // Environ. Sci. Technol. – 2002. – No 36. – P. 1202–1211.
2. Sabaliunas D., Webb S. F., Hawk A. et al. Environmental fate of triclosan in the river Aire basin // UK. Water Res. – 2003. – No 37. – P. 3145–3154.
3. Halden R. U., Paul D. H. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in U.S. Water resources // Environ. Sci. Technol. – 2005. – No 39. – P. 1420–1426.
4. Rule K. L., Ebbett V. R., Vikesland P. J. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan // Ibid. – 2005. – No 39. – P. 3176–3185.
5. Canosa P., Rodri'guez I., Rubi' E., Cela R. Determination of parabens and triclosan in indoor dust using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with tandem mass spectrometry // Anal. Chem. – 2007. – No 79. – P. 1675–1681.
6. Gatidou G., Thomaidis N. S., Stasinakis A. S., Lekkas T. D. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2007. – No 1138. – P. 32–41.
7. Chu S., Metcalfe C. Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry // Ibid. – 2007. – No 1164. – P. 212–218.
8. Quintana J., Reemtsma T. Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry // Rapidly Comm. Mass Spectr. – 2004. – No 18. – P. 765–774.
9. Amiri M., Shahrokhian S., Psillakis E., Marken F. Electrostatic accumulation and determination of triclosan in ultrathin carbon nanoparticle composite film electrodes // Anal. Chim. Acta. – 2007. – No 593. – P. 117–122.

10. Song S., Song Q., Chen Z. Online phototransformation – flow injection chemiluminescence determination of triclosan // Anal. and Bioanal. Chem. – 2008. – No 387. – P. 2917–2922.
11. Lu H., Ma H., Tao G. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products // Spectrochim. Acta Part A. – 2009. – No 73. – P. 854–857.
12. Kysliak O. I., Smyk N. I. Visual spectroscopy detection of triclosan // Chem. Pap. – 2010. – 64, No 4. – P. 523–527.
13. Syvulych A., Smyk N. Hyphenation spectroscopic methods for determination of triclosan in waters // 6th Intern. chem. conf., Toulouse-Kiev, 30 May – 1 June, 2011. – Toulouse, 2011. – P. 77.
14. Запорожец О. А., Зинько Л. С., Качан И. А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде // Журн. аналит. химии. – 2007. – 62, № 12. – С. 1271–1275.
15. Лажович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – Москва: Мир, 1986. – 272 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.12.2012

Н. И. СМЫК

Сорбционно-люминесцентное определение триклозана в водах

Исследовано взаємодія азокрасителя на основі триклозана (ТКЗ) і моносодієвої солі 2-аміно-4,8-дисульфонафталину з адсорбційно закріпленою на поверхності силікагеля четвертичної аммонієвої солю. Установлені умовия кількісного визначення ТКЗ по зменшенню інтенсивності люмінесценції солі діазонія непосредственно в фазі сорбента. Предложена методика сорбційно-люмінесцентного визначення ТКЗ с ПрО 0,70 мкг/проба.

N. I. Smyk

Sorption-luminescence determination of triclosan in waters

The interaction of an azo dye based on triclosan and monosodium salt of 2-amino-4,8-disulfonaphthalene with quaternary ammonium salt immobilized on the silica surface is studied. The optimal conditions for the quantitative determination of triclosan by a decrease in the luminescence in the sorbent phase are established. The technique of sorption-luminescence determination of triclosan with LD 0.70 µg/sample is proposed.