

УДК 543.422.3+547.772.1

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Co(II) З ВИКОРИСТАННЯМ 1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ

М. Гавронська, П. Ридчук*, О. Барабаш, Ю. Остап'юк

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
*e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua

Уперше методом спектрофотометрії досліджено взаємодію кобальту(II) з новим фотометричним реагентом 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом. Визначено оптимальні умови максимального виходу забарвленої сполуки: 0,2 М аміачний буферний розчин з рН 9,0 у водно-етанольному розчині. Співвідношення між кобальтом(II) та аналітичним реагентом у забарвленому комплексі дорівнює 1 : 2. Розроблено чутливу та експресну методику спектрофотометричного визначення кобальту(II) на плечі поглинання комплексу $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм ($\text{LOD} = 4,6 \cdot 10^{-7}$ М). Досліджено селективність розробленої методики щодо іонів супутніх металів. Правильність методики спектрофотометричного визначення кобальту(II) з використанням 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу підтверджено під час визначення вмісту Co(II) у складних модельних розчинах способом “введено–знайдено”, а також зразках білого вина.

Ключові слова: кобальт(II), спектрофотометричне визначення, піразол, азобарвник.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.146>

1. Вступ

Піразолілазореагенти є відносно новим класом гетероциклічних азобарвників, напрями застосування яких інтенсивно розвиваються. Піразолілазобарвникам та їх комплексам з деякими перехідними металами властиві високі значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання, що робить їх перспективними аналітичними формами для спектрофотометричного аналізу [1–13]. При цьому саме наявність піразольного гетероциклу робить піразолілазобарвники більш вибірковыми органічними аналітичними реагентами, оскільки утворювати забарвлені комплекси з цими реагентами може обмежена кількість іонів перехідних металів, одним із яких є Co(II) [14].

Крім того, наявність піразольного гетероциклу надає речовинам різного роду біологічну активність [15–17]. Зокрема, відомі навіть окремі піразолілазореагенти та їх комплекси, які проявляють біологічну активність [18–20].

2. Матеріали та методика експерименту

Електронні спектри поглинання одержували на комп'ютеризованому сканувальному спектрофотометрі ULAB 108 UV, у кюветах з $l = 1,0$ см з використанням програмного забезпечення, розробленого на кафедрі аналітичної хімії ЛНУ імені Івана Франка [21].

Дослідження хіміко-аналітичних характеристик методики спектрофотометричного визначення Co(II) проводили на концентраційному фотоколориметрі КФК-3, у кюветах з $l = 3,0$ см та $l = 5,0$ см, залежно від мети експерименту.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150.М з використанням комбінованого скляного електрода.

Точні наважки металічного кобальту (чистота 99,9 %), азобарвника та солей іонів супутніх металів відбирали, використовуючи аналітичну вагу AXIS ANG100C. Наважки солей, що є компонентами буферних розчинів, відбирали з використанням технічної ваги ТЕХНОВАГИ ТВЕ з точністю $\pm 0,01$ г.

Вихідний розчин 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу (МΠΑН) з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки очищеного реактиву в етанолі (96 об. %). Робочі розчини МΠΑН готували розведенням точної аліквоти вихідного розчину у 96 об. % етанолі. Кваліфікація усіх використаних у роботі реактивів була “х.ч.” і “ч.д.а.”.

Нагрівання розчинів під час виготовлення вихідного розчину Co(II) , а також пробопідготовки реального об'єкта проводили на піщаній бані з використанням газового пальника.

Методика спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу. У мірну колбу ємністю 25,0 мл вносять аліквоту розчину, що містить 1,3–15,4 мкг Co(II) , додають 10 мл робочого розчину МΠΑН з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, 5 мл 1 М (по амоній хлориду!) аміачного буфера з рН 9,0 та доводять вміст колби до позначки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішують, переносять у кювету з товщиною світлопоглинаючого шару $l = 3,0$ см та вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda = 490$ нм навпроти “холостого” розчину. Концентрацію Co(II) в розчині визначають способом градуувального графіка.

У випадку аналізу об'єктів з низьким вмістом кобальту(II) використовують кювету з товщиною світлопоглинаючого шару $l = 5,0$ см. Лінійність аналітичного сигналу в такому випадку простежується в інтервалі вмістів Co(II) 0,74–23,6 мкг (у мірній колбі ємністю 25,0 мл). Під час фотометрування також враховують поглинання матриці зразка.

Методика пробопідготовки зразків білого вина. Зразки вина піддавали мокрому озоленню сумішшю Деніже. У хімічну склянку ємністю 400 мл відбирають 200,0 мл вина. Склянку поміщають на піщану баню та проводять випарювання вина до об'єму ~ 10 мл. Після цього у хімічну склянку вносять концентровані H_2SO_4 (5 мл) та HNO_3 (12 мл). Пробу вина в середовищі зазначеної кислотної суміші нагрівають, поступово збільшуючи температуру до закипання H_2SO_4 . Розчин продовжують нагрівати до його цілковитого знебарвлення. Після цього пробу охолоджують, розводять водою і знову нагрівають до утворення білого диму. Повторне нагрівання потрібне для руйнування утвореної нітрозилсульфатної кислоти NOHSO_4 , яка є сильним окисником. У випадку особливо стійких органічних сполук рекомендують додати порцію концентрованої HClO_4 та знову нагріти розчин до закипання H_2SO_4 (до утворення густого білого диму). Для спектрофотометричного визначення вмісту Co(II) з використанням МΠΑН вміст склянки кількісно переносять у мірну колбу ємністю 50,0 мл та утворюють забарвлений продукт згідно з розробленою методикою. Паралельно готують аналогічну пробу вина для врахування світлопоглинання матриці зразка навпроти “холостого” розчину.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження комплексоутворення Co(II) з МПАН проводили в інтервалі рН 1,0–10,0, оскільки за подальшого зниження кислотності середовища простежується руйнування комплексної сполуки з утворенням кобальт(II) гідроксиду. Встановлено, що під час введення іонів Co(II) у розчин МПАН спостерігається зміна забарвлення з жовто-оранжевого на червоно-фіолетове, що свідчить про наявність комплексоутворення. Аналітична реакція характеризується невисокою контрастністю, оскільки смуги реагенту та комплексу значно накладаються (рис. 1).

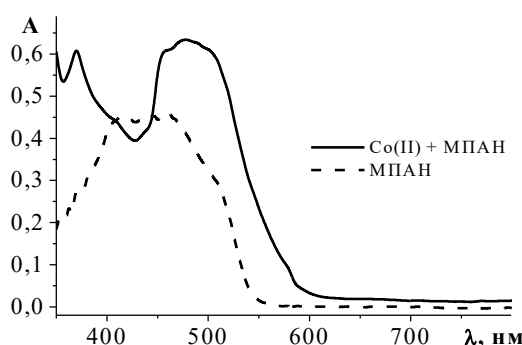


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів МПАН за наявності та відсутності Co(II)
($C_{\text{Co(II)}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{МПАН}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Fig. 1. Electronic absorption spectra of MPAN solutions at the presence and at the absence of Co(II)
($C_{\text{Co(II)}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{МПАН}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Як аналітичний сигнал запропоновано значення оптичної густини розчину, що містить МПАН за наявності Co(II) в максимумі світлопоглинання (490 nm). З рис. 2 бачимо, що за наявності іонів Co(II) у розчинах МПАН значне зростання аналітичного сигналу простежується в межах рН 8,0–10,0.

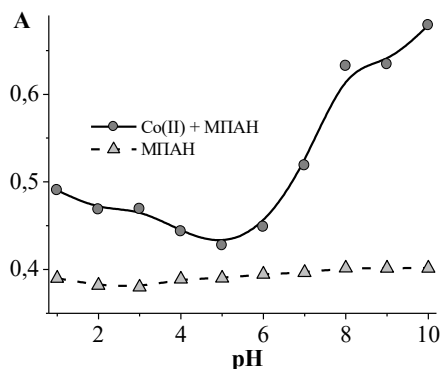


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчинів МПАН за наявності та відсутності Co(II) від рН розчину ($C_{\text{Co(II)}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{МПАН}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)
Fig. 2. The dependence of MPAN solutions absorbance at the presence and at the absence of Co(II) on pH of the medium ($C_{\text{Co(II)}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{МПАН}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Таким чином, як оптимальне значення кислотності середовища для подальшого розроблення спектрофотометричної методики обрано середовище аміачного буферного розчину з рН 9,0. Таке значення рН забезпечить кращу робастність методики під час аналізу реальних об'єктів та експресність визначення, оскільки ємність аміачного буфера близька до максимальної і не буде необхідним прецизійно встановлювати задане рН.

Дослідження складу комплексу Co(II) з МПАН проводили методом молярних відношень (рис. 3, а). Щоправда, у зв'язку з недостатньою контрастністю аналітичної реакції необхідним було вимірювання навпроти "холостого" розчину. Як бачимо з вищезазначеної кривої насичення, чіткий перегин простежується за співвідношення Co(II) до МПАН, що дорівнює 1 : 2, з подальшим зростанням концентрації Co(II) аналітичний сигнал перестає зростати, що свідчить про домінування в розчині комплексу складу Co(MPAN)_2 .

Проаналізувавши одержану криву насичення (рис. 3, а), запропоновано гіпотетичну формулу комплексу Co(II) з МПАН у середовищі аміачного буфера (рис. 3, б), у якій координування Co(II) з МПАН відбувається в одній площині за участі ОН-групи нафтолу та азогрупи, а аксіальні положення займають молекули аміаку.

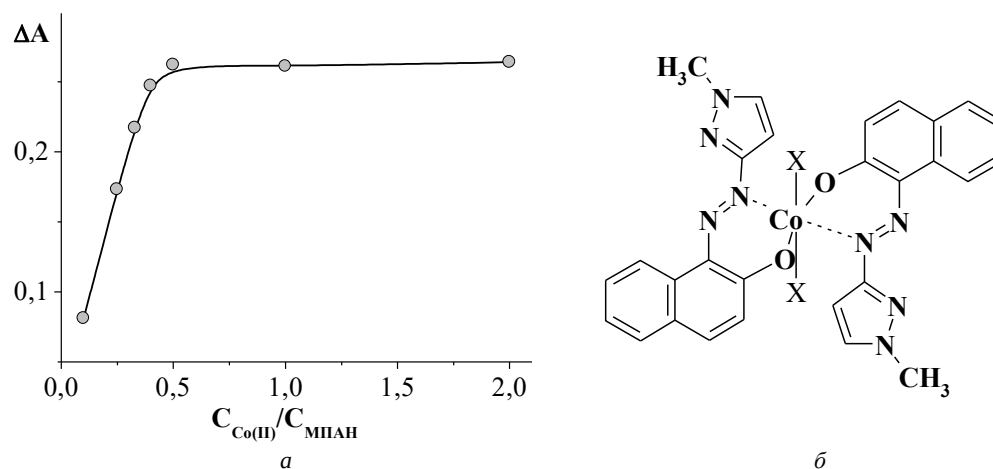


Рис. 3. Крива молярних відношень системи Co(II) – МПАН (а)
та гіпотетична формула аналітичної форми Co(II) з МПАН, де $\text{X} = \text{NH}_3$ (б)
($C_{\text{МПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 5,0 \text{ см}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max.}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9,0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)
Fig. 3. Mole ratio curve in the system Co(II) – MPAN (а)
and hypothetical formula of Co(II) and MPAN analytical form, where $\text{X} = \text{NH}_3$ (б)
($C_{\text{МПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 5,0 \text{ см}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max.}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9,0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

З'ясовано, що оптична густина розчину МПАН у максимумі світлопоглинання ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$) прямолінійно залежить від концентрації Co(II) в розчині у межах, що перевищують один концентраційний порядок (рис. 4).

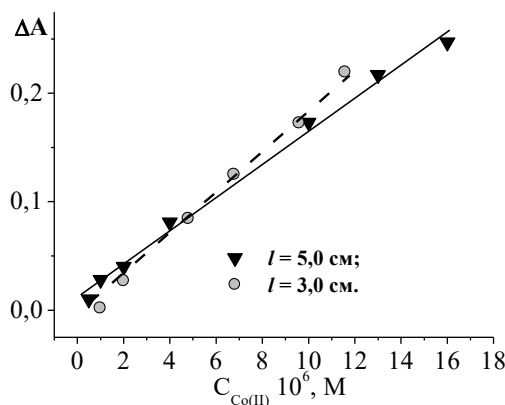


Рис. 4. Градувальні графіки для спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН ($C_{\text{МПАН}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\mu = 0.2 \text{ М}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9.0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Fig. 4. Calibration plots for Co(II) spectrophotometric determination using MPAN ($C_{\text{МПАН}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\mu = 0.2 \text{ М}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9.0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Попри необхідність вимірювання світлопоглинання відносно розчину аналітичного реагенту, запропонована спектрофотометрична методика характеризується високою чутливістю (табл. 1), позаяк дає змогу проводити визначення Co(II) на рівні мікрокількостей (29.5 нг/мл).

Таблиця 1

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН ($C_{\text{МПАН}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\mu = 0.2 \text{ М}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9.0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Table 1

Validation parameters of Co(II) spectrophotometric determination using MPAN ($C_{\text{МПАН}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\mu = 0.2 \text{ М}$, $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$, $\text{pH} = 9.0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$)

Товщина світлопоглинального шару, l	3,0 см	5,0 см
Рівняння градуального графіка	$\Delta A = -0,0146 + 0,020 C_{\text{Co(II)}} 10^6$	$\Delta A = 0,0115 + 0,015 C_{\text{Co(II)}} 10^6$
Інтервал визначуваних концентрацій, М	$(1,0 - 11,6) \cdot 10^{-6}$	$(0,5 - 16,0) \cdot 10^{-6}$
Межа виявлення, М	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
Коефіцієнт кореляції, R	0,9991	0,9968

Запропонована методика визначення Co(II) з використанням МПАН характеризується високою чутливістю визначення і може скласти конкуренцію більшості відомих методик визначення Co(II) , навіть екстракційно-фотометричним. Крім того, розроблена методика відповідає вимогам “зеленої” хімії, позаяк не потребує використання токсичних органічних екстрагентів.

Як бачимо з результатів, наведених у табл. 2, фотометричне визначення Co(II) можливе за значних концентраційних надлишків лужноземельних металів, а також Mg(II), Mn(II) та Al(III). Варто зауважити, що іони Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) та Fe(III) чинять заважаючий вплив унаслідок утворення ними малорозчинних гідроксидів за умов фотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН.

Таблиця 2

Максимально допустимі концентраційні надлишки іонів супутніх металів для спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН ($C_{Co(II)} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{МПАН} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M, $l = 3,0$ см, $\mu = 0,2$ M, $\lambda_{max} = 490,0$ нм, pH = 9,0, $\varphi_{EtOH} = 38$ %)

Table 2

Maximum concentration excesses of the concomitant metals ions for Co(II) spectrophotometric determination using MPAN ($C_{Co(II)} = 5.0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{MPAN} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $l = 3.0$ cm, $\mu = 0.2$ M, $\lambda_{max} = 490.0$ nm, pH = 9.0, $\varphi_{EtOH} = 38$ %)

Іон металу	C_{Me}/C_{Co}	Іон металу	C_{Me}/C_{Co}	Іон металу	C_{Me}/C_{Co}
Ca(II)	100*	Pb(II)	5	Ag(I)	10
Ba(II)	100*	Cr(III)	1	Pd(II)	заважає
Al(III)	100	Mn(II)	100	Rh(III)	10*
Mg(II)	100*	Fe(III)	1	Ru(IV)	10*
Zn(II)	10	Ni(II)	1	Ir(IV)	10*
Cd(II)	5	Cu(II)	заважає	Os(IV)	10*

* – більші надлишки не досліджували.

Свою чергою іони Ni(II) та Cu(II) утворюють забарвлені комплексні сполуки і тим самим чинять спектральні перешкоди фотометричному визначенню Co(II) внаслідок накладання абсорбційних смуг на електронних спектрах поглинання. Натомість комплекс Pd(II) з МПАН є смарагдового кольору і його заважаючий вплив легко усунути шляхом збільшення концентрації МПАН.

Проаналізувавши інформацію, наведену в табл. 2, основний пошук маскувантів був зосереджений на реагентах, які дають змогу проводити спектрофотометричне визначення Co(II) за наявності Fe(III), Ni(II) та Cu(II) [22–26]. Насамперед, це зумовлено потенційними об'єктами аналізу природного походження, в матриці яких малоімовірно є наявність Pd(II) чи Cr(III) в кількостях, що значно переважають вміст Co(II).

Результати дослідження маскування Cu(II), Ni(II) та Fe(III) для спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН наведено у табл. 3.

Використання кінетичного маскування згадане у праці [27], де як маскувальні реагенти для визначення Co(II) та Ni(II) за сумісної наявності автори досліджували цитрат-, тартрат- та пірофосфат-іони. Таким чином, з використанням натрій пірофосфату вдалось на порядок покращити селективність спектрофотометричного визначення Co(II) за наявності Ni(II).

Таблиця 3

Результати маскування іонів супутніх металів для спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН ($C_{\text{Co(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{МПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 3,0$ см, $\mu = 0,2$ М, $\lambda_{\text{max.}} = 490,0$ нм, pH = 9,0, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38$ %)

Table 3

The results of masking of the concomitant metals ions for the spectrophotometric determination of Co(II) using MPAN ($C_{\text{Co(II)}} = 5.0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{\text{MPAN}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $l = 3.0$ cm, $\mu = 0.2$ M, $\lambda_{\text{max.}} = 490.0$ nm, pH = 9.0, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38$ %)

Маскувальний реагент	Іон, який маскують ($C_{\text{Co}} : C_{\text{Іона}} : C_{\text{Маскув. агента}}$)		
	Fe(III)	Ni(II)	Cu(II)
амоній тартрат	+ (1:10:100) × (1:100:100) × (1:100:500) + (1:100:1000)	—	—
NaЕДТА	• (1:1:5)	—	• (1:1:5) × (1:1:100) × (1:1:500) + (1:1:3000)
тіосечовина	—	—	—
натрій пірофосфат	—	+ (1:1:100) + (1:10:200) ^a + (1:10:1000) ^b	× (1:10:1000)

+ – маскує; — – не досліджували; × – не маскує; • – маскує кобальт(II);

^a – оптичну густину вимірюють після 5 хв витримування;

^b – оптичну густину вимірюють після 10 хв витримування.

Правильність методики спектрофотометричного визначення кобальту(II) з використанням МПАН перевіряли на складних модельних розчинах способом “введено–знайдено”. Результати спектрофотометричного визначення Co(II) у складних модельних розчинах з використанням МПАН наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати апробації методики спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН на складних модельних розчинах способом “введено–знайдено” ($C_{\text{Co(II)}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{МПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 3,0$ см, $\mu = 0,2$ М, $\lambda_{\text{max.}} = 490,0$ нм, pH = 9,0, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38$ %, $n = 3$, $P = 0,95$)

Table 4

The results of the approbation of the method for Co(II) spectrophotometric determination of using MPAN on complex model solutions by the “added-found” method ($C_{\text{Co(II)}} = 6.0 \cdot 10^{-6}$ M, $C_{\text{MPAN}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $l = 3.0$ cm, $\mu = 0.2$ M, $\lambda_{\text{max.}} = 490.0$ nm, pH = 9.0, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38$ %, $n = 3$, $P = 0.95$)

Склад модельного розчину, мкг	Знайдено кобальту, мкг	$\bar{x} \pm St_{\alpha}/n^{1/2}$	S_r , %
m(Al) = 365; m(Ba) = 1850; m(Co) = 8,85.	8,59 9,05 8,79	$8,81 \pm 0,57$	2,6
m(Ca) = 540; m(Mg) = 322; m(Co) = 8,85.	8,80 8,62 8,72	$8,71 \pm 0,23$	1,0

Як бачимо з результатів, що наведені у табл. 4, “введена” у модельний розчин кількість Co(II) не виходить за межі довірчого інтервалу розрахованого (“знайденого”) вмісту Co(II) , що дає підстави стверджувати про відсутність систематичної похибки. Оскільки похибка визначення Co(II) з використанням МПАН у складних модельних розчинах не перевищує допустимої похибки методу спектрофотометрії (5 %), можна вважати, що розроблена методика успішно апробована на складних модельних розчинах і може бути рекомендована для аналізу реальних об’єктів.

Для апробації розробленої методики як реальний об’єкт аналізу запропоновано біле вино “Совінйон блан” (вино ординарне столове сухе сортове біле “Совінйон блан Шабо”, дата виготовлення 07.12.2023, номер партії 2 К-241 П). Як референтну методику для визначення вмісту Co(II) у вині запропоновано методику його полярографічного визначення на фоні калій-натрій тартрату (табл. 5). Вибір саме цієї методики зумовлений тим, що у матриці зразка вже є наявна тартратна кислота і, найбільш ймовірно, що Co(II) міститься у пробі саме у вигляді тартратних комплексів. Введення у розчин додаткової кількості калій-натрій тартрату лише забезпечить повноту зв’язування Co(II) у тартратні комплекси та постійність значення потенціалу катодного піку.

Таблиця 5

Результати апробації методики спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН на реальному об’єкті ($C_{\text{МПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 5,0 \text{ cm}$, $\mu = 0,2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 490,0 \text{ nm}$, $\text{pH} = 9,0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$, $n = 3$, $P = 0,99$)

Table 5

The results of the approbation of the method for Co(II) spectrophotometric determination of using MPAN on real sample ($C_{\text{MPAN}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 5.0 \text{ cm}$, $\mu = 0.2 \text{ M}$, $\lambda_{\text{max}} = 490.0 \text{ nm}$, $\text{pH} = 9.0$, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38 \%$, $n = 3$, $P = 0.99$)

Об’єкт аналізу	Вино “Совінйон блан”, знайдено Co(II) , мкг/л	
	$\bar{x} \pm St_{\alpha}/n^{1/2}$	$S_r, \%$
Розроблена методика	$14,5 \pm 1,9$	5,4
Референтна методика	$11,6 \pm 1,1$	4,0

Під час порівняння результатів спектрофотометричного та полярографічного аналізу з використанням критеріїв Фішера (F -критерій) та Стьюдента (t -критерій) [28] з’ясовано, що експериментальні значення не перевищують табличні при $P = 0,99$ за умови, що $f_1 = f_2 = 2$. Отож можна вважати, що результати спектрофотометричного та полярографічного аналізу є збіжними.

4. Висновки

Розроблена методика спектрофотометричного визначення Co(II) характеризується високою чутливістю визначення, є експресною та економічно доступною. Зважаючи на результати дослідження селективності та правильності, методику спектрофотометричного визначення Co(II) з використанням МПАН можна рекомендувати для визначення вмісту Co(II) в харчових продуктах та напівфабрикатах, а також вітамінних та харчових добавках.

5. Подяки

Роботу частково підтримано Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Rydchuk P., Marchyshyn M., Shevchuk L., Barabash O., Ostapiuk Yu. Spectrophotometry of 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Iss. 61, Pt. 1. P. 189–197.
2. Korol N., Savka I.-I., Ukolova M., Rydchuk P., Tymoshuk O., Patsay I. Spectrophotometry of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazol-4-ethylcarboxylate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Iss. 64, Pt. 1. P. 215–224.
3. El-Seify F. A., Azab H. A., Degedy F. S. et al. Physico-analytical studies on some heterocyclic azo dyes and their metal complexes with some transition metals // BMC Chemistry. 2022. Vol. 16, No. 40. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00833-x>
4. Tymoshuk O., Fedyshyn O., Oleksiv L., Tupys A. Spectrophotometric and voltammetric determination of sodium 4-[2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1,5-dihydro-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]benzoate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59, Pt. 1. P. 216–223.
5. Nitu S., Milea M. S., Boran S., Mosoarca G. et al. Experimental and computational study of novel pyrazole azo dyes as colored materials for light color paints // Materials. 2022. Vol. 15. P. 5507.
6. Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric investigation of Cu(II) ions interaction with 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol // Chem. Chem. Techn. 2016. Vol. 10, No. 1. P. 19–26.
7. Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides // Chem. Met. alloys. 2014. Iss. 7, No. 1, 2. P. 119–122.
8. Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V. et al. Spectrophotometric determination of palladium(II) ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA) // J. Chem. 2020. Vol. 2020. ID 8141853.
9. Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P. 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) // Methods Objects Chem. Anal. 2015. Vol. 10, No. 2. P. 80–88.
10. Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Patsai I. O. A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys // Mater. Sci. 2019. Vol. 55, No. 3. P. 455–459.
11. Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T. et al. Spectrophotometric study of the interaction of platinum(IV) with new derivatives of azolidones // Chem. Chem. Techn. 2020. Vol. 14, No. 2. P. 139–145.
12. Tupys A., Tymoshuk O. Extraction-photometric determination of cobalt using 1-[(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Iss. 54, No. 1. P. 193–199.

13. Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P. et al. A new reagent for spectrophotometric determination of Ir(IV): 5-[2-(4-hydroxyphenyl)hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT) // *Acta Chim. Slov.* 2020. Vol. 67, No. 3. P. 970–976.
14. Havronska M. O., Luzhna S. A., Korol N. S., Rydchuk P. V., Ostapyuk Yu. V. Photometric determination of cobalt(II) using 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol // *Coll. Abstr. XV All-Ukrainian scientific conference of students and postgraduates “Chemical Karazin readings–2023”* Kharkiv, 2023 24–26 April. P. 65.
15. Sehout I., Boulebd H., Boulcina R., Nemouchi S. et al. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, biological evaluation, DFT calculations, and in silico ADME analysis of 4-arylidene pyrazolone derivatives as promising antibacterial agents // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1229. P. 129586.
16. Finiuk N. S., Ostapiuk Yu. V., Hreniukh V. P., Shalai Ya. R. et al. Evaluation of antiproliferative activity of pyrazolothiazolopyrimidine derivatives // *Ukr. Biochem. J.* 2018. Vol. 90, No. 2. P. 25–32.
17. Ostapiuk Y., Kravets M., Shehedyn M., Ostapiuk L. Synthesis of 3- and 5-azidopyrazoles // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 305–310.
18. Maliyappa M. R., Keshavayya J., Mallikarjuna N. M., Pushpavathi I. Novel substituted aniline based heterocyclic dispersed azo dyes coupling with 5-methyl-2-(6-methyl-1, 3-benzothiazol-2-yl)-2, 4-dihydro-3H-pyrazol-3-one: Synthesis, structural, computational and biological studies // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1205. P. 127576.
19. Mallikarjuna N. M., Keshavayya J. Synthesis, spectroscopic characterization and pharmacological studies on novel sulfamethaxazole based azo dyes // *J. King Saud Univ. Scie.* 2020. Vol. 32, Iss. 1. P. 251–259.
20. Hala F. Rizk, Seham A. Ibrahim, Mohammed A. El-Borai synthesis, dyeing performance on polyester fiber and antimicrobial studies of some novel pyrazolotriazine and pyrazolyl pyrazolone azo dyes // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10, Supp. 2. P. S3303–S3309.
21. Lozynska L., Patsay I. Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54, Pt. 1. P. 209–214.
22. Ohzeki K., Toki Ch., Ishida R., Saitoh T. Determination of trace amounts of cobalt(II) by thin-layer spectrophotometry after enrichment on a membrane filter as the PAN complex // *Analyst.* 1987. Vol. 112. P. 1689–1695.
23. Singh H. B., Agnihotri N. K., Singh V. K. Non-extractive derivative spectrophotometric determination of cobalt in neutral micellar medium // *Talanta.* 1999. Vol. 48. P. 623–631.
24. Miura J. Masking agents in the spectrophotometric determination of metal ions with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and non-ionic surfactant // *Analyst.* 1989. Vol. 114. P. 1323–1329.
25. Öztürk B. D., Filik H., Tütem E., Resat A. Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) by dithizone without extraction // *Talanta.* 2000. Vol. 53. P. 263–269.
26. Eskandari H., Ghaziaskar H. S., Asghar A. A sensitive and sample extractive-spectrophotometric method for the determination of microgram amount of cobalt by using α -benzilmonooxime // *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 327–331.

27. Arruda M. A. Z., Zagatto E. A. G., Maniasso N. Kinetic determination of cobalt and nickel by flow-injection spectrophotometry // *Anal. Chim. Acta*. 1993. Vol. 283. P. 476–480.
28. Kuzma Yu., Lomnytska Ya., Chaban N. Analytical chemistry: study guide on theoretical foundations of analytical chemistry. Lviv, 2001. 297 p.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Co(II) USING 1-(1-METHYL-1H-PYRAZOL-3-YL-AZO)-NAPHTHALEN-2-OL

M. Havronska, P. Rydchuk*, O. Barabash, Yu. Ostapiuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua

For the first time, the interaction of cobalt(II) with a new photometric reagent 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol was studied by spectrophotometric method. It was established that on adding of 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol into the solution containing Co(II) ions, the occurrence of red-purple colour is observed, while 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol itself is yellow-orange coloured at the conditions of interaction. The optimal conditions for the maximum yield of the coloured compound were established: 0.2 M ammonia buffer solution with a pH of 9.0 in a water-ethanol solution (ethanol concentration was 38 % v/v). It was established by mole ratio method, that the ratio of cobalt(II) with the analytical reagent in the coloured complex is 1 : 2. It is most likely that the coordination of cobalt with azo reagent takes place with the participation of naphthol's OH-group, as well as of azo group of 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol. In addition, two axial positions are most likely occupied by ammonia molecules. Sensitive and rapid method of cobalt(II) spectrophotometric determination using the absorption shoulder of the complex at $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ was developed ($\text{LOD} = 4.6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$). When using ammonium tartrate and potassium pyrophosphate as masking reagents, spectrophotometric determination of cobalt is possible in the presence of significant concentration excesses of concomitant metal ions. The accuracy of the method of cobalt(II) spectrophotometric determination using 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol was confirmed during the estimation of Co(II) content in complex model solutions by the "added-found" approach, as well as in the samples of white wine.

Keywords: cobalt(II), spectrophotometric determination, pyrazole, azo dye.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025