

УДК 543.422.3:542.61:547.556.33

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ 1-[(5-(4-МЕТИЛБЕНЗИЛ)-1,3-ТІАЗОЛ- 2-ІЛ)ДІАЗЕНІЛ]НАФТАЛЕН-2-ОЛУ

О. Тимошук*, О. Федішин, Ю. Редкевич, П. Ридчук

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

Спектрофотометричним методом уперше досліджено взаємодію іонів феруму з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олом. Встановлено, що іони Fe^{3+} не взаємодіють із зазначеними реагентами, а іони Fe^{2+} утворюють комплекси з МВнТАН та МОВнТАН. Визначено умови максимального виходу забарвлених сполук. Комплексна сполука $\text{Fe}(\text{II})$ з МВнТАН (складу 1:2) кількісно екстрагується хлороформом. Розроблено екстракційно-фотометричну методику визначення феруму (λ_{max} 800 нм; $\epsilon - 1,20 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$; концентраційний інтервал $2,0 \div 10,0 \text{ мкмоль/л}$; межа виявлення – $0,75 \text{ мкмоль/л}$). Методику апробовано під час аналізу складних об'єктів – природних польових ґрунтів.

Ключові слова: спектрофотометрія, ферум, 1,3-тіазоли, азобарвники, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.168>

1. Вступ

Ферум присутній в океанічних водах у відносно низьких концентраціях ($0,05 - 2 \text{ нмоль/л}$) [1], а його вміст у земній корі становить 5,6 % [2], він є необхідним елементом для життєдіяльності рослин. Цей елемент відіграє важливу роль у рослинному метаболізмі, беручи участь у фотосинтетичному та дихальному електронному транспорті, відновленні нітратів, синтезі хлорофілу та захисті від активних форм кисню [3].

Існує багато методів кількісного аналізу феруму, таких як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційна спектрометрія, електрохімічні методи та іонна хроматографія. Хоча ці методи відзначаються високою чутливістю, їхній основний недолік – це необхідність використання дорогого та складного обладнання. Спектрофотометричні методи аналізу з використанням простого ультрафіолет/видимого детектора є одними із найефективніших та найбільш придатними підходами для рутинного аналізу завдяки їхній простоті, низькій вартості обладнання, високій пропускній здатності монохроматора та надійності.

Низька селективність взаємодії більшості азобарвників з іонами металів значно обмежує можливості їхнього застосування в аналітичних методиках для аналізу складних об'єктів. Така властивість азобарвників частково зумовлена їхньою плоскою просторовою структурою. Андрій Тупис запропонував новий аналітичний реагент – 1-[(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол [4]. Цей реагент був

отриманий шляхом цілеспрямованого синтезу, причому кут між площинами тiazолу та фенілу становив 57° , що підтверджено рентгеноструктурним аналізом [4–6]. Так створюються стеричні перешкоди для комплексоутворення, знижується стійкість отриманих комплексних сполук, а 1-[(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол взаємодіє з меншою кількістю іонів металів. Це підвищує вибірковість нових аналітичних методик, а незначне зниження стійкості комплексів майже не впливає на метрологічні показники визначення низки іонів металів [1, 3]. На основі цього реагенту та деяких його похідних (1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олу та 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олу) розроблено спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики визначення Pd(II) [7–9], Cu(II) [10–14], Zn(II) [7, 12, 15], Cd(II) [12, 16, 17], Co(II) [18, 19], Ni(II) [20, 21], Hg(II) [22].

2. Матеріали та методика експерименту

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі ULAB 108UV з кроком сканування 2 нм. Залежно від завдання експерименту використовували кварцові або скляні кювети товщиною $l = 1,0$ см [23]. Кислотність середовища контролювали на рН-метрі рН-150 М з комбінованим скляним електродом. Необхідне значення рН з похибкою не більше 0,1 одиниці встановлювали з використанням розчинів HCl, NaOH, ацетатного або аміачного буферів. Вихідні розчини 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олу точної концентрації в межах $1,0\text{--}5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л одержували розчиненням точної наважки очищеного реактиву в етанолі. Робочі розчини реагенту концентрації $p \times 10^{-4}\text{--}10^{-5}$ моль/л готували розведенням аліквоти вихідного розчину в етанолі. Усі використані у роботі реактиви були кваліфікації “х.ч.” або “ч.д.а.”. Вихідні розчини іонів лужних та лужно-земельних металів одержували розчиненням точної наважки їхніх солей, розчини інших металів – розчиненням відповідного металу чистоти не менше 99,99 % у мінеральній кислоті (ферум розчиняли в сульфатній кислоті, решту – в нітратній). Спектрофотометричні та екстракційно-фотометричні дослідження проводили відповідно до загальноприйнятих процедур [4, 7].

VnTAN та деякі його похідні (рис. 1) є перспективними новими аналітичними реагентами для визначення низки іонів перехідних металів [4, 7]. Зазвичай, під час аналізу складних об’єктів з використанням зазначених реагентів розроблені методики є вибірковими щодо феруму. Негативний вплив феруму на спектрофотометричні методики визначення, як правило, виявлявся у гідролізі іонів Fe^{3+} , що призводило до помутніння розчинів. Іони Fe(III) не взаємодіють з VnTAN та його похідними, про що свідчить відсутність змін у спектрах світлопоглинання відповідних реагентів. Під час визначення перехідних металів ферум перебував у розчинах у формі Fe^{3+} , оскільки попередня пробопідготовка часто супроводжувалась додаванням нітратної кислоти, або навмисно окиснювався до ступеня окиснення +3, щоб уникнути впливу іонів Fe^{2+} . Тому цікавим було провести дослідження можливості визначення феруму за взаємодією іонів Fe^{2+} з похідними VnTAN.

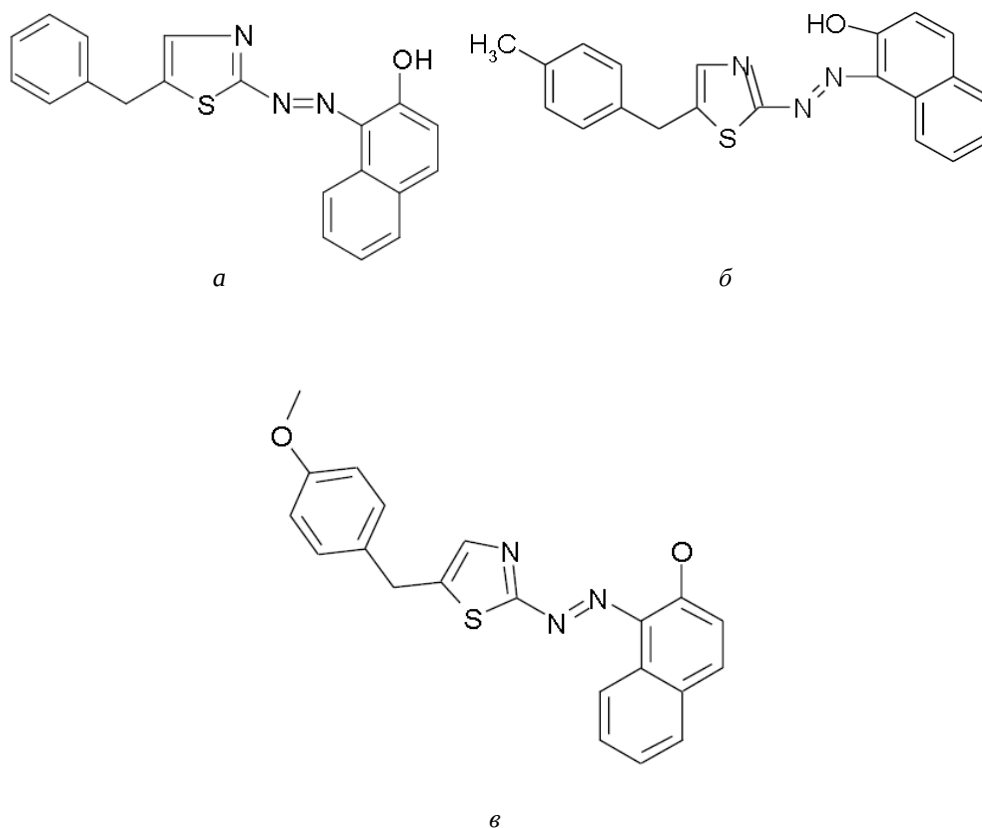


Рис. 1. Графічні формули: a – 1-[(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол (BnTAN);
 b – 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол (MBnTAN);
 c – 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол (MOBnTAN)
 Fig. 1. Graphic formulas: a – 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol (BnTAN);
 b – 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol (MBnTAN);
 c – 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol (MOBnTAN)

Додавання іонів Fe^{2+} до розчину MBnTAN приводить до суттєвих змін на спектрі світлопоглинання реагенту (рис. 2): зникає максимум при 490 нм і з'являється новий максимум при 800 нм, а також простежується широка смуга при 545 нм з плечем близько 620 нм. Окрім того, візуально змінюється забарвлення розчину, що свідчить про утворення комплексної сполуки.

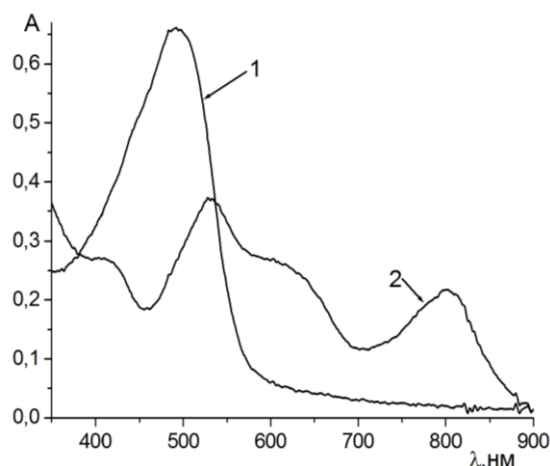


Рис. 2. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN за відсутності (1) та у присутності (2) іонів Fe^{2+} ; $C(\text{MBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5,1$, $l = 1,0$ см)

Fig. 2. Absorption spectra of aqueous-ethanol solutions of MBnTAN in the absence (1) and in the presence (2) of Fe^{2+} ions, $C(\text{MBnTAN}) = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $\text{pH} = 5.1$, $l = 1.0$ cm)

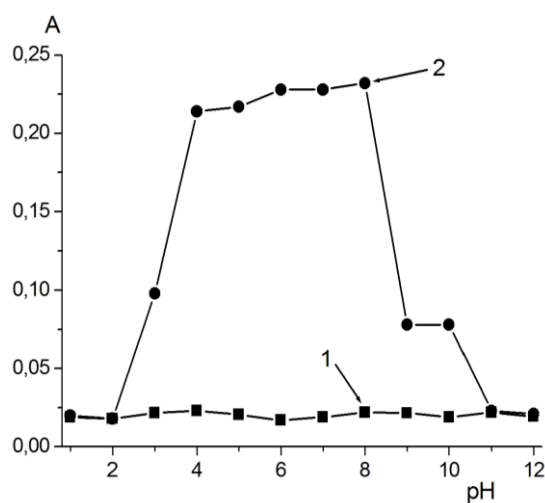


Рис. 3. Залежність оптичної густини у максимумі світлопоглинання комплексу $\text{Fe}(\text{II})$ -MBnTAN ($\lambda = 800$ нм) від кислотності середовища: 1 – реагент; 2 – комплекс. $C(\text{MBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\varphi_{\text{EtOH}} = 38,4\%$, $l = 1,0$ см)

Fig. 3. Dependence of the optical density at the maximum absorption of the $\text{Fe}(\text{II})$ -MBnTAN complex ($\lambda = 800$ nm) on the acidity of the solution: 1 – reagent; 2 – complex. $C(\text{MBnTAN}) = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/l; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/l; $\varphi_{\text{EtOH}} = 38.4\%$, $l = 1.0$ cm)

Комплексна сполука існує у слабкокислому та слаболужному середовищах, а за рН 2 та менше комплексоутворення не відбувається (рис. 3). Максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки простежується в діапазоні кислотності середовища від рН 4,0 до 8,0. Подальше підвищення значення рН призводить до зменшення виходу забарвленої сполуки, а за рН 11 та вище процес комплексоутворення не відбувається. Ймовірно, це спричинено конкуруючою реакцією гідролізу іонів металу.

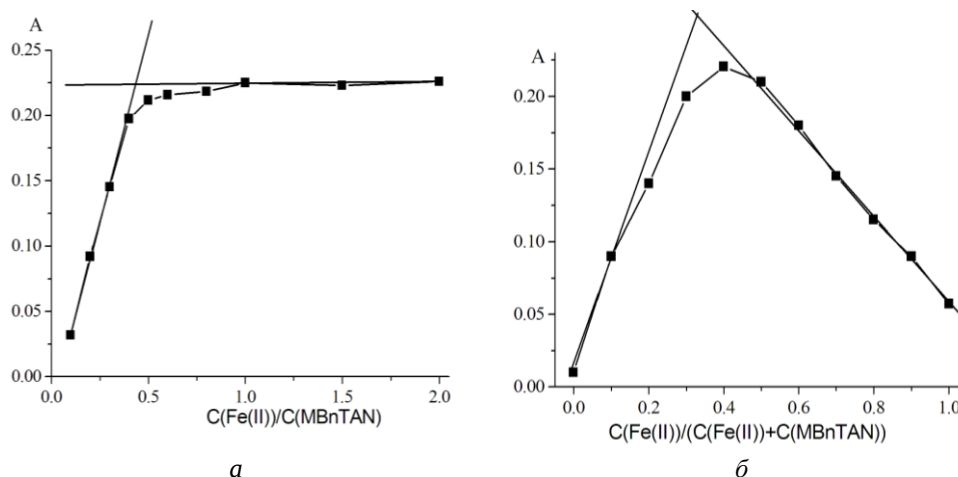


Рис. 4. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Fe(II)–MBnTAN від співвідношення компонентів: метод зсуву рівноваги, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л (а); II – метод ізомолярних серій (б), $C(\text{заг.}) = 3,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 800$ нм, рН = 5,1, $l = 1,0$ см

Fig. 4. Dependence of the optical density at the absorption maximum of the Fe(II)–MBnTAN complex on the ratio of components: equilibrium shift method (a), $C(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/l; isomolar series method (b), $C(\text{total}) = 3.0 \times 10^{-5}$ mol/l; $\lambda = 800$ nm, pH = 5.1, $l = 1.0$ cm

Методами ізомолярних серій та зсуву рівноваги (рис. 4) доведено, що взаємодія між іонами Fe^{2+} та реагентом MBnTAN призводить до утворення комплексної сполуки у співвідношенні 1:2. Вигляд залежності на рис. 4, б (метод ізомолярних серій) свідчить про утворення не надто міцної комплексної сполуки. Також встановлено, що утворена комплексна сполука у водно-етанольному середовищі є не стійкою в часі на що вказує зменшення оптичної густини приблизно через годину від утворення комплексу. Цей процес є погано відтворюваним відносно часу і може бути пов'язаний з частковим окисненням Fe(II) до Fe(III) у водно-етанольному розчині.

MOBnTAN також взаємодіє з іонами Fe(II) з утворенням комплексної сполуки із максимумом світлопоглинання при 780 нм (рис. 5). Комплексна сполука MOBnTAN–Fe(II) існує у ще вужчому діапазоні кислотності середовища порівняно зі сполукою MBnTAN–Fe(II) (рис. 6). З рис. 6 бачимо, що комплексна сполука не утворюється до рН 4, а максимальне значення оптичної густини простежується при рН = 5,1 з подальшим зменшенням оптичної густини за зменшення кислотності середовища.

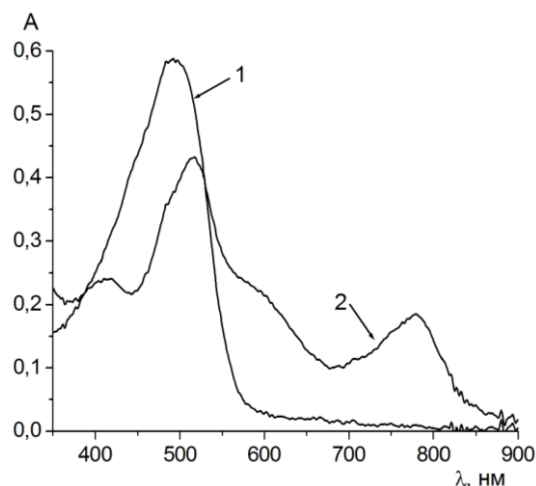


Рис. 5. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MOBnTAN за відсутності (1) та у присутності (2) іонів Fe^{2+} ; $C(\text{MOBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5,5$, $l = 1,0$ см

Fig. 5. Absorption spectra of aqueous-ethanol solutions of MOBnTAN in the absence (1) and in the presence (2) of Fe^{2+} ions, $C(\text{MOBnTAN}) = 5.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/l, $\text{pH} = 5.5$, $l = 1.0$ cm)

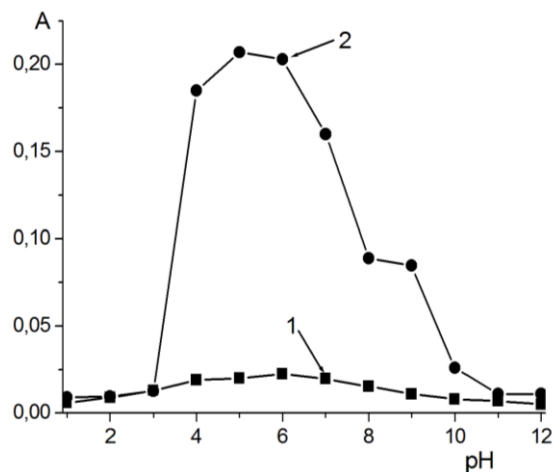


Рис. 6. Залежність оптичної густини у максимумі світлопоглинання комплексу Fe(II)-MOBnTAN ($\lambda = 780$ нм) від кислотності середовища: 1 – реагент; 2 – комплекс. $C(\text{MOBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $\varphi_{\text{EtOH}} = 38,4\%$, $l = 1,0$ см.)

Fig. 3. Dependence of the optical density at the maximum absorption of the Fe(II)-MOBnTAN complex ($\lambda = 780$ nm) on the acidity of the solution: 1 – reagent; 2 – complex. $C(\text{MOBnTAN}) = 5.0 \times 10^{-5}$ mol/l; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/l; $\varphi_{\text{EtOH}} = 38.4\%$, $l = 1.0$ cm.)

Екстракційно-фотометричне визначення Fe(II) із застосуванням MBnTAN.

Оскільки комплексна сполука Fe(II) з MBnTAN у водно-етанольних розчинах виявилася нестійкою в часі, було прийнято рішення змінити середовище і розробити екстракційно-фотометричну методику визначення феруму. Дослідження показало, що хлороформ кількісно екстрагує комплексну сполуку з водної фази.

Для екстрактів виконувався закон Бера, що дало можливість одержати такі хіміко-метрологічні характеристики для хлороформових розчинів комплексної сполуки феруму з MBnTAN:

- максимум світлопоглинання комплексної сполуки – 800 нм;
- ефективний молярний коефіцієнт, $\epsilon = 1,20 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$;
- межі прямолінійної залежності, $C = 2,0 \div 10,0 \text{ мкмоль/л}$;
- рівняння прямої – $A = 0,04 + 0,12 C(\text{моль/л}) \times 10^5$;
- коефіцієнт кореляції – 0,9979;
- межа виявлення – 0,75 мкмоль/л.

Дослідження вибіркової екстракційно-фотометричного визначення феруму показало, що для розробленої методики не заважають (не простежується зміна оптичної густини більш ніж на 5 %) понад 200-кратні надлишки іонів лужних та лужно-земельних металів та іонів Pb^{2+} і Al^{3+} ; іони Co^{2+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} заважають визначенню феруму за десятикратного надлишку, а іони Cu^{2+} та Ni^{2+} заважають за співмірних кількостей, оскільки утворюють стійкі комплексні сполуки з MBnTAN у водній фазі в умовах експерименту, які екстрагуються у хлороформ.

Методика визначення. У мірну колбу об'ємом 25,0 мл додають аліквоту досліджуваного зразка, що містить 3,0–14,0 мкг Fe(II). Доливають дистильовану воду до половини об'єму, додають 1,0 мл 1 %-го розчину гідроксиламіну для відновлення Fe(III) до Fe(II) і перемішують. Далі, за допомогою ацетатного буферного розчину, регулюють кислотність середовища на рН-метрі до рН 5,0. Додають 2,0 мл етанольного розчину MBnTAN ($C(\text{MBnTAN}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$) та доводять об'єм водою до мітки. Після перемішування кількісно переносять розчин у ділільну лійку. У лійку додають 10,0 мл хлороформу і проводять екстракцію. Після екстракції чекають розшарування фаз і переносять нижню (хлороформну) фазу в чисту суху мірну колбу на 25,0 мл. До водної фази додають ще 10,0 мл хлороформу і повторюють екстракцію. Хлороформний шар переливають у мірну колбу, після чого об'єм доводять хлороформом до позначки і додають безводний натрій сульфат для видалення залишків води. Отриманий хлороформний розчин досліджуваної сполуки фотометрують при $\lambda = 800 \text{ нм}$ у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см. Вміст феруму визначають за калібрувальним графіком.

Апробація методики. Розроблену екстракційно-фотометричну методику було перевірено на правильність під час аналізу модельного розчину. Також проведено апробацію розробленої методики на реальних об'єктах – польових ґрунтах, відібраних у Володимирському районі Волинської області (табл. 1). Попередня пробопідготовка полягала у відборі зразка масою приблизно 200–500 г з подальшим висушуванням ґрунту за температури 35–40 °С. З одержаного повітряно-сухого ґрунту відбирали точну наважку масою близько 5,0 г, переносили в конічну колбу, додавали 25 мл HCl концентрації 1,0 моль/л та струшували на ротаторі 3 год. Одержаний розчин відфільтровували, а фільтрат переносили в мірну колбу на 50,0 мл та доводили до позначки дистильованою водою. Знайдений вміст феруму на кілограм повітряно-сухого ґрунту наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Екстракційно-фотометричне визначення феруму за допомогою MBnTAN
в модельних розчинах та природних ґрунтах
(C(MBnTAN) = $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH = 5,0, λ = 800 нм, n = 3; P = 0,95)

Table 1

Extraction-photometric determination of iron using MBnTAN
in model solutions and natural soils
(C(MBnTAN) = $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l, pH = 5.0, λ = 800 nm, n = 3; P = 0.95)

Зразок	Знайдено феруму	$\pm S \cdot t_{\alpha}/\sqrt{n}$	S_r , %
Модельний розчин: 25 мкг Pb(II) 100 мкг Ca(II) 100 мкг Ba(II) 25 мкг Al(III) 10,0 мкг Fe(II)	10,4 мкг 10,6 мкг 10,2 мкг	$10,4 \pm 0,5$ мкг	4,8
Ґрунт с. Микитичі	64 мг/кг 64 мг/кг 62 мг/кг	$63,3 \pm 2,9$ мг/кг	4,5
Ґрунт с. Новини	68 мг/кг 68 мг/кг 70 мг/кг	$68,7 \pm 2,9$ мг/кг	4,2
Ґрунт с. Коритниця	73 мг/кг 73 мг/кг 75 мг/кг	$73,7 \pm 2,8$ мг/кг	3,9

4. Висновки

Спектрофотометричним методом уперше досліджено взаємодію іонів феруму з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом. Встановлено, що іони Fe^{3+} не взаємодіють із зазначеними реагентами, а додавання іонів Fe^{2+} до розчинів MBnTAN та MOBnTAN призводить до суттєвих змін на спектрах світлопоглинання реагентів, що свідчить про утворення відповідних комплексних сполук. Комплексні сполуки існують у слабкокислому та слаболужному середовищах. Межі pH існування комплексу є дещо більшими за використання MBnTAN порівняно з MOBnTAN. Методами ізомольних серій та зсуву рівноваги доведено, що взаємодія між іонами Fe^{2+} та MBnTAN відбувається за стехіометричного співвідношення 1:2. Оскільки комплексна сполука Fe(II) з MBnTAN у водно-етанольних розчинах є нестійкою в часі, а хлороформ добре екстрагує комплекс, то була розроблена екстракційно-фотометрична методика визначення феруму. Розроблена методика не поступається найпоширенішим відомим спектрофотометричним методикам за чутливістю. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу феруму з о-фенантроліном ($1,10 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) навіть дещо нижчий порівняно з розробленою методикою ($1,20 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Вибірковість розробленої методики є достатньою для аналізу багатьох складних об'єктів, зокрема ґрунтів, вод тощо, адже вміст супутніх іонів є, як правило, нижчий порівняно з експериментально визначеним заважаючим співвідношенням. Помутніння водної фази під час аналізу складних об'єктів не впливає на визначення феруму завдяки кількісній екстракції аналіту (комплексу Fe–MBnTAN) в органічну фазу – хлороформ.

5. Подяки

Колектив авторів щиро вдячний доценту кафедри органічної хімії ЛНУ імені Івана Франка Юрію Остап'юку за синтезовані та надані для проведення досліджень органічні реагенти.

Цю роботу частково підтримано Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574) “Сучасні хімічні дослідження у Львівському університеті”.

1. *Acrylamide O. C.* National Primary Drinking Water Regulations // *Kidney*. 2009. Vol. 2. (4). P. 0–07.
2. *Arain M. B., Yilmaz E., Soylak M.* Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 224. P. 538–543. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.005>
3. *Kopilevich V. A., Maksin V. I., Surovtsev I. V., Galimova V. M., Panchuk T. K., Mank V. V.* Inversion-chronopotentiometric determination of microquantities of nickel and cobalt in waters // *J. Water Chem. Techn.* 2015. Vol. 37, No. 5. P. 248–252. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063455X15050070>
4. *Tupys A. M.* Spectrophotometry of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol compounds with transition metal ions and their application in the analysis. // Candidate of Chemical Sciences. Thesis (Analyt. Chem.), State higher educational establishment “Uzhgorod national university”, Uzhgorod, 2017. 228 p. (in Ukrainian).
5. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y., Matiichuk V., Tymoshuk O., Woźnicka E., Byczyński Ł.* Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl] naphthalene-2-ol // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. Vol. 127, No. 3. P. 2233–2242. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5784-0>
6. *Fizer M., Sidey V., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Bazel Y.* On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1149. P. 669–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.037>
7. *Fedyshyn O. S.* Derivatives of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and some azolidones in spectrophotometric and polarographic analysis // PhD Thesis (Chem.), Ivan Franko National Univ. Lviv, 2023. 294 p. (in Ukrainian).
8. *Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., Fedyshyn O., Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O.* Palladium determination with a new dye PNB TAN: Structural, UV–VIS, and DFT study // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1246. P. 131150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150>
9. *Tupys A., Tymoshuk O.* 1-(5-Benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol—a new reagent for the determination of Pd(II) // *Acta Chim. Slov.* 2015. Vol. 8, No. 1. P. 59–64. DOI: <https://doi.org/10.1515/acs-2015-0011>
10. *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.
11. *Tupys A., Tymoshuk O., Tupys K., Kalembkiewicz J.* Improving the determination of Cu (II) ions with 1-(5-benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol using micellar solutions of Triton X-100 // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57(1). P. 249–258.

12. Tupys A. M., Tymoshuk O. S., Rydchuk P. V. 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.
13. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Imrich J., Šandrejová J. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper (II) with novel thiazolylazo dyes // *RSC advances*. 2018. Vol. 8, No. 29. P. 15940–15950. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA02039F>
14. Fedyshyn O., Bazel' Y., Fizer M., Sidey V. et al. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 304. P. 112713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112713>
15. Tupys A., Tymoshuk O., Pidlypnyi N., Matyichuk V. Extraction-photometric study of the interaction of Zn(II) using 1-(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2011. Iss. 52. P. 197–202.
16. Fedyshyn O., Rydchuk P., Patsay I., Tymoshuk O. Spectrophotometric determination of cadmium(II) with a new thiazolylazo reagent // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63(1). P. 207–216. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.207>
17. Tupys A. M., Tymoshuk O. S. Extraction-Photometric Determination Of Cadmium Using 1-(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // *J. Chem. Techn.* 2015. Vol. 23, No. 1. P. 50–58. DOI: <https://doi.org/10.15421/081507>.
18. Tymoshuk S. V., Fedyshyn O. S., Kobryn L. O., Patsay I. O., Oleksiv L. V., Tymoshuk O. S. Voltammetric determination of vitamin B12 using some azo dyes // *J. Chem. Techn.* 2021. Iss. 29, No. 2. P. 179–191. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847>
19. 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. P. 193–199.
20. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Matyichuk V. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
21. Fedyshyn O., Oleksiv L., Tymoshuk S., Tymoshuk O. Voltammetric determination of Ni(II) using 1-[(5-(3nitrobenzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63(1). P. 170–180. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.170>
22. Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y., Zapala L. et al. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl) diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1127. P. 722–733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
23. Lozynska L., Patsay I. Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54 (1). P. 209–214.

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON USING
1-[(5-(4-METHYLBENZYL)-1,3-THIAZOL-2-YL)DIAZENYL] NAPHTHALEN-2-OL****O. Tymoshuk*, O. Fedyshyn, Yu. Redkevych, P. Rydchuk***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleksandr.tymoshuk@lnu.edu.ua

The interaction of iron ions with 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol and 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol was studied by spectrophotometric method. It was proved that Fe^{3+} ions do not interact with the indicated reagents. The addition of Fe^{2+} ions to solutions of 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol and 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol leads to significant changes in the light absorption spectra of the reagents. This indicates the formation of complex compounds of 1,3 thiazole derivatives with Fe(II) ions. Complex compounds exist in a narrow range of acidity of media. The pH limits of the existence of the complex of iron with 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol are somewhat higher compared to 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]-naphthalen-2-ol. It has been proven that the interaction between Fe^{2+} ions and 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol occurs in a stoichiometric ratio of 1:2. Since the complex compound Fe(II) with 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol in aqueous-ethanol solutions turned out to be unstable over time, and chloroform quantitatively extracts the complex, an extraction-photometric method for the determination of iron was developed. Chemical-metrological characteristics of the developed method: λ_{max} 800 nm; ε – $1.20 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; concentration interval $2.0 \div 10.0 \text{ } \mu\text{mol/l}$; detection limit – $0.75 \text{ } \mu\text{mol/l}$. The selectivity of the new extraction-photometric method was investigated. The determination of iron is not interfered with by ions of alkali and alkaline earth metals and ions Pb^{2+} and Al^{3+} . The determination is hindered by more than tenfold excesses of Co^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} ions and comparable amounts of Cu^{2+} and Ni^{2+} . The new method has been tested in the analysis of real objects – natural field soils.

Keywords: 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, spectrophotometry, iron, 1,3-thiazoles, azodyes.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025