Methods and objects of chemical analysis, 2015, Vol. 10, No. 2, 80–88

The Application of 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol in Extraction-Photometric Analysis of the Main Soils Pollutants Content (Copper, Zinc, Cadmium and Lead)

A.M. Tupys*, O.S. Tymoshuk, P.V. Rydchuk

Ivan Franko National University, Chemistry Faculty, Kyryla and Mefodia str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;
*e-mail: andriytupys@ukr.net

Recieved: January 03, 2015; Accepted: April 28, 2015

The possibility of the extraction-photometric determination of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) with a new organic reagent 1-(benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol (BnTAN) was investigated. The reagent creates chelate complex compounds with Cu(II), Cd(II) and Zn(II) ions (ε_{590}(Cu(II)) ≈ $2.2\cdot10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}, ε_{595}(Cd(II)) ≈ $1.9\cdot10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}, ε_{600}(Zn(II)) ≈ $2.1\cdot10^4$ L·mol^{-1}·cm^{-1}). Optimal conditions for the extraction of Cu(II), Cd(II) and Zn(II) complexes into carbon tetrachloride were found. By means of the mole-ratio method and the method of continuous variations it was established that two molecules of BnTAN and one ion of the transition metal take part in the creation of the complex compound. Sensitive methods (C_{min} ~ $2.0\cdot10^{-6}$ mol·L^{-1}) of Cu(II), Cd(II) and Zn(II) extractive-photometric determination were developed. The possibility of the consequent extraction-photometric determination of each metal was shown. Methods was tested on model solutions and applied for the determination of transition metals in alloys and soils.

Keywords: spectrophotometry, extraction, cooper, cadmium, zinc, thiazolylazonaphthol dyes

Застосування 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафталeн-2-олу в екстракційно-фотометричному аналізі вмісту основних забруднювачів ґрунту (міді, цинку, кадмію і свинцю)

А.М. Тупис*, О.С. Тимошук, П.В. Ридчук

Львівський національний університет ім. І. Франка, хімічний факультет, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна, 79005; *e-mail: andriytupys@ukr.net

Надійшла: 03 січня 2015 р; Прийнята до друку: 28 квітня 2015 р

Досліджено можливість екстракційно-фотометричного визначення Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Zn(II) з новим органічним реагентом – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)-азонафталeн-2-олом (БнТАН). Реагент утворює із іонами Cu(II), Cd(II) та Zn(II) хелатні комплексні сполуки (ε_{590}(Cu(II)) ≈ $2.2\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, ε_{595}(Cd(II)) ≈ $1.9\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, ε_{600}(Zn(II)) ≈ $2.1\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Знайдено оптимальні умови для екстракції комплексів Cu(II), Cd(II) та Zn(II) у тетрахлорметан. Методами зсуву рівноваги та ізомолярних серій встановлено, що в утворенні комплексної сполуки беруть участь дві молекули БнТАН і один іон перехідного металу. Розроблені чутливі ($C_н$ ~ $2.0\cdot10^{-6}$ моль/л) методики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II), Cd(II) та Zn(II). Показана можливість послідовного екстракційно-фотометричного визначення кожного з металів. Методики апробовано на модельних розчинах та використано для визначення перехідних металів у сплавах та у ґрунтах.

Ключові слова: спектрофотометрія, екстракція, мідь, кадмій, цинк, тіазолілазонафтолові барвники

За шкідливою дією для людського організму такі забруднювачі навколишнього середовища, як важкі метали, поступаються хіба що радіоактивним ізотопам і пестицидам. У роботах, присвячених проблемам забруднення навколишнього природного середовища та екологічного моніторингу, на сьогоднішній день до важких металів відносять більше 40 елементів періодичної системи з атомною масою понад 50 атомних одиниць: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi та ін. При цьому важливу роль при поділі на категорії важких металів відіграють такі умови: їх висока токсичність для живих організмів у відносно низьких концентраціях, а також здатність до біоакумуляції і біомагніфікації [1].

На особливу увагу заслуговують такі забруднювачі ґрунту, як цинк, кадмій, свинець і мідь. Граничні вмісти рухливих форм цих металів у

© A.M. Tupys, O.S. Tymoshuk, P.V. Rydchuk

ґрунтах, які регулюються стандартами, дуже низькі (~ 1 мг/кг) [2], що зумовлює потребу визначати їх кількість з допомогою нових чутливих методів аналітичної хімії.

Розглядаючи спектрофотометрію як метод визначення важких металів у вигляді комплексних сполук, можна запропонувати велику кількість різноманітних реагентів, які змінюють своє забарвлення в присутності іонів металів [3-6]. Останнім часом добре зарекомендували себе похідні тіазолу, а саме тіазолілазонафтолові барвники. Вони крім цікавих аналітичних властивостей проявляють також протипухлинну дію. Саме тому використання їх в якості реагентів для визначення окремих важких металів є перспективним [7-10]. Крім того, застосування для аналізу спектрофотометрії є зручним і дешевим, що особливо вигідно для лабораторій країн, що розвиваються.

Попередньо було досліджено взаємодію одного із представників тіазолілазонафтолових барвників – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (БнТАН) – із іонами кадмію(II), цинку(II), кобальту(II) та міді(II) та запропоновано методи їх визначення із достатньо хорошою точністю [11]. Проте виникла потреба у аналізі цих іонів у сумісній присутності, наприклад, у ґрунтах.

Метою роботи є дослідження можливості селективного екстракційно-фотометричного визначення іонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) за сумісної присутності. В разі вирішення поставленого завдання можливим було б одночасне визначення цих металів в природній сировині з використанням одного аналітичного реагенту, що значно спростило б виконання аналізу.

Матеріали і методика досліджень

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на pH-метрі pH-150 МА за допомогою комбінованого скляного електрода (виробництво Гомельського заводу вимірювальних приладів, Білорусь).

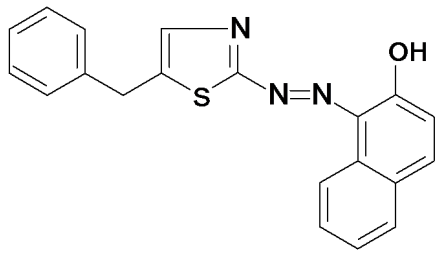
Вимірювання світлопоглинання проводили на комп'ютеризованому спектрофотометрі ULAB 108 UV, в кварцових та скляних кюветах з l = 1.0 см (λ від 250 до 900 нм із кроком у 2 нм) та фотоколориметрі КФК-3, в кюветах з l = 1.0-5.0 см. У якості розчину порівняння використовувалась дистильована вода або екстрагент.

Кипляча водяна баня застосовувалася для пришвидшення процесу комплексоутворення.

Потрібне значення pH створювали додаючи розчини HCl (pH = 1.0-3.0); CH_3COOH (pH = 3.5-7.0), $NH_3 \cdot H_2O$ (pH = 7.0-10.0), NaOH (pH > 10) залежно від завдання експерименту. Розчини іонів важких металів готували розчиненням їх розчинних солей – $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ – у дистильованій воді, додаючи невелику кількість кислоти, що відповідає аніону солі, для уникнення гідролізу металів.

Усі реактиви та органічні розчинники, які використовували для дослідження екстракції, були кваліфікації «х.ч.» та «ч.д.а.» Стандартні та робочі розчини готували на дистильованій воді.

Вихідний розчин 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азонафтален-2-олу концентрації $1.00 \cdot 10^{-3}$М готували розчиненням точної наважки реагенту в етиловому спирті (96%). Цю речовину було синтезовано при азосполученні 2-аміно-5-бензилтіазолу із 2-нафтолом за допомогою натрій нітриту в середовищі натрій гідроксиду при 0 °С. Попередньо БнТАН перекристалізовували з етилового спирту (чистота реагенту, встановлена хроматографічно із мас-спектральною детекцією, складає 93.19%). Робочі розчини БнТАН готували розведенням аліквоти вихідного розчину в етанолі, бо водні розчини цієї речовини є нестійкими у часі через її погану розчинність у воді. Структурна формула реагенту:



Підтвердження чистоти реагенту було проведено на аналізаторі елементного складу «Elementar» моделі «Vario EL III». Результати аналізу, підсумовані у табл. 1, підтверджують теоретично обраховані вмісти елементів у молекулі речовини (Mr(БнТАН) = 345.42).

Таблиця 1. Результати аналізу елементного складу 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (n = 3).

Елемент	$\omega_{теор.}$	$\omega_{експ.}$	$S_{відн.}$,%	$S_{абс.}$
%N	12.17	11.41	0.351	0.040
%C	69.54	68.56	0.023	0.016
%S	9.283	9.523	0.951	0.091
%H	4.377	4.273	1.653	0.071

Для кожного визначуваного іона було проведено дослідження для встановлення екстрагенту, що володіє найкращими екстракційними характеристиками. Крім того, також було знайдено інтервал кислотності середовища, при якому утворюються та екстрагуються комплекси кожного з металів, оскільки найчастіше послідовну екстракцію проводять саме змінюючи кислотність середовища водної фази. У нашому випадку зміна pH для послідовної екстракції – єдиний варіант розділення досліджуваних металів, тому

що вони характеризуються близькими хімічними властивостями і здійснити селективне маскування дуже важко.

При встановленні оптимального екстрагента для комплексів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) з БнТАН досліджено різнотипні полярні та неполярні розчинники. При визначенні розчинника з найкращими екстракційними характеристиками завдання концентрування елемента було не першочерговим (співвідношення водної (V(B)) та органічної (V(O)) фази 1:1).

Вихідні розчини сплавів готували розчиненням наважки масою 0.100 г і доведенням об'єму розчину у колбах місткістю 50.0 мл. Головним компонентом сплавів із маркуванням «М» (бронзи) була мідь, тому розчинення проводили у 20 мл царської водки ($V(HNO_3):V(HCl) = 1:3$). Сплав маркування «А» (силумін) не розчинявся у суміші кислот, бо у ньому найбільше міститься алюмінію. Тому спочатку його розчиняли у розчині NaOH для переведення алюмінію у розчинну форму тетрагідроксоалюмінату: до наважки сплаву масою 0.100 г у термостійкій склянці додано 2.0 мл розчину NaOH з концентрацією 10.0М; по закінченні бурхливої реакції склянку ставлять на піщану баню і нагрівають до повної зупинки розчинення сплаву, тоді охолоджують і розводять лужний розчин 20-25 мл води. Після цього до холодного розчину обережно додають 20 мл царської водки і випарюють його на піщаній бані. Тоді додають у склянку 20 мл розчину HCl (1:4), переносять його у мірну колбу і доводять рівень розчину до мітки.

Робочі розчини сплавів готували розведенням вихідних розчинів.

Універсальну буферну суміш (УБС), отриману змішуванням розчинів ортофосфатної, ацетатної та борної кислот (кінцева концентрація компонентів – 0.50 М), використовували для збереження сталої кислотності середовища в межах pH 2.0-12.0.

Для аналізу ґрунтів із зразків було одержано витяжки валового вмісту. Для цього відбирали зразок ґрунту масою 0.5 кг, ретельно перемішували його; висушували зразок при 50-60 °С, тоді відбирали точну наважку 4 г ґрунту і додавали до неї 20 мл концентрованої HNO_3, нагрівали суміш на киплячій водяній бані протягом 3-4 год.. Після цього розчин відфільтровували і переносили в мірну колбу місткістю 50.0 мл.

Методика екстракційно-фотометричного визначення важких металів у сплавах та ґрунтах. Об'єми розчинів БнТАН ($1.00\cdot10^{-3}$М), розчину аналізованої проби сплаву або ґрунту та універсальної буферної суміші вносять у колбу місткістю 25.0 мл, до них додають дистильовану воду до загального об'єму ~20 мл. Тоді підводять pH до потрібного значення за допомогою розведених розчинів NaOH та HCl. Після цього дистильованою водою доводять рівень розчину в колбі до мітки і переносять у ділильну лійку місткістю 50-100 мл. До розчину додають 10.0 мл тетрахлорметану і струшують отриману суміш протягом ~5 хв. Зливають органічний екстракт у заздалегідь висушену колбу місткістю 25.0 мл, а до водної фази додають другу порцію 10.0 мл розчинника і повторюють екстрагування. Після зливання екстракту рівень розчину в колбі доводять до мітки чистим розчинником, до нього додають безводний Na_2SO_4 для осушування і фотометрують розчин відносно CCl_4.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження в системі Cu(II)-БнТАН. При екстракції комплексів Cu(II) з БнТАН полярними екстрагентами ефективність екстракції є високою, проте контрастність реакції низька. Саме через повне накладання електронних спектрів поглинання БнТАН та його комплексу з купрумом(II) (рис. 1) не рекомендовано проводити визначення Cu(II), використовуючи полярні екстрагенти.

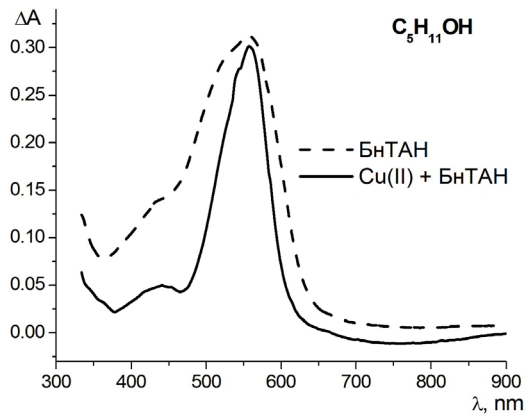


Рис. 1. Електронні спектри поглинання БнТАН та його комплексу з Cu(II) в полярному розчиннику (пентанолі) ($C_{БнТАН} = 2.1\cdot10^{-5}$М, $C_{Cu(II)} = 5.0\cdot10^{-5}$М; екстракція 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см, pH 7.0).

При використанні в якості екстрагентів неполярних органічних розчинників (рис. 2), на відміну від полярних, контрастність реакції є високою ($\Delta\lambda_{max}$~80 нм).

У випадку екстракції важкими неполярними розчинниками (тетрахлорметаном чи хлороформом) оптична густина екстрактів є вищою, ніж у випадку легкого розчинника (бензен та ін.). Крім того, використання легкого органічного розчинника додатково ускладнює аналіз попередньою процедурою відділення водної фази, оскільки вона утворюватиме нижній шар в ділильній лійці.

Водні розчини комплексу були нестійкими в часі, що проявлялося у повільному випаданні осаду фіолетового кольору. Зате екстракти сполуки у тетрахлорметані та толуені залишалися стійкими впродовж доби, про що свідчило незмінні значення оптичних густин розчинів.

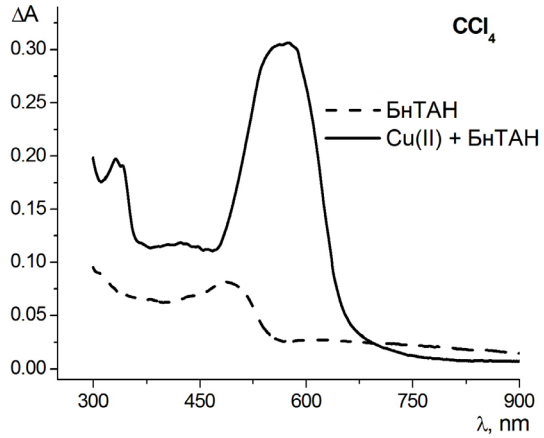


Рис. 2. Електронні спектри поглинання БнТАН та комплексів Cu(II) з БнТАН в неполярному органічному розчиннику на прикладі тетрахлорметану ($C_{БнТАН}$ = 2.1·10^{-5}M, $C_{Cu(II)}$ = 5.0·10^{-5}M; екстракція 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см, pH 7.0).

Таким чином, згідно з експериментальними даними найкращими екстракційними характеристиками для екстракційно-фотометричного визначення купруму(II) з БнТАН володіє CCl_4. Для цього екстрагента характерна хороша контрастність реакції.

Підібравши ефективний екстрагент, було досліджено інтервал кислотності середовища, в якому екстрагується комплекс Cu(II) з БнТАН (рис. 3 (1)). Встановлено, що при pH < 3.0 комплекс Cu(II) з БнТАН не утворюється, оскільки на електронних спектрах поглинання не простежується ні зсув максимуму поглинання, ні утворення плеча поглинання. Максимальний вихід комплексної сполуки спостерігається при pH 6, а також у сильнолужному середовищі.

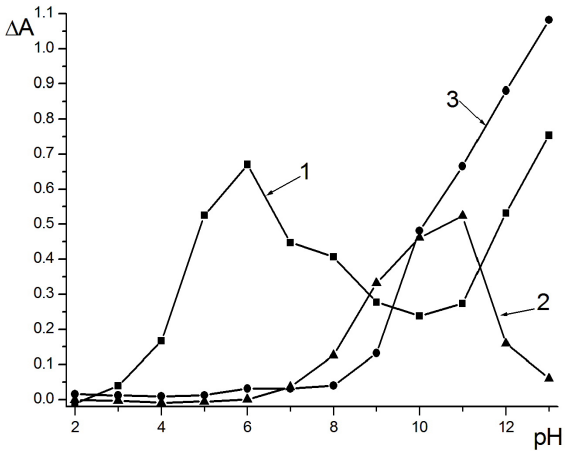


Рис. 3. Залежність оптичної густини екстрактів 1-5-бензил-2-тіазоліл)азо-2-нафтолу з Cu(II) (1), Zn(II) (2) і Cd(II) (3) від кислотності середовища ($C_{БнТАН}$ = 2.0·10^{-5} M, $C_{Me(II)}$ = 1.0·10^{-4}M, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Отже, проаналізувавши електронні спектри поглинання БнТАН за відсутності та за наявності в розчині іонів Cu(II), можна стверджувати, що екстракцію комплексної сполуки найкраще проводити в інтервалі pH 5-7 з середовища ацетатного буферного розчину.

Для аналізу пропонується проводити екстракцію комплексів Cu(II) з БнТАН при pH 6.0, оскільки при цьому значенні практично не утворюються комплексні сполуки Zn(II) і Cd(II) з БнТАН, про що свідчить відсутність поглинання відповідних розчинів при цьому значенні pH.

Також був встановлений склад комплексу купруму(II) з БнТАН за оптимальних умов екстракції з допомогою методів зсуву рівноваги та ізомолярних серій (метод Джоба). Виходячи із кривої, зображеної на рис. 4, співвідношення Cu(II):БнТАН в екстрагованому комплексі рівне 1 до 2.

Поєднавши одержані експериментальні дані з літературною інформацією щодо комплексоутворення купруму з іншими представниками тіазолілазо-реагентів, припускаємо, що іони Cu(II) координуються двома молекулами БнТАН за рахунок йонного зв'язку із атомом Оксигену гіроксо-групи та двом донорно-акцепторним зв'язкам із атомами Нітрогену тіазольного гетероциклу і азо-групи. При чому тут можливі два випадки: якщо координація відбудеться атомом N, який знаходиться ближче до тіазольного кільця, то утворяться 2 шестичленні цикли між йоном металу і двома лігандами, що стабілізує систему; якщо ж у взаємодії візьме участь атом N, ближчий до нафталену, то виникнуть 4 п'ятичленних цикли, що відповідають ще більш стабільній структурі.

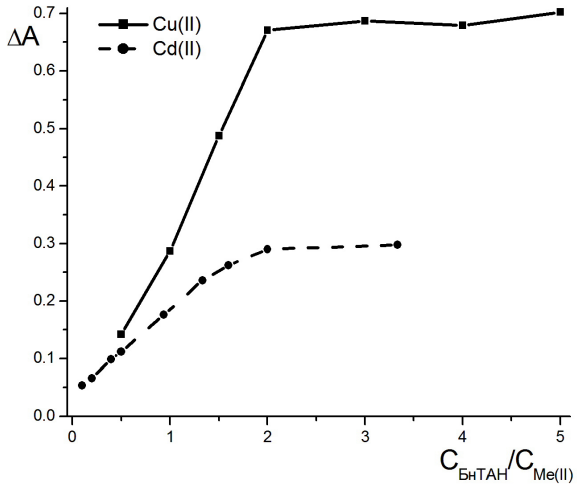


Рис. 4. Встановлення складу комплексу Cu(II) і Cd(II) з БнТАН методом зсуву рівноваги ($C_{Cu(II)}$ = 5.0·10^{-5}M, $C_{Cd(II)}$ = 1.5·10^{-5}M, pH 5.0 (Cu(II)), C_{NaOH} = 8.0·10^{-2}M (Cd(II)), V_{CCl_4} = 2·10 мл, $\lambda_{max.}$ = 595 нм, l = 1.0 см).

Дослідження в системі Zn(II)-БнТАН. Аналогічно, як і у випадку із купрумом(II), в першу чергу проводили дослідження, щоб встановити, який з органічних розчинників володітиме найкращими екстракційними характеристиками для екстракції комплексів Zn(II) з БнТАН. Результати показали, що при використанні як екстрагентів полярних органічних розчинників спостерігається висока екстракційна здатність комплексів Zn(II) з БнТАН. Проте, як і для Cu(II), і у випадку екстракції етилацетатом, і н-пентанолом електронні спектри поглинання реагенту та комплексу повністю перекриваються.

У випадку екстракції неполярними органічними розчинниками вилучення комплексів в органічну фазу також є ефективним, проте контрастність реакції комплексоутворення є значно вищою (при екстракції толуеном та тетрахлорметаном $\Delta\lambda_{max}$ = 100 нм). При екстракції комплексів Zn(II) з БнТАН хлороформом контрастність реакції також є високою, проте хлороформові екстракти нестійкі в часі і досить швидко (~ 1 год.) знебарвлюються. Для розробки методики екстракційно-фотометричного визначення цинку(II) за наявності Cu(II), Cd(II) та Pb(II) було досліджено екстракцію тетрахлорметаном, а не толуеном, як і з Cu(II), через спрощення процедури експерименту (рис. 5).

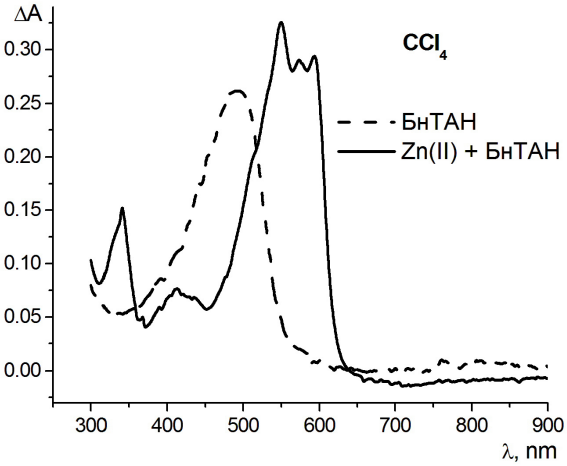


Рис. 5. Електроні спектри поглинання екстракту БнТАН та комплексу Zn(II) з БнТАН в неполярному органічному розчиннику (тетрахлорметані) ($C_{БнТАН}$ = $2.1\cdot10^{-5}$M, $C_{Zn(II)}$ = $5.0\cdot10^{-5}$M; екстракція 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см, pH 11).

Крім того, при дослідженні впливу кислотності середовища на екстракцію тетрахлорметаном комплексів цинку(II) з БнТАН встановлено, що комплексна сполука практично не екстрагуються при pH < 8.

На відміну від екстракції толуеном, яку рекомендовано проводити в лужному середовищі, екстракція тетрахлорметаном дозволяє провести послідовну екстракцію спочатку Cu(II), а потім Zn(II), у вигляді комплексів з БнТАН при, відповідно, pH 6.0 та 11.0. Комплекс Zn(II) з БнТАН є стійким також в середовищі аміачного буферного розчину. В усьому інтервалі pH, де спостерігається комплексоутворення, реакція є контрастною, лише при pH > 11 спостерігається зменшення оптичної густини в максимумі поглинання комплексу, що можна пояснити реекстракцією через утворення стійких гідроксокомплексів цинку(II).

Як вже згадувалось, пропонуємо екстрагувати комплекс Zn(II) з БнТАН при pH 11.0. Це зумовлено тим, що в реальних умовах екстракція мікрокількостей цинку(II) відбуватиметься за значного надлишку БнТАН, тому комплексоутворення буде більш повним.

Методами ізомолярних серій та зсуву рівноваги було встановлено, що склад комплексу Zn(II) з БнТАН – 1 до 2. Очевидно, будова комплексу Zn(II) з БнТАН є аналогічною до комплексу з купрумом(II) (рис. 6).

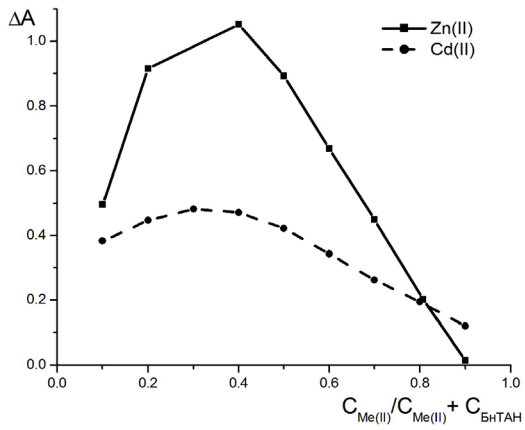


Рис. 6. Встановлення складу комплексу Zn(II) і Cd(II) з БнТАН методом ізомолярних серій (V_{CCl_4} = 2·10 мл, $C_{Zn(II)}+C_{БнТАН}$ = $7.4\cdot10^{-5}$M, $C_{Cd(II)}+C_{БнТАН}$ = $6.0\cdot10^{-5}$M, pH = 11.0 (Zn(II)), C_{NaOH} = $8.0\cdot10^{-2}$M (Cd(II)), $\lambda_{max.}$ = 600 нм, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Дослідження в системі Cd(II)-БнТАН. При виборі оптимального екстрагента для екстракції комплексу Cd(II) з БнТАН встановлено, що серед неполярних екстрагентів максимальна контрастність реакції теж спостерігається для CCl_4 (рис. 7).

Для індивідуального екстракційно-фотометричного визначення Cd(II) також був рекомендований толуен [12]. Хлороформові екстракти комплексів Cd(II) з БнТАН є нестійкими в часі, подібно до комплексів Zn(II).

Використання полярних розчинників для екстракції комплексів Cd(II) з БнТАН теж не дає можливості проводити екстракційно-фотометричне визначення через накладання спектрів реагенту та комплексу у випадку екстракції етилацетатом чи через низьку екстракційну здатність комплексів у випадку н-пентанолу.

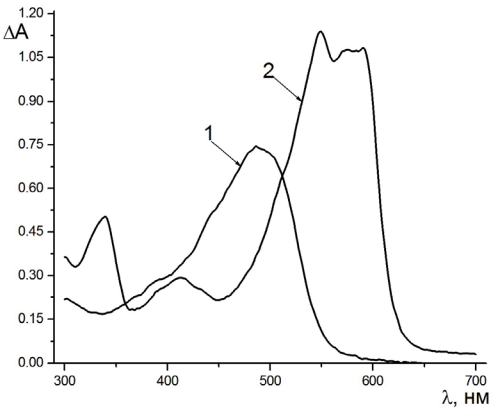


Рис. 7. Електронні спектри поглинання екстракту БнТАН (1) та комплексу Cd(II) з БнТАН (2) в неполярному органічному розчиннику (CCl_4) ($C_{БнТАН}$= 5.0·10^{-5}M, $C_{Cd(II)}$ = 2.0·10^{-4} M; екстракція 2·10 мл, μ = 0.4, C_{NaOH} = 8.0·10^{-2}M, l = 1.0 см).

При дослідженні впливу кислотності середовища на комплексоутворення та екстракцію комплексів кадмію(II) з БнТАН встановили, що взаємодія найкраще відбувається в сильнолужному середовищі (pH ≥ 11). У середовищі хлоридної кислоти, ацетатного та аміачного буферних розчинів спостерігається лише зміна оптичної густини в максимумі поглинання органічного реагента. Імовірно, комплексоутворення в середовищі аміачного буферного розчину не відбувається через зв'язування кадмію(II) в стійкі аміачні комплекси. Експериментально встановлено, що максимальна оптична густина комплексу кадмію з реагентом досягається при концентрації лугу C_{NaOH} = 8.0·10^{-2} M.

При дослідженні складу комплексу методами зсуву рівноваги та ізомолярних серій підтверджено, що співвідношення Cd(II):БнТАН у комплексі теж 1 до 2 (рис. 4, 6).

Дослідження в системі Pb(II)-БнТАН. При дослідженні взаємодії іонів Pb(II) з БнТАН встановлено, що за умов експерименту комплексоутворення у водній фазі не відбувається в широкому інтервалі кислотності середовища (pH 1-12), оскільки спостерігалась лише незначна зміна відтінку кольору розчинів. При дослідженні можливості екстракційного вилучення можливих комплексів Pb(II) з БнТАН виявлено, що на електронних спектрах поглинання екстрактів у неполярних розчинниках не простежуються зміни у вигляді смуг поглинання, а при нагріванні розчинів – лише зростання оптичної густини в максимумі (рис. 8).

Проаналізувавши одержані експериментальні дані щодо взаємодії іонів Pb(II) з БнТАН, не можна рекомендувати цей органічний реагент для екстракційно-фотометричного визначення плюмбуму(II). Натомість з результатів експерименту можна зробити висновок, що наявність в аналізованому об'єкті Pb(II) ніяк не вплине на правильність визначення іонів інших досліджуваних металів (Cu(II), Zn(II) та Cd(II)). А після екстракції цих іонів можна визначати Pb(II) іншими методами аналітичної хімії.

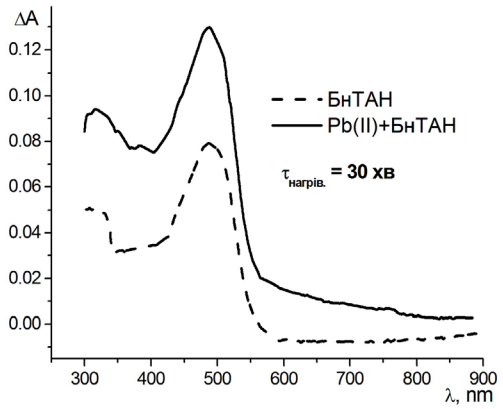


Рис. 8. Вплив тривалості нагрівання розчину БнТАН за наявності Pb(II) в середовищі $NaNO_3$ ($C_{БнТАН}$ = 2.1·10^{-5}M, $C_{Pb(II)}$= 5.0·10^{-5}M; pH 3.0, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Метрологічні характеристики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II), Zn(II) та Cd(II) з використанням БнТАН. Отже, у цілому можна запропонувати таку послідовність дій при екстракційно-фотометричному визначенні трьох іонів досліджуваних металів з використанням БнТАН (екстракцією в тетрахлорметан 2 порціями по 10 мл):

1. першим слід екстрагувати комплекс міді при pH 6.0 на фоні універсального буферного розчину, визначення проводиться в екстракті при λ = 590 нм, відносно тетрахлорметану.
2. наступним екстрагуємо комплекс кадмію, додавши до водної фази 2 мл 10н NaOH; визначення проводимо в екстракті при λ = 595 нм відносно чистого екстрагенту. Іони Zn(II) не заважають визначенню.
3. останнім екстрагуємо комплекс цинку при pH 11.0, попередньо нейтралізувавши водний розчин кислотою і підвівши значення pH з допомогою універсальної буферної суміші; визначення проводимо в екстракті при λ = 600 нм відносно чистого розчинника.

Таким чином за допомогою такої послідовності дій можна розв'язати одну із важливих проблем – визначення цинку і кадмію при їх сумісній присутності. Той факт, що комплекс БнТАН із кадмієм утворюється у сильнолужному середовищі, а цинку – ні, можна пояснити лише формами існування цих іонів у вигляді гідроксокомплексів. Швидше за все константа стійкості хелату кадмію є значно вищою, ніж його гідроксокомплексу, а тому він утворюється й екстрагується в CCl_4. До речі, аналогічне явище спостерігається для схожого представника родини тіазолілазонафтолових барвників – бромбензтіазо,

який уже багато років вважається специфічним реагентом на іони Cd(II).

При встановленні чутливості визначення та інтервалу визначуваних концентрацій для методик визначення кожного з досліджуваних іонів екстракцію відповідних комплексів проводили при співвідношенні $V_{(O)}:V_{(B)}$ = 1:1. Зрозуміло, що використання концентрування з великого об'єму $V_{(B)}$ в малий $V_{(O)}$ дозволить підвищити чутливість визначення.

У табл. 2 наведено метрологічні характеристики методу визначення Zn(II), Cu(II) та Cd(II) з використанням БнТАН.

Всі три запропоновані екстракційно-фотометричні методики володіють схожими метрологічними характеристиками, що можна пояснити близькими значеннями їх ефективних молярних коефіцієнтів (ε_{590}(Cu(II)) ≈ $2.2\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, ε_{595}(Cd(II)) ≈ $1.9\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, ε_{600}(Zn(II)) ≈ $2.1\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$).

Визначення максимального об'єму водної фази, з якої можна проводити концентрування, показало, що до співвідношення V(B):V(O) = 100:10 ефективність екстракції практично не змінюється. Тобто за рахунок екстракційного концентрування можна в чотири рази покращити чутливість визначення (екстрагувати зі 100 мл водної фази двома порціями по 10 мл в колбу місткістю 25 мл).

Таблиця 2. Метрологічні характеристики екстракційно-фотометричного визначення Zn(II), Cu(II) та Cd(II) з використанням БнТАН ($C_{БнТАН}$ = $5.2\cdot10^{-5}$M, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Іон металу	λ_{max}, нм	pH	Межі лінійної залежності, моль/л	Рівняння градуювального графіка	Нижня межа виявлення $C_н$, моль/л	Коефіцієнт кореляції R
Zn	600	11.0		$A = 0.006 + 0.039 \cdot 10^5\ C_{Zn(II)}$	$1.2\cdot10^{-6}$	0.9962
Cu	590	6.0	$2.0\cdot10^{-6}$ – $4.0\cdot10^{-5}$	$A = 0.021 + 0.070 \cdot 10^5\ C_{Cu(II)}$	$1.7\cdot10^{-6}$	0.9975
Cd	595	0.08 M NaOH		$\Delta A = -0.012 + 0.046 \cdot 10^5\ C_{Cd(II)}$	$1.5\cdot10^{-6}$	0.9955

Правильність запропонованого послідовного екстракційно-фотометричного визначення іонів Zn(II), Cu(II) та Cd(II) перевіряли на модельних розчинах способом «введено – знайдено». Для цього в три розчини однакового об'єму вносили однакові кількості Zn(II), Cu(II) та Cd(II) і проводили їх послідовну екстракцію у вигляді комплексів з БнТАН. Концентрацію кожного з екстрагованих іонів знаходили способом градуйованого графіка, побудованого за аналогічних умов для кожного з визначуваних іонів (табл. 3).

Із результатів, представлених у табл. 3, помітно, що запропоноване екстракційно-фотометричне визначення іонів Zn(II), Cu(II) та Cd(II) у вигляді комплексних сполук з БнТАН дає правильні результати і характеризується хорошою відтворюваністю.

Таблиця 3. Результати послідовного екстракційно-фотометричного визначення іонів Zn(II), Cu(II) та Cd(II) в модельних розчинах ($C_{БнТАН}$ = $5.2\cdot10^{-5}$M, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Введено Me(II)	Знайдено Me(II), мкг	$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r, %
40 мкг Zn(II)	37.8 40.2 40.8	39.6 ± 3.9	4.0
39 мкг Cu(II)	39.8 40.1 36.8	38.9 ± 4.5	4.7
28 мкг Cd(II)	27 29 27	27.7 ± 2.9	4.2

Визначення Cu(II), Zn(II) та Cd(II) у реальних об'єктах. Для перевірки ефективності методики ектракційно-фотометричного визначення окремих перехідних металів у сумісній присутності її спочатку було апробовано при аналізі бронзових і силумінових сплавів.

Дані об'єкти містять різні кількості міді та цинку, а також відрізняються матрицею, у зв'язку з чим методи їх пробопідготовки відрізнялися. Із усіх наявних сплавів для дослідження було відібрано ті, вміст цинку у яких був найбільшим.

Результати перевірки показали, що одержані експериментальні дані добре узгоджуються із паспортними даними щодо вмісту кожного із досліджуваних металів (табл. 4). Дещо занижений вміст, обрахований за цими результатами, можна пояснити незначними втратами на стадії пробопідготовки чи екстракції водних розчинів. Зате теоретичні дані знаходяться в інтервалі меж похибки дослідження.

Наступним об'єктом дослідження були ґрунти, відібрані із найрізноманітніших місцевостей міста Львова та його околиць. Завдання полягало у виявленні вмісту важких металів у них та співставлення результатів дослідження із ГДК цих забруднювачів у ґрунтах, регламентованих стандартами [13].

Результати послідовного аналізу зразків ґрунту на вміст трьох перехідних металів (табл. 5) показали, що валовий вміст кадмію у двох зразках із 11 перевищує ГДК (зразки № 2 і 7). Крім того, вміст міді, кадмію і цинку у половині зразків наближається до значення ГДК. І хоча значення валового вмісту не є настільки наочним, як кількість рухливих форм, проте вони показують, яку потенційну загрозу можуть нести важкі метали в досліджуваних ґрунтах.

Таблиця 4. Результати послідовного екстракційно-фотометричного визначення іонів Cu(II) та Zn(II) у сплавах ($C_{БнТАН}$ = 2.0·10^{-5}M, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

Маркування сплаву	№	Вміст згідно з паспортом, %		Знайдено Cu		Знайдено Zn	
		Cu	Zn	$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, %	Sr, %	$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, %	Sr, %
A152	1523	0.33	0.37	0.326 ± 0.029	3.7	0.373 ± 0.021	2.2
M137	1372	86.9	5.40	86.2 ± 2.51	1.2	5.24 ± 0.34	2.6
M177	1773	84.8	3.12	84.08 ± 2.77	1.3	3.13 ± 0.40	5.0
M190	1905	82.75	7.40	82.18 ± 2.88	1.4	7.05 ± 0.78	4.5

Таблиця 5. Результати послідовного екстракційно-фотометричного визначення іонів Cu(II), Cd(II) та Zn(II) у ґрунтах ($C_{БнТАН}$ = 2.0·10^{-5}M, V_{CCl_4} = 2·10 мл, μ = 0.4, l = 1.0 см).

№	Походження ґрунту	Вміст Cu		Вміст Cd		Вміст Zn	
		$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S_r, %	$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S_r, %	$\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S_r, %
1	Ґрунтосуміш із супермаркету	4.08 ± 0.54	5.3	–	–	38.92 ± 3.69	3.8
2	м. Львів, мікрорайон Сихів (біля новобудови)	82.34 ± 6.21	3.0	4.22 ± 0.49	4.6	63.70 ± 3.55	2.3
3	м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6 (клумба на хімічному факультеті)	8.93 ± 1.28	5.8	–	–	27.71 ± 3.41	5.0
4	м. Львів, парк «Погулянка»	–	–	–	–	5.61 ± 0.38	2.7
5	Львівська обл., Радехівський р-н, присадибна ділянка (де ростуть кущі)	3.29 ± 0.40	4.8	–	–	4.61 ± 0.28	2.4
6	Львівська обл., Радехівський р-н, присадибна ділянка (де ростуть дерева)	2.80 ± 0.19	2.7	–	–	7.74 ± 0.38	2.0

7	м. Львів, біля залізничної станції «Підзамчя»	43.04 ± 4.24	4.0	3.18 ± 0.22	2.8	92.05 ± 3.96	1.8
8	Біля «Львівського нафтопереробного заводу»	61.46 ± 2.96	1.9	2.78 ± 0.25	3.6	73.35 ± 5.06	2.8
9	м. Львів, біля АЗС	32.24 ± 1.17	1.5	–	–	36.14 ± 3.46	3.9
10	м. Львів, зупинка автотранспорту	20.54 ± 1.10	2.1	2.30 ± 0.19	3.3	34.56 ± 1.26	1.5
11	м. Львів, вул. Городоцька (біля «Епіцентру»)	14.60 ± 1.73	2.5	2.57 ± 0.28	4.4	15.33 ± 1.26	3.3
ГДК валового вмісту, мг/кг		100		3		300	

Примітка. Знак «–» означає, що вміст компоненту є нижчим за нижню межу виявлення даним методом.

Висновки

Отже, для екстракції комплексів 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами Cu(II), Zn(II) та Cd(II) встановлено оптимальний екстрагент та інтервал pH. Досліджено склад екстрагованих комплексів Cu(II), Zn(II) та Cd(II) з БнТАН. Показано, що іони Pb(II) не утворюють комплексних сполук з реагентом за умов експерименту. Досліджено метрологічні характеристики екстракційно-фотометричного визначення Cu(II), Zn(II) та Cd(II) з БнТАН за встановлених оптимальних умов. На складних модельних розчинах способом «введено – знайдено» показано можливість послідовного екстракційно-фотометричного визначення Cu(II), Zn(II) та Cd(II) з використанням БнТАН. Метод апробовано для аналізу різноманітних сплавів та ґрунтів.

Література

1. Chen J., Teo K.Ch. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Anal. Chim. Acta.* 2001, 450, 215-222.
2. Васильцева Л.П., Параняк Р.П. Антропогенне забруднення довкілля важкими металами в зоні функціонування Миколаївського цементного заводу та їх вміст у окремих органах і тканинах гусей. Наук. вісн. ЛНАВМ ім. Ґжицького. 2007, 9(4), 20-25.
3. Khosraviani M., Pavlov A.R., Flowers G.C., Blake D.A. Detection of Heavy Metals by Immunoassay: Optimization and Validation of a Rapid, Portable Assay for Ionic Cadmium. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 137-142.
4. Mohamed G.G., El-Gamel N.E.A., Teixidor F. Complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol, a phenoldiazenyl-containing ligand. Could this be a moiety suitable for Zn and Cd extraction. *Polyhedron.* 2001, 20, 2689-2696.
5. Chavan S.S., Yamgar B.A., Bharate B.G. Zn(II) and Cd(II)-azido/thiocyanato complexes with thiazolylazo dye and triphenylphosphine: synthesis, characterization and fluorescence. *J. Coord. Chem.* 2013, 66(10), 1837-1846.
6. Goswami A., Singh A.K. 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2002, 58, 669-678.
7. Lemos V.A. Santos E.S., Santos M.S. Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods. *Microchim. Acta.* 2007, 158, 189-204.
8. Hovind H.R. Thiazolylazo Dyes and Their Applications in Analytical Chemistry. *Analyst.* 1975, 100 (1196), 769-796.
9. Abalos T., Moragues M., Royo S., Jimenez D., Martinez-Manez R., Soto J., Sancenon F. Dyes That Bear Thiazolylazo Groups as Chromogenic Chemosensors for Metal Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2012, 76-84.
10. Zhang G., Wang Sh., Ma J.Sh., Yang G. Syntheses, characterization and third-order nonlinear optical properties of a class of thiazolylazo-based metal complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2014, 384, 97-104.
11. Тупис А., Тимошук О., Підлипний Н., Матійчук В. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Zn(II) з використанням 1-(5-бензил-2-тіазол)-азо-2-нафтолу. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011, 52, 197-202.
12. Тупис А.М., Тимошук О.С. Спосіб спектрофотометричного визначення кадмію(ii). Пат. *90459* Україна, МПК *G01J 1/48, G01J 3/12, G01N 1/28, G01N 21/00, G01N 21/29, № u201400019,* заявл. 08.01.2014; опубл. 26.05.2014, Бюл. №10.
13. Шкробот Э.П., Бакиновская Л.М. Фотометрический метод определения кадмия в продуктах цветной металлургии. Завод. лаб. 1966, 32(12), 1452-1455.