

Katedra i Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Lekarski, Akademia Medyczna w Lublinie  
Kierownik: doc. dr hab. Stanisław Biliński

Stanisław BILIŃSKI, Janusz KLIMEK,  
Diwa MISIUNA

**Badania metodyczne nad przydatnością pochodnych 2-hydrazynotiazolu do wykrywania mikrogramowych ilości jonów metali na bibule.**

**II. Analiza ilościowa jonów  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  sposobem bezpośredniego planimetrowania plam**

Методические исследования пригодности производных 2-гидразинотиазола для выявления микрограммных количеств ионов металлов на бумаге. Часть II. Количественный анализ ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  способом непосредственного планиметрирования пятен

Methodical Investigations on the Usefulness of 2-hydrazinotiazole Derivatives for Detecting Microgram Amounts of Metal Ions on Paper Chromatograms.

II. Quantitative Analysis of  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  Ions by Planimetry of Direct Spots

W trakcie badań nad przydatnością pirydolowych pochodnych 2-hydrazyno-4-R-tiazolu do testowania mikrogramowych ilości jonów metali (7) zauważono zależność pomiędzy ilością naniesionego na bibulę jonu, a powierzchnią wywołanej plamy. Dlatego też postanowiono zbadać możliwość wykorzystania wyżej wspomnianych połączeń do oznaczeń ilościowych, w oparciu o zdobyte uprzednio doświadczenia (4).

**METODY BADAŃ I MATERIAŁY**

Do rozdzielania jonów  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  stosowano metodę chromatografii bibulowej wstępującej, na bibule Whatman Nr 1 oraz układy solwentów:

- butanol — aceton — 9,8 n HCl w stosunku objętościowym 40:30:30,
- aceton — 5,5 n HCl w stosunku objętościowym 84:16.

Jako wywoływacza plam kationów używano 0,4% roztworu 2-/2-nikotynoilo-hydrazyno/-4-metylotiazolu (I). Do wywoływania plam  $Ni^{2+}$  stosowano również 0,4% roztwór 2-/2-nikotynoilo-hydrazyno/-4-p-metoksytiazolu (Ib). Oba roztwory metanolowoacetonowe (1:1). Roztwory soli metali przygotowywano z odczynników cz. d. a. i wody redestylowanej. Stężenia manganu, kobaltu i niklu oznaczano kompleksometrycznie (6). Powierzchnię plam mierzono przy użyciu planimetru produkcji NRD. Błąd pomiaru wyznaczano drogą rachunku statystycznego zakładając prostoliniową zależność pomiędzy powierzchnią plamy, a logarytmem stężenia badanego jonu (1, 2, 3, 4).

## BADANIA WŁASNE

Przygotowanie bibuły chromatograficznej, nanoszenie kationów, rozwijanie i wywoływanie chromatogramów wykonano jak w części I naszej pracy (7). Czas rozwijania chromatogramów dla rozpuszczalnika a) wynosił od 18 do 20 godz., dla rozpuszczalnika b) od 6 do 7 godz. Po wywołaniu chromatogramów natychmiast mierzono powierzchnię plam kationów. Zakres stężeń stosowanych do wyznaczania prostych wzorcowych dobierano eksperymentalnie, przy czym za dolną granicę przyjęto te stężenia, którym odpowiadała powierzchnia plamy nie mniejsza niż 40 mm<sup>2</sup>.

Dla przykładu podano w tab. 1 wielkości zmierzonych plam kationu kobaltowego w uzależnieniu od ilości naniesionego jonu.

Tab. 1. Zależność wielkości plamy kationu kobaltowego od ilości naniesionego jonu  
The relation between the size of Co<sup>2+</sup> spot and the amount of dropped ion

Ilość Co <sup>2+</sup> w µg	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2
Powierzchnia plamy w mm <sup>2</sup>	100	160	200	240	260	320

Tab. 2. Rozrzut wyników uzyskany przy oznaczaniu mikrogramowych ilości jonów Mn<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup>

Dispersion of results obtained during the determination of microgram amounts of Mn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions

Nr kol.	Ilość jonu w µg·10 <sup>3</sup>	Średni rozrzut w %		
		Ni <sup>2+</sup>		Mn <sup>2+</sup>
		odczynnik I	odczynnik Ib	odczynnik I
1	7,8	—	—	5,2
2	15,6	—	—	0,6
3	31,2	19,1	10,1	3,14
4	62,5	4,58	5,8	0,8
5	125,0	1,49	2,1	1,25
6	250,0	7,3	4,6	5,3
7	500,0	7,4	7,2	0,36
8	1000,0	2,7	2,3	2,5
9	2000,0	2,7	5,2	0,14
10	4000,0	3,6	5,3	1,80
11	8000,0	5,2	2,7	—

Tab. 2 podaje średni rozrzut wyników uzyskanych dla jonów Mn<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> (10 chromatogramów). W tab. 2 nie pomieszczono rozrzutu wyników dla jonu kobaltowego, gdyż w trakcie obliczeń zauważono, że roz-

rzut wyników dla stężeń mniejszych od 0,2  $\mu\text{g}$  jest bardzo duży (powyżej 20%). Odchylenia od prostej prób wzorcowych były zawsze dodatnie (błąd systematyczny). Zakładając, że przyczyną tego zjawiska może być skokowa zmiana grubości warstwy wywołanej plamy, postanowiono badać uprzednio zakres stężeń rozpatrzyć w dwóch przedziałach. Od 0,02 do 0,2  $\mu\text{g}$  oraz od 0,2 do 4,0  $\mu\text{g}$  i dla każdego z wymienionych zakresów obliczyć odrębne współczynniki kierunkowe prostych wzorcowych. Przygotowano nowe serie roztworów zmniejszając różnice stężeń pomiędzy kolejnymi roztworami serii i wykonano chromatogramy. Otrzymane w obu metodach obliczeń wyniki ilustruje tab. 3.

Tab. 3. Średni rozrzut wyników uzyskany przy oznaczaniu mikrogramowych ilości jonów  $\text{Co}^{2+}$ , w zakresie stężeń: 0,04 — 4  $\mu\text{g}$ , 0,02—0,2  $\mu\text{g}$  i 0,2—4  $\mu\text{g}$   
Mean dispersion of results obtained during the determination of microgram amounts of  $\text{Co}^{2+}$  ions within the concentration range of 0.04 — 4  $\mu\text{g}$ , 0.02 — 0.2  $\mu\text{g}$  and 0.2 — 4  $\mu\text{g}$

Nr kol.	Ilość $\text{Co}^{2+}$ w $\mu\text{g}$	Średni rozrzut w %		
		zakres 0,04—4 $\mu\text{g}$	zakres 0,02—0,2 $\mu\text{g}$	zakres 0,2—4 $\mu\text{g}$
1	0,02	—	4,80	—
2	0,04	37,61	5,80	—
3	0,06	17,20	2,20	—
4	0,08	15,32	2,20	—
5	0,10	15,56	3,20	—
6	0,20	7,25	2,10	3,62
7	0,40	7,16	—	3,65
8	0,60	6,61	—	4,58
9	0,80	4,02	—	3,34
10	1,00	4,81	—	3,01
11	2,00	4,72	—	2,54
12	4,00	5,58	—	2,40

Jak wynika z tab. 3 wyliczenie odrębnych prostych wzorcowych dla dwóch zakresów stężeń, wybitnie wpłynęło na zmniejszenie rozrzutu wyników. Należy jednak podkreślić, że wyliczone wartości średniego rozrzutu (tab. 2 i 3), aczkolwiek są oceną wartości metody, nie mogą być uważane za błąd metody. Nie można korzystać z raz obliczonych zależności cyfrowych przy kreśleniu prostych wzorcowych z innych chromatogramów (5). Obliczenia mogą być odniesione tylko do jednego chromatogramu. Za błąd metody należy uważać każdorazowe maksymalne odchylenie prób wzorcowych od prostej wzorcowej, zakładając, że odchylenia prób badanych na danym chromatogramie będą tego samego rzędu.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że 2-/2-nikotynoilohydrazyno-/4-metylotiazol (I) może być stosowany do ilościowego oznaczania mikro, a nawet milimikrogramowych ilości jonów  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  metodą bezpośredniego planimetrowania plam. W zakresie 0,008—4  $\mu g$  dla jonów  $Mn^{2+}$ , 0,02—4  $\mu g$  dla jonów  $Co^{2+}$  oraz 0,06—8  $\mu g$  dla jonów  $Ni^{2+}$ , zależności pomiędzy wielkością plamy, a logarytmem stężenia badanych jonów są prostoliniowe. Do oznaczania jonów  $Ni^{2+}$  może być również wykorzystany 2-/2-nikotynoilohydrazyno/4-p-metoksytiazol (Ib), chociaż roztwory tego odczynnika są mało trwałe.

## PIŚMIENNICTWO

1. Brimley R. C.: Nature (London) **163**, 215—218, 1949.
2. Fischer F. G., Dörfel H.: Biochem. Z. **324**, 544—566, 1954.
3. Fisher R. B., Parson D. S., Morrison G. A.: Nature **161**, 764—765, 1948.
4. Krzeczowska I., Biliński S., Klimek J., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. D, **20**, 123—128, 1965.
5. Niewiarowicz A.: Przem. Spoż. **9**, 501—505, 1955.
6. Welcher F. J.: „Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego” (tłum. z jęz. angielskiego) W.N.T. Warszawa 1963 a), str. 218, b) str. 230, c) str. 234.
7. Biliński S., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. D, **23**, 405—413, 1970.

Otrzymano 12 I 1970.

## РЕЗЮМЕ

Авторы установили, что пиридоилные производные 2-гидразинотиазола можно применять для количественного обозначения микрограммных количеств ионов некоторых металлов при помощи непосредственного планиметрирования цветных пятен на бумажных хроматограммах. Самые лучшие результаты получены для ионов:  $Mn^{2+}$  (концентрация 0,008—0,4  $\mu g$ );  $Co^{2+}$  (0,02—4,0  $\mu g$ );  $Ni^{2+}$  (0,06—8,0  $\mu g$ ).

## SUMMARY

The authors showed that pyridoyl derivatives of 2-hydrazinothiazole may be used for quantitative determination of microgram amounts of some metal ions by means of planimetry of colour spots on paper chromatograms. The best results were obtained for the ions:  $Mn^{++}$ ,  $Co^{++}$  and  $Ni^{++}$  within the concentration range of 0.008—4.0, 0.02—4.0 and 0.06—8.0 micrograms, respectively.