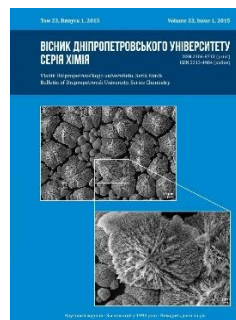


Вісник Дніпропетровського університету
Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University
Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.48, 543.42, 542.61

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM(II) USING 1-(5-BENZYLTHIAZOL-2-YL)AZONAPHTHALEN-2-OL

Andriy M. Tupys*, Oleksandr S. Tymoshuk

Ivan Franko Lviv National University, 1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine

Received 04 June 2014; revised 27 November 2014; accepted 29 May 2015, available online 07 October 2015

Abstract

For the first time, the absorption spectra of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol were investigated in such solvents as ethanol, toluene, chloroform and carbon tetrachloride. Cadmium(II) ion interacts with 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol forming a violet chelate complex ($\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$) which can be extracted into toluene from the alkaline aqueous solution. The complex compound has a molar absorptivity of $1.9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The stoichiometric ratio of reagent to Cd(II) in complex is equal 2:1 that was established using spectrophotometric (mole-ratio method and method of continuous variations) and voltammetric methods. Optimum reaction conditions for complexation were found, an extraction-photometric method for the determination of Cd^{2+} -ions has been proposed with determination limit of $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Zn(II), Mn(II), Ti(III) and Fe(III) ions do not have an influence on the Cd(II) determination. Interference from such ions as Co(II), Cu(II), Ag(I) and Ni(II) was shown.

Key words: cadmium(II); thiazolylazonaphthol dyes; spectrophotometry; extraction; chelate.

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ(II) ЗА ДОПОМОГОЮ 1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛУ

Андрій М. Тупис*, Олександр С. Тимошук

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, Львів, 79000, Україна

Анотація

Уперше досліджено спектрофотометричні властивості 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу у середовищі етанолу, толуєну, хлороформу і тетрахлорметану. Іони кадмію(II) утворюють з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом хелатний комплекс фіолетового кольору ($\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$), здатний до екстрагування толуєном із лужного водного розчину. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексної сполуки дорівнює $1.90 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Спектрофотометричними (метод молярних співвідношень та ізомолярних розчинів) та вольтамперометричними методами встановлено співвідношення компонентів реакції $\text{ВпТАН}:\text{Cd}^{2+} = 2:1$. Знайдено оптимальні умови утворення комплексу $\text{Cd}(\text{ВпТАН})_2$, запропоновано екстракційно-фотометричний метод визначення іонів Cd(II), для якого характерна межа виявлення 0.3 мкг/мл . Установлено, що визначенню не заважають іони Zn(II), Mn(II), Ti(III) та Fe(III), заважають іони Co(II), Cu(II), Ag(I) та Ni(II).

Ключові слова: кадмій(II); тіазолілазонафтолові барвники; спектрофотометрія; екстракція; хелат.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ(II) С ПОМОЩЬЮ 1-(5-БЕНЗИЛТИАЗОЛ-2-ИЛ)АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛА

Андрей М. Тупис*, Александр С. Тимошук

Львовский национальный университет имени Ивана Франка, ул. Университетская, 1, Львов, 79000, Украина

Аннотация

Впервые исследованы спектры поглощения 1-(5-бензилтиазол-2-ил)азонафтален-2-ола в этаноле, толуоле, хлороформе и тетрахлорметане. Ионы кадмия(II) взаимодействуют с 1-(5-бензилтиазол-2-ил)азонафтален-2-олом с образованием хелатного комплекса фиолетового цвета ($\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$), способного экстрагироваться

*Corresponding author: tel.: +380937465228; e-mail: andriyupys@ukr.net

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081507

толуолом из щелочной среды. Комплексное соединение имеет молярный коэффициент светопоглощения, равный $1.9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Спектрофотометрическими (метод молярных отношений и изомолярных растворов) и вольтамперометрическим методами было найдено стехиометрическое соотношение компонентов реакции, которое составляет VnTAN: Cd²⁺ = 2:1. Найденны оптимальные условия образования комплекса Cd(VnTAN)₂, предложен экстракционно-фотометрический метод определения ионов Cd(II), который характеризуется пределом обнаружения 0.3 мкг/мл. Установлено, что определению не мешают ионы Zn(II), Mn(II), Ti(III) и Fe(III). Мешающее влияние оказывают ионы Co(II), Cu(II), Ag(I) и Ni(II).

Ключевые слова: тиазолилазонафтоловые красители; спектрофотометрия; экстракция; хелат.

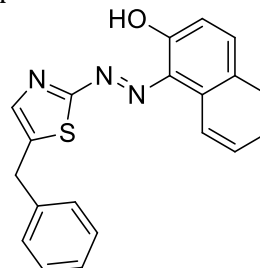
Вступ

Одне з актуальних екологічних завдань сьогодення – захист навколишнього середовища від забруднень різного походження. За своєю шкідливою дією такі забруднювачі, як важкі метали стоять в одному ряду з пестицидами та радіоактивними ізотопами. Тому актуальною є розробка нових методів визначення важких металів у повітрі, природній та питній воді, ґрунтах із чутливістю, вищою за гранично допустимі норми. Хоча кадмій у природі наявний тільки в слідових кількостях і становить близько 0,00005% у земній корі, він може спричинити значне порушення балансу в екосистемах. Одна з характерних ознак кадмію – висока стійкість. Він акумулюється в ґрунті й рослинах, становить значний ризик для здоров'я людини, оскільки легко абсорбується і залишається на довгий час в організмі, особливо в нирках і печінці. Летальна доза кадмію – близько 2 мг/кг, набагато нижча порівняно з іншими металами.

Для визначення важких металів велике значення мають фотометричні методи аналізу. В аналітичній практиці для визначення великої кількості металів періодичної системи використовують нафтолові барвники, зокрема для спектрофотометричного виявлення кадмію [1]. Особливої уваги заслуговують похідні 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу (TAN), які є перспективними реагентами для високо-селективного визначення іонів Cd(II).

Ми синтезували і вперше апробували в аналітичній практиці новий органічний реагент – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол (скорочено – бензилтіазол або VnTAN, схема 1), який належить до класу тиазолілазонафтолових барвників. За структурою речовина подібна до бромбензтіазо – аналітичного реагенту, який успішно використовують для визначення іонів Cd(II) [2; 3]. Бензилтіазо – порошок червоного кольору, погано розчинний у воді та водно-спиртових розчинах, проте добре розчинний у чистому етанолі, метанолі, толуені, хлороформі,

чотирихлористому вуглеці, диметилсульфоксиді та диметилформаміді. Спиртовий розчин VnTAN приготовано розчиненням точної наважки попередньо очищеного реактиву. Бензилтіазо очищено подвійною перекристалізацією з ацетону та спирту з подальшим фільтруванням та вакуумною перегонкою.



Scheme 1. Structural formula of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol

Схема 1. Структурна формула 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу

Експериментальна частина

Спектрофотометричні дослідження здійснено на спектрофотометрі UV/VIS ULAB з товщиною поглинального шару 1 см та на фотоелектроколориметрі марки КФК-3 у кюветах з товщиною поглинального шару від 1 до 5 см. Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі марки 150М з аргентум-хлоридним електродом порівняння та скляним індикаторним електродом за допомогою розведених розчинів NaOH та HCl.

У ході роботи було використано реактиви кваліфікації “хч” і “осч”. Чистоту органічного реагенту встановлено методом хроматографії із мас-спектральною детекцією, вона становила близько 93%. Для приготування розчину кадмію(II) точну наважку металічного кадмієвого порошку масою ~ 0.05–0.1 г розчиняли в 1 М розчині нітратної кислоти і одержаний розчин стандартизували комплексонометрично.

Результати та їх обговорення

Спектр поглинання 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу в етанольному розчині має максимум при 495 нм (рис. 1).

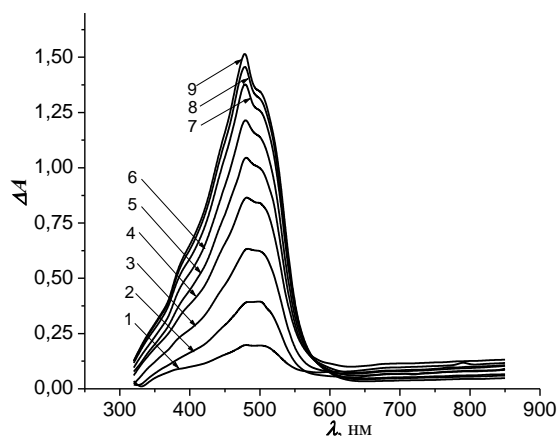


Fig. 1. Electronic absorption spectra of benzylthiazol alcoholic solutions of different concentration, $C(\text{BnTAN})$, mol/l: 1 – $2.4 \cdot 10^{-6}$ M, 2 – $4.7 \cdot 10^{-6}$ M, 3 – $7.0 \cdot 10^{-6}$ M, 4 – $9.2 \cdot 10^{-6}$ M, 5 – $1.14 \cdot 10^{-5}$ M, 6 – $1.34 \cdot 10^{-5}$ M, 7 – $1.54 \cdot 10^{-5}$ M, 8 – $1.64 \cdot 10^{-5}$ M, 9 – $1.75 \cdot 10^{-5}$ M. $C(\text{NaOH}) = 0.08$ mol/l, $l = 3.0$ cm

Рис. 1. Електронні спектри поглинання етанольних розчинів бензилтіазо різної концентрації, $C(\text{BnTAN})$: 1 – $2.4 \cdot 10^{-6}$ M, 2 – $4.7 \cdot 10^{-6}$ M, 3 – $7.0 \cdot 10^{-6}$ M, 4 – $9.2 \cdot 10^{-6}$ M, 5 – $1.14 \cdot 10^{-5}$ M, 6 – $1.34 \cdot 10^{-5}$ M, 7 – $1.54 \cdot 10^{-5}$ M, 8 – $1.64 \cdot 10^{-5}$ M, 9 – $1.75 \cdot 10^{-5}$ M. $C(\text{NaOH}) = 0.08$ M, $l = 3.0$ см

Залежність оптичної густини етанольних розчинів BnTAN від його концентрації підпорядковується закону Бугера–Ламберта–Бера у широкому концентраційному інтервалі. Середнє значення молярного коефіцієнта становить приблизно $2.9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Вигляд спектрів поглинання вказує на відсутність полімеризації реагенту в дослідженому інтервалі концентрацій. Реагент практично не поглинає випромінювання за $\lambda \geq 600$ nm.

Під час взаємодії BnTAN з іонами Cd(II) в етанольному розчині утворюється комплексна сполука з максимумом поглинання $\lambda_{\text{max}} = 595$ nm. Ця сполука малорозчинна у воді, у зв'язку з чим проведення досліджень у водно-спиртових розчинах суттєво обмежене внаслідок утворення колоїдних частинок, якщо вміст води > 10%.

Аналіз літературних даних щодо існуючих спектрофотометричних методів визначення кадмію свідчить про можливість застосування екстракції для усунення вказаних недоліків. Як бачимо (табл. 1), для визначення Cd(II) існує багато екстракційно-фотометричних методик.

Показано [2–4], що аналогічний BnTAN реагент бромбензтіазо утворює з кадмієм і цинком комплексні сполуки, які дуже добре екстрагуються толуеном. Саме тому подальші дослідження проведено в середовищі толуену. Передбачалося, що бензилтіазо буде краще, ніж бромбензтіазо, екстрагуватися толуеном за рахунок подібності бензильної групи та толуену.

Table 1

Main extraction-photometric methods of cadmium determination

Таблиця 1

Основні методи екстракційно-фотометричного визначення кадмію

Reagent	Determination conditions: extractant, pH, complex ratio	Physico-chemical characteristics: complex color, λ_{max} , ϵ_{λ}	Determined concentration of Cd, $\mu\text{g/ml}$; interferences	References
Dithizone	CHCl_3 , 5% NaOH	Pink-red, 520 nm, $8 \cdot 10^5$	0.25–10.0 (Al, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn)	[2]
Iodeosine	CHCl_3 , pH 8.5	Red, 540 nm, $8.76 \cdot 10^5$	0.25–8.0 (Cr, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn)	[3]
Brombenzthiazol Glioxal-bis-(2-oxianile)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 3% NaOH, 1:2 $\text{CHCl}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (5:1), pH 10.6–13.6	580 nm, $5.19 \cdot 10^5$ Blue, 610 nm	0.1–5.0 (Co, Cu, Ni, Zn) 1.0–40.0 (Co, Ni)	[4, 5] [6]
1,5-dipyridyl-3-(2-thiazolyl)-formazan Kadion	pH 8.5, 1:2 0.2 mol/l KOH	625 nm, $5.75 \cdot 10^5$ Orange-red, 460 nm	(0.6–22.0) (Co, Cu, Ni, Zn)	[7] [8]
Kadion IREA	pH 9.4, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	410 nm	0.05–0.7 (Ag, Co, Cu, Cr, Hg (I), Hg (II), Mg, Ni)	[9]
N-methylanabasine- α' - azoazatole	CHCl_3 , pH 8.5–9, 1:3	Violet, 570 nm, $6.4 \cdot 10^3$	0.5–30.0	[10]
N-methylanabasine- α' - azo- α -naphthole	CHCl_3 , 9–11, 1:4	Red, 550 nm, 590 nm, $2.115 \cdot 10^5$	0.5–7.0	[11]
Sulfarsazene	pH 9.5–10, 1:1	510 nm, $5.1 \cdot 10^5$	0.2–15.0 (Hg, Zn)	[12]
Eosine	CHCl_3 , pH 8	Red, 530 nm, $8.99 \cdot 10^5$	0.25–6.0 (Cr, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn)	[13]
Erythrosine	CHCl_3 , pH 8.5	530 nm, $8.76 \cdot 10^5$	0.32–8.0 (Cr, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn)	[14]
Benzylthiazol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 0.08 mol/l NaOH, 1:2	Violet, 595 nm, $1.9 \cdot 10^4$	0.15–2.25 (Cu, Co, Ni, Ag)	This study

Після екстракції з водно-спиртового лужного середовища реагенту та його сполуки з Cd(II) в умовах надлишку барвника та металу було одержано відповідні спектри (рис. 2). Фотометрична реакція є контрастною, оскільки різниця у значеннях λ_{\max} досягає практично 100 нм.

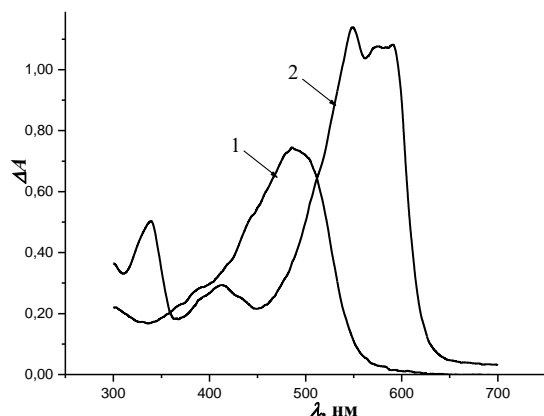


Fig. 2. Absorption spectra of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol solution in toluene in the absence (1) and presence (2) of Cd(II) ions.

$C(\text{BnTAN}) = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $C(\text{Cd(II)}) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ mol/l}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Рис. 2. Спектри поглинання толуенових розчинів 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу за відсутності (1) та у наявності (2) іонів Cd(II). $C(\text{BnTAN}) = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{Cd(II)}) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ M}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Дослідження виходу забарвленої екстрагованої сполуки від концентрації реагенту наведено далі (рис. 3) ($\varepsilon_{595} \approx 1,9 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Висхідну лінійну ділянку залежності оптичної густини від концентрації іонів кадмію(II) було застосовано для побудови градуувального графіка. З даних методу молярних відношень очевидно, що співвідношення реагенту й металу у складі комплексу становить 2:1. Для підтвердження складу комплексної сполуки проведено додатковий експеримент. Екстракція комплексу Cd(II) з BnTAN відбувалася за значного надлишку іонів Cd(II) відносно реагенту. Після здійснення екстракції визначали залишкову концентрацію кадмію у водній фазі методом осциловольтамперометрії (рис. 4). У табл. 2 наведено результати визначення залишкового вмісту Cd(II) у водній фазі після вилучення комплексу Cd(II) з BnTAN, які вказують на екстракцію комплексу зі стехіометрією 1:2. Це співвідношення також підтверджено методом ізомолярних серій (рис. 5).

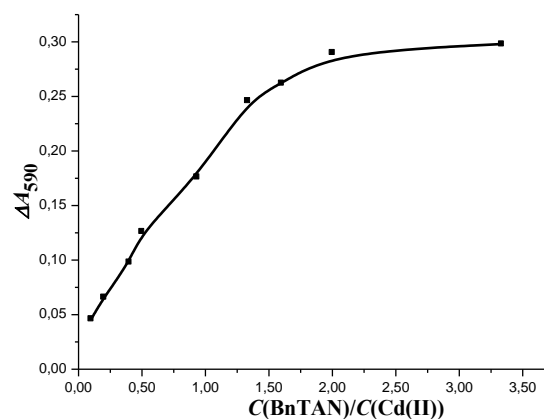


Fig. 3. Dependence of toluene extract absorbance on components ratio in the water-ethanol solution.

$C(\text{Cd(II)}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ mol/l}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Рис. 3. Залежність оптичної густини толуенового екстракту від співвідношення компонентів у водно-спиртовому середовищі.

$C(\text{Cd(II)}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ M}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Оптична густина толуенових розчинів кадмію з реагентом залишалась постійною упродовж 2 годин. У результаті подальшого стояння розчинів мало місце зменшення оптичної густини при 590 нм та збільшення оптичної густини при 495 нм, що очевидно свідчить про розклад сполуки з утворенням вихідного реагенту.

Крім толуену, як екстрагент досліджено інші органічні розчинники, а саме хлороформ та чотирихлористий вуглець. У разі екстракції хлороформом вилучена сполука стабільна близько 20 хв, а далі відбувається її розклад, про що свідчать відповідні зміни у вигляді спектра. У випадку чотирихлористого вуглецю руйнування продукту екстракції відбувається ще швидше, тому нам не вдалось одержати відповідний спектр (мав місце різкий перехід забарвлення розчинів від фіолетового до жовто-оранжевого).

Установлено, що концентрація забарвленої сполуки в толуені зростає зі збільшенням кислотності рН водного середовища і досягає максимального значення за концентрації лугу 0.08 M (рис. 6). Із літературних даних відомо [15], що кадмій(II) у лужному середовищі існує у вигляді гідросокомплексів, серед яких у межах кислотності $pH \approx 9.0-11.6$ домінує тетрамерна форма гідросокомплексу кадмію $[\text{Cd}_4(\text{OH})_4]^{4+}$.

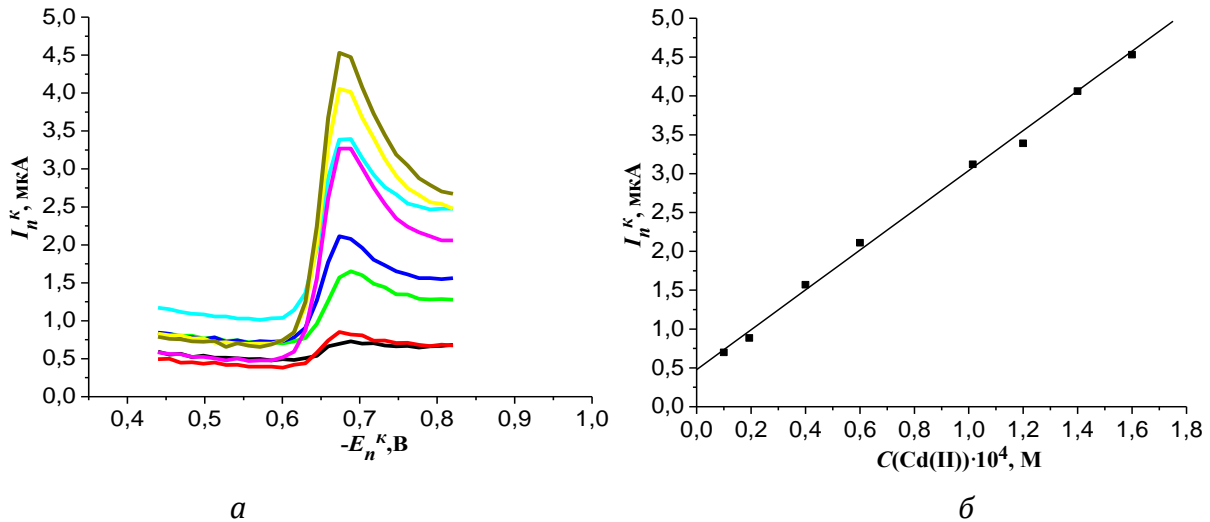


Fig. 4. Voltammograms of Cd(II) standard solutions (a) and the calibration curve (б) for the voltammetric determination of Cd(II): $C(\text{HCl}) = 0.1 \text{ M}$, $V = 0.5 \text{ V/s}$

Рис. 4. Вольтамперограми стандартних розчинів Cd(II) (а) та градувальний графік (б) для осциловольтамперометричного визначення Cd(II): $C(\text{HCl}) = 0.1 \text{ M}$, $V = 0.5 \text{ V/s}$

Verification of the reaction components correlation using voltammetric method

Table 2

Перевірка співвідношення реагуючих компонентів методом осциловольтамперометрії

Таблиця 2

$C(\text{BnTAN}) \cdot 10^5 \text{ M}$, initial concentration	$C(\text{Cd(II)}):$ $C(\text{BnTAN})$	$C(\text{Cd(II)}) \cdot 10^5 \text{ M}$, remainder in the aqueous phase	$C(\text{Cd(II)}) \times 10^5 \text{ M}$, in extract	$C(\text{BnTAN}):C(\text{Cd(II)})$, in extract
3.75	2.5:1	2.96	0.79	1.9:1
4.50	3:1	3.79	0.71	2.1:1
7.50	5:1	6.68	0.82	1.8:1

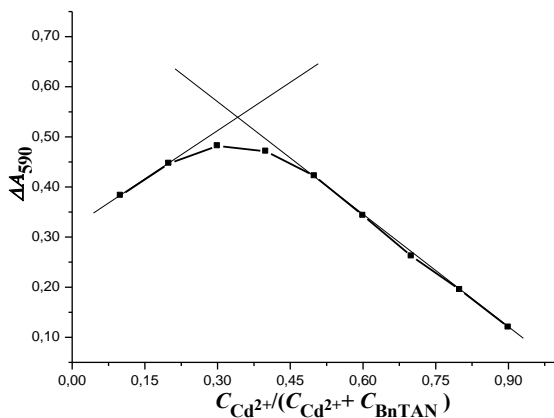


Fig. 5. Dependence of toluene extract of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol absorbance ($\lambda = 590 \text{ nm}$) on molar fraction of Cd(II) ions.
 $C(\text{Cd(II)}) + C(\text{BnTAN}) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$;
 $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ mol/l}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Рис. 5. Залежність оптичної густини ($\lambda = 590 \text{ nm}$) толуенових розчинів 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу за присутності Cd(II) від мольної частки іонів Cd(II).
 $C(\text{Cd(II)}) + C(\text{BnTAN}) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;
 $C(\text{NaOH}) = 0.08 \text{ M}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

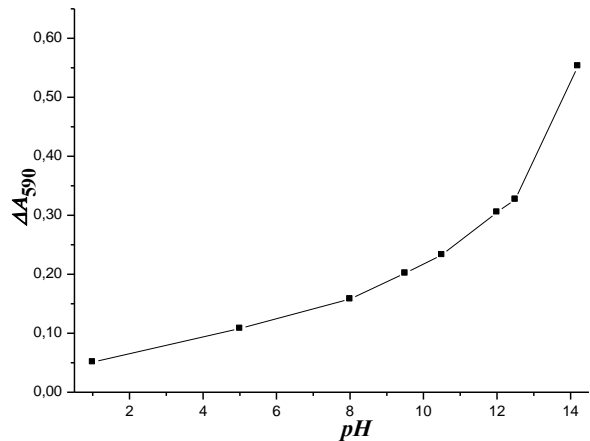
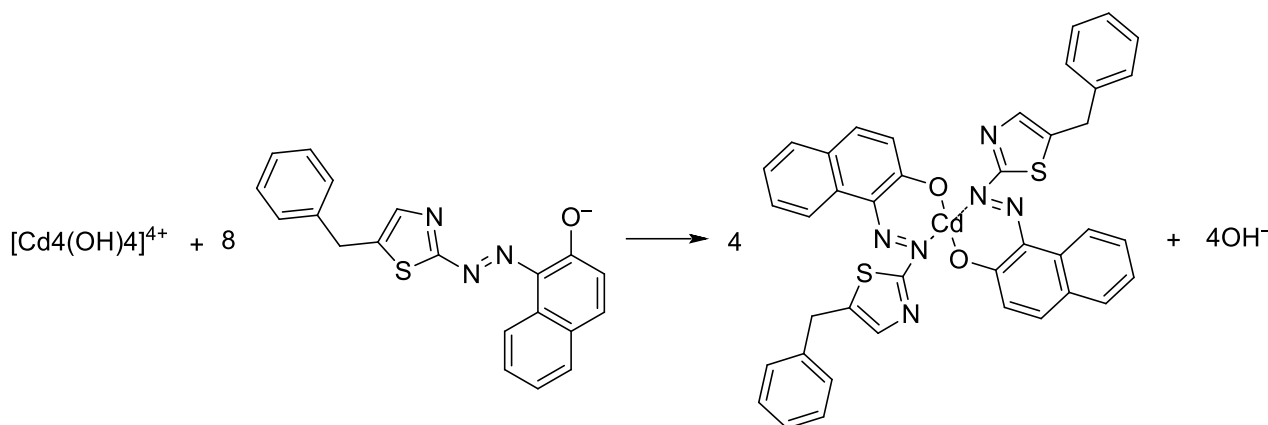


Fig. 6. Dependence of the toluene solution absorbance ($\lambda = 590 \text{ nm}$) of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol complex with Cd(II) on the medium acidity.
 $C(\text{BnTAN}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $C(\text{Cd(II)}) = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$,
 $l = 2.0 \text{ cm}$

Рис. 6. Залежність оптичної густини ($\lambda = 590 \text{ nm}$) толуенових розчинів комплексу 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з Cd(II) від кислотності середовища.
 $C(\text{BnTAN}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{Cd(II)}) = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 2.0 \text{ cm}$


Scheme 2. Interaction between 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and Cd(II) ions
Схема 2. Взаємодія 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами Cd(II)

Оскільки взаємодія між Cd(II) і ВпТАН відбувається краще саме у лужному середовищі, можна припустити, що константа стійкості комплексу Cd(II) із реагентом вища, ніж відповідна константа $[Cd_4(OH)_4]^{4+}$. Кадмій(II) взаємодіє із аніонною формою азобарвника, утворюючи комплекс, який характеризується наявністю двох шестичленних циклів між двома молекулами азобарвника та іоном металу аналогічно до схеми, наведеної в роботі [5] (схема 2). Отже, склад екстрагованого комплексу можна подати у вигляді $Cd(BnTAN)_2$.

Після першої екстракції ступінь вилучення комплексу із водної фази у толуен становить $R_1 = 89.5\%$, а після другої – 94.5% . Розраховані значення константи екстракції та константи розподілу становили відповідно $K_{ex} = 3.19 \cdot 10^7$ ($\log K_{ex} = 7.50$) і $D = 21.3$. Такий хороший результат для константи екстракції можна пояснити тим, що запропонований реагент добре екстрагується у толуен за принципом «подібне розчиняється в подібному», адже бензильний замісник полегшує розчинення в толуені у зв'язку з подібністю їх структур.

На основі проведених досліджень розроблено методику визначення Cd(II), яку було апробовано на штучних розчинах. Межа визначення кадмію, знайдена за 3S-критерієм, становить 0.3 мкг/мл. Межу кількісного визначення було обчислено з урахуванням 10 стандартних квадратичних відхилень поглинання контрольного досліду (табл. 3).

Одержано електронні спектри поглинання реагенту за наявності можливих супутніх елементів з метою оцінки селективності фотометричної реакції. Результати експерименту показали, що стійкість комплексних сполук із іонами Mn(II), Ti(III) і Fe(III) суттєво менша, ніж із кадмієм(II). Зміни в спектрах поглинання були малоінтенсивні або взагалі відсутні. Тобто

вплив цих іонів може проявлятися лише за досить великих концентрацій порівняно з кадмієм (рис. s1 в додаткових матеріалах).

Іони Cu(II) та Co(II), як і Cd(II) утворюють у лужному середовищі сполуки із бензилтіазо. Іони Ag(I) в умовах експерименту легко відновлюються до металічного срібла з практично повним руйнуванням структури барвника, що призводить до знебарвлення розчину. У результаті взаємодії іонів Ni(II) з реагентом разом з появою максимуму за $\lambda = 595\text{--}600$ нм суттєво зменшується інтенсивність забарвлення розчину (рис. s2 в Додаткових матеріалах), що може бути пов'язано з нестійкістю комплексу нікелю(II) у толуені.

Таким чином, визначення Cd(II) можливе лише за відсутності вказаних іонів металів, що потребує подальших пошуків способів покращення селективності методики. Крім того, одержані дані вказують на можливість розробки методик екстракційно-фотометричного визначення таких іонів, як Cu(II) та Co(II) за допомогою запропонованого реагенту [16].

Table 3
Metrological characteristics of the extraction-photometric method of Cd(II) determination in toluene solutions using 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol

Таблиця 3
Метрологічні характеристики екстракційно-фотометричного методу визначення Cd(II) у толуенових розчинах з використанням 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу

Limits of Beer's law $C_{Cd(II)}$, $\mu\text{g/ml}$	0.15–2.25
Regression equation $A = f(C_{Cd(II)})$, $\mu\text{g/ml}$	$A = (0.037 \pm 0.004) + (0.110 \pm 0.003) \cdot C$
Correlation coefficient R	0.9976
Limit of detection LOD , $\mu\text{g/ml}$	0.10
Limit of quantification LOQ , $\mu\text{g/ml}$	0.30

З метою покращення хіміко-аналітичних характеристик спектрофотометричних методик визначення іонів металів часто застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Зокрема, визначення кадмію за допомогою кадіону ($\lambda_{\text{макс}} = 477 \text{ нм}$, $\epsilon = 1.2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) рекомендовано здійснювати в присутності неіоногенної ПАР Тритон X-100 [17]. У результаті використання організованого середовища ПАР можна фотометрувати розчини малорозчинних хелатних комплексів після їх солюбілізації у мицелах ПАР.

Аналіз отриманих спектральних даних (рис. 7) свідчить про те, що додавання Тритону X-100 до водного розчину ВпТАН та комплексу з іонами кадмію(II) у лужному середовищі обумовлює збільшення світлопоглинання і для відповідних максимумів поглинання оптична густина зростає у 1.67 ($\lambda = 490 \text{ нм}$) та 2.18 рази ($\lambda = 595 \text{ нм}$).

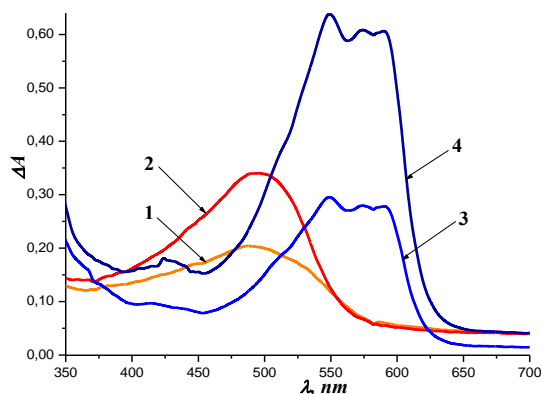


Fig. 7. Molecular absorption spectra of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and its complex with Cd(II) in the absence (1, 3) and presence of Triton X-100 solution (2, 4).

$C(\text{BnTAN}) = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaOH}) = 1.0 \text{ M}$,
 $C(\text{Cd(II)}) = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{TX-100}) = 2.80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Рис. 7. Молекулярні спектри поглинання 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та комплексу з іонами Cd(II) за відсутності (1, 3) та наявності розчину Triton X-100 (2, 4):

$C(\text{BnTAN}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaOH}) = 1,0 \text{ M}$,
 $C(\text{Cd(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{TX-100}) = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ см}$

Порівнюючи запропонований спосіб визначення кадмію(II) із бензилтіазо з іншими (табл. 1), зокрема методом із бромбензтіазо, можна стверджувати, що бензилтіазо не має особливих переваг. Утім було доведено, що кадмію(II) за умов використання бензилтіазо можна визначати у присутності цинку(II), який найчастіше наявний у рудах разом із кадмієм. Про це свідчать результати, отримані після екстракції комплексу Cd(II) і Zn(II) чотирихлористим вуглецем (рис. 8), згідно з якими у сильнолужному середовищі кадмію екстрагується набагато краще, а вилучення

цинку погіршується і вже за концентрації луку 0.08 M цинк не заважає визначенню кадмію.

Методика визначення кадмію відзначається простотою виконання, не потребує коштовного обладнання, що особливо важливо для лабораторій країн, що розвиваються, зокрема України. Крім того, тiazоліазонафтолові барвники та їх сполуки з іонами металів набули широкого застосування як матеріали для оптичного запису інформації, а також перспективні речовини для боротьби з раковими пухлинами.

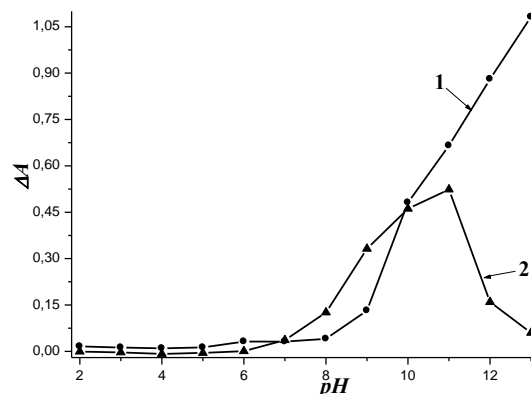


Fig. 8. Dependence of the extracts absorbance of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol with Cd(II) (1) and Zn(II) (2) on the medium acidity.

$C(\text{BnTAN}) = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $C(\text{Me}^{2+}) = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 $V_{\text{CCl}_4} = 25 \text{ ml}$, $l = 1.0 \text{ cm}$

Рис. 8. Залежність оптичної густини екстрактів 1-5-бензил-2-тіазолілазо-2-нафтолу з Cd(II) (1) і Zn(II) (2) від кислотності середовища: $C(\text{BnTAN}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{Me}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{CCl}_4} = 25 \text{ мл}$, $l = 1,0 \text{ см}$

Методика екстракційно-фотометричного визначення Cd(II) з використанням 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу.

Аліквотну частину досліджуваного розчину, яка містить кадмію масою приблизно 1.0 мг, переносять у ділильну лійку об'ємом 100 мл. До цього розчину додають 15–30 мл дистильованої води та 5.0 мл 4.0 M розчину NaOH для забезпечення оптимальних умов реакції комплексоутворення. Додають дозатором 0.25 мл етанольного розчину ВпТАН з концентрацією $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ та 10 мл толуену. Ділильну лійку інтенсивно струшують упродовж ~ 10 хв та відокремлюють органічну фазу від водної у мірну колбу об'ємом 25.0 мл. До водної фази додають ще 10 мл толуену для повторної екстракції. Другий екстракт теж зливають у колбу і отриманий розчин екстракту у колбі доводять до мітки толуеном та додають безводний натрій сульфат чи натрій карбонат до того моменту, поки він не буде вільно

пересипатися на дні колби. Одержаний розчин фотометрують за $\lambda = 600$ нм у кюветі з товщиною поглинального шару 1.0 см. Розчин порівняння – толуен. За значенням оптичної густини досліджуваного розчину встановлюють вміст кадмію X (мг) за градувальним графіком, побудованим у день експерименту, або методом порівняння за формулою

$$X = m_{\text{ст.}} \frac{A_X}{A_{\text{ст.}}}$$

де $m_{\text{ст.}}$ – вміст кадмію в робочому розчині, мг; A_X – оптична густина досліджуваного розчину; $A_{\text{ст.}}$ – оптична густина робочого розчину. Методику експерименту описано в патенті на корисну модель [18].

Додаткові матеріали розміщені на сайті журналу <http://chemistry.dnu.dp.ua>.

Бібліографічні посилання

- [1] Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods / V. A. Lemos, E. S. Santos, M. S. Santos, R. T. Yamaki // *Microchim. Acta.* – 2007. – Vol. 158. – P. 189–204.
- [2] Chen J. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction / J. Chen, K. Ch. Teo // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 450. – P. 215–222.
- [3] Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry / T. Nedeltcheva, M. Atanassova, J. Dimitrov, L. Stanislavova // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 528. – P. 143–146.
- [4] Драпкина Д. А. Фотометрическое определение кадмия при помощи бромбензтиазо / Д. А. Драпкина, В. Г. Брудзь, К. А. Смирнова // *Журн. аналит. химии.* – 1962. – Т. 17, № 8. – С. 940–944.
- [5] Шкробот Э. П. Фотометрический метод определения кадмия в продуктах цветной металлургии / Э. П. Шкробот, Л. М. Бакиновская // *Завод. лаб.* – 1966. – Т. 32, № 12. – С. 1452–1455.
- [6] Detection of Heavy Metals by Immunoassay: Optimization and Validation of a Rapid, Portable Assay for Ionic Cadmium / M. Khosraviani, A. R. Pavlov, G. C. Flowers [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – P. 137–142.
- [7] Abalos T. Dyes That Bear Thiazolylazo Groups as Chromogenic Chemosensors for Metal Cations / T. Abalos, M. Moragues, S. Royo [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 76–84.
- [8] Goswami A. 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 / A. Goswami, A. K. Singh // *Talanta.* – 2002. – Vol. 58. – P. 669–678.
- [9] Burham N. Separation and determination of trace amounts of zinc, lead, cadmium and mercury in tap and Qaroun lake water using polyurethane foam functionalized with 4-hydroxytoluene and 4-hydroxyacetophenone / N. Burham, S. M. Abdel-Azeem, M. F. El-Shahat // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 579. – P. 193–201.

- [10] Syntheses, characterization and third-order nonlinear optical properties of a class of thiazolylazo-based metal complexes / G. Zhang, Sh. Wang, J. Sh. Ma, G. Yang // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – Vol. 384. – P. 97–104.
- [11] Mohamed G. G. Complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol, a phenoldiazenyl-containing ligand. Could this be a moiety suitable for Zn and Cd extraction? / G. G. Mohamed, N. E. A. El-Gamel, F. Teixidor // *Polyhedron.* – 2001. – Vol. 20. – P. 2689–2696.
- [12] Gaber M. Spectral and thermal studies of 4-(1H-pyrazolo {3,4-d} pyrimidin-4-ylazo) benzene-1,3-diol complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) / M. Gaber, K. Y. El-Baradie, Y. S. Y. El-Sayed // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2008. – Vol. 69. – P. 534–541.
- [13] Chavan S. S. Zn(II) and Cd(II)-azido/thiocyanato complexes with thiazolylazo dye and triphenylphosphine: synthesis, characterization and fluorescence / S. S. Chavan, B. A. Yamgar, B. G. Bharate // *J. Coord. Chem.* – 2013. – Vol. 66. – N 10. – P. 1837–1846.
- [14] Dickey J. B. Azo dyes from substituted 2-aminothiazoles / J. B. Dickey, E. B. Towne, M. S. Bloom [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1955. – Vol. 20. – N 4. – P. 499–510.
- [15] Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская – М. : Атомиздат, 1979. – 192 с.
- [16] Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Zn(II) з використанням 1-(5-бензил-2-тіазол)-азо-2-нафтолу / А. Тупис, О. Тимошук, Н. Підлипний, В. Матійчук // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер.: Хімія.* – 2011. – Т. 52. – С. 197–202.
- [17] Marczenko Z. Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis / Z. Marczenko, M. Balcerzak. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – 528 p.
- [18] МПК G01J 1/48, G01J 3/12, G01N 1/28, G01N 21/00, G01N 21/29. Спосіб спектрофотометричного визначення кадмію(II) / А. М. Тупис, О. С. Тимошук (Україна); заявник та патентовласник Львівський національний ун-т ім. І. Франка. – № u201400019; заявл. 08.01.2014; опублік. 26.05.2014, Патент України №90459, Бюл. №10. – 3 с.

References

- [1] Lemos, V. A., Santos, E. S., Santos, M. S. & Yamaki, R. T. (2007). Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods. *Microchim. Acta*, 158, 189–204.
- [2] Chen, J. & Teo, K. Ch. (2001). Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Anal. Chim. Acta*, 450, 215–222.
- [3] Nedeltcheva, T., Atanassova, M., Dimitrov, J. & Stanislavova, L. (2005). Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 528, 143–146.
- [4] Drapkina, D. A., Brudz', V. G. & Sмирнова, K. A. (1962). Photometric Determination of Cadmium Using Brombenzthiazol. *J. Anal. Chem.*, 17(8), 940–944.
- [5] Shkrrobot, E. P. & Bakinowskaya, L. M. (1966) [Photometric Method of Cadmium Determination in Non-ferrous Metal Products]. *Zavod. Lab. – Fact. Lab.*, 32(12), 1452–1455 (in Russian).
- [6] Khosraviani, M., Pavlov, A. R. & Flowers, G. C. (1998) Detection of Heavy Metals by Immunoassay: Optimization and Validation of a Rapid, Portable Assay for Ionic Cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 137–142.

- [7] Abalos, T., Moragues, M. & Royo, S. (2012) Dyes That Bear Thiazolylazo Groups as Chromogenic Chemosensors for Metal Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 76–84.
- [8] Goswami, A. & Singh, A. K. (2002) 1,8-dihydroxy-anthraquinone 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*, 58, 669–678.
- [9] Burham, N., Abdel-Azeem, S. M. & El-Shahat, M. F. (2006) Separation and determination of trace amounts of zinc, lead, cadmium and mercury in tap and Qaroun lake water using polyurethane foam functionalized with 4-hydroxytoluene and 4-hydroxyacetophenone. *Anal. Chim. Acta*, 579, 193–201.
- [10] Zhang, G., Wang, Sh., Ma, J. Sh. & Yang, G. (2014) Syntheses, characterization and third-order nonlinear optical properties of a class of thiazolylazo-based metal complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 384, 97–104.
- [11] Mohamed, G. G., El-Gamel, N. E. A. & Teixidor, F. (2001) Complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol, a phenoldiazenyl-containing ligand. Could this be a moiety suitable for Zn and Cd extraction? *Polyhedron*, 20, 2689–2696.
- [12] Gaber, M., El-Baradie, K. Y. & El-Sayed, Y. S. Y. (2008) Spectral and thermal studies of 4-(1H-pyrazolo {3,4-d} pyrimidin-4-ylazo) benzene-1,3-diol complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II). *Spectrochim. Acta Part A*, 69, 534–541.
- [13] Chavan, S. S., Yamgar, B. A. & Bharate, B. G. (2013) Zn(II) and Cd(II)-azido/thiocyanato complexes with thiazolylazo dye and triphenylphosphine: synthesis, characterization and fluorescence. *J. Coord. Chem.*, 66(10), 1837–1846.
- [14] Dickey, J. B., Towne, E. B. & Bloom, M. S. (1955) Azo dyes from substituted 2-aminothiazoles. *J. Org. Chem.*, 20(4), 499–510.
- [15] Nazarenko, V. A., Antonovych, V. P. & Nevskaya, Ye. M. (1979). [*Hydrolysis of Metal Ions in Diluted Solutions*]. Moscow, USSR: Atomizdat (in Russian).
- [16] Tupys, A. & Tymoshuk, O. (2011) [Extraction-photometric Investigation of Zn(II) Interaction Using 1-(5-Benzyl-2-thiazol)-azo-2-naphthol]. *Visn. Lviv Univ.: Khim. – Bull. Lviv Univ.: Chem.*, 52, 197–202 (in Ukrainian).
- [17] Marczenko, Z. & Balcerzak, M. (2001). *Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis*. Amsterdam: Elsevier.
- [18] Tupys, A. M. & Tymoshuk, O. S. (2014). *Ukraine Patent No 90459*. Lviv, Ukraine. Ivan Franko National University of Lviv.