ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 86–99
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 86–99

Аналітична хімія

УДК 543.42:543.25:546.47

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ З ВИКОРИСТАННЯМ 1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ

О. Тимошук*, Ю. Редкевич, П. Ридчук, І. Пацай

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

Досліджено взаємодію іонів цинку(II) з новим азобарвником – 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом (МПАН) з метою розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення мікрокількостей Zn(II). Показано, що комплексоутворення відбувається виключно в лужному середовищі та лише в обмеженому діапазоні концентрацій гідроксиду натрію. Методами насичення та ізомолярних серій підтверджено склад комплексу Zn(II)–МПАН у співвідношенні метал:ліганд = 1:2 та визначено умовну константу стійкості комплексу (lgβ = 8,8). Розроблено екстракційно-фотометричну методику визначення цинку (λ_{max} 542 нм; $\varepsilon = 3{,}90\times10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$; концентраційний інтервал 0,50 ÷ 12,0 мкмоль/л; межа виявлення – 0,12 мкмоль/л).

Ключові слова: цинк, 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН), азобарвник, комплексоутворення.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.086

1. Вступ

Цинк – життєво важливий мікроелемент із каталізаторними, структурними та регуляторними функціями: він входить до складу сотень металоферментів і транскрипційних факторів, модулює імунну відповідь, метаболізм глюкози та ліпідів, процеси репарації тканин і антиоксидантний захист [1–5]. Хронічна недостатність цинку асоціюється із затримкою росту й підвищеною схильністю до інфекцій у дітей, а також кардіометаболічними порушеннями в дорослих [1–3]. На противагу дефіциту, надмірне надходження цинку може спричинювати клінічно значущі токсичні ефекти. Один з найхарактерніших ефектів – індукований значним надлишком цинку дефіцит купруму, що призводить до сидеробластної анемії або нейтропенії. В клінічній практиці зафіксовано, що надлишок в організмі цинку може бути пов’язаний зловживанням біологічно активних добавок. Верхня допустима межа споживання цинку становить 25–40 мг на добу для дорослих [6–8].

Аналітична хімія Zn в реальних матрицях (харчових продуктах, біологічних рідинах, напоях, ґрунтах тощо) потребує високочутливих і селективних підходів, часто із попереднім розділенням та/або концентруванням аналіту. Крім класичної *рідинно-рідинної* екстракції, останніми роками стрімко розвиваються мікроекстракційні методи,

© Тимошук О., Редкевич Ю., Ридчук П. та ін., 2026

насамперед *cloud-point extraction* (CPE), і варіанти з використанням гідрофобних глибоких евтектичних розчинників (DES) у поєднанні з фотометричним вимірюванням [9–13]. Для Zn(II) особливу увагу привертають азобарвники, здатні утворювати інтенсивно забарвлені екстракційні азохелати у лужному середовищі, що забезпечує низькі межі виявлення та високу вибірність на фоні конкурентних іонів [9, 10, 12–15]. Азонафтолові барвники, зокрема 1-[(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол, (1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол та 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол, використовують не лише для визначення цинку [16, 17], а й низки інших металів – купруму [17-21], кадмію [17, 22, 23], кобальту [24, 25], нікелю [26, 27], паладію [28, 29] та меркурію [30]. На нашу думку, цікавим було дослідити як аналітичний реагент для визначення цинку азонафтоловий барвник, у якому, на відміну від попередніх, замість тіазолового гетероциклу містився піразоловий. Таким барвником є 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН). МПАН – це помаранчевий кристалічний барвник, який добре розчиняється в органічних розчинниках. Цей реагент був уперше синтезований на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, а його спектрофотометричні властивості було детально вивчено та описано в праці [31], зокрема знайдено ефективні молярні коефіцієнти в середовищах 12 органічних розчинників. Також показано, що МПАН є слабкою кислотою, яка перебуває в недисоційованій молекулярній формі в діапазоні pH від 1 до 10. Цей реагент використовували для спектрофотометричного визначення кобальту, нікелю та купруму [32–34].

2. Матеріали та методика експерименту

Спектрофотометричні вимірювання проводили на приладі ULAB 108UV із кроком сканування 2 нм з програмним забезпеченням [35]. Використовували кварцові або скляні кювети товщиною 1 см. Контроль кислотності здійснювали за допомогою pH-метра pH-150 M із комбінованим електродом. Значення pH встановлювали з точністю ±0,1 одиниці, використовуючи розчини HCl, NaOH, ацетатного або аміачного буфера.

Вихідні розчини реагентів 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу (МПАН) з концентраціями $(1{,}0–5{,}0)\times10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки очищеного реагенту в етанолі. Робочі розчини нижчих концентрацій отримували шляхом розведення відповідних аліквот у тому самому розчиннику.

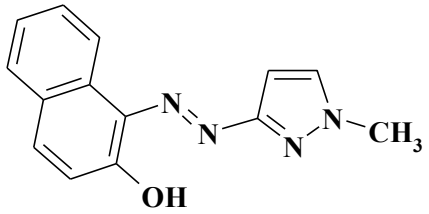


Рис. 1. Графічна формула 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН)
Fig. 1. Graphic formula of 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol (MPAN)

Усі реактиви мали кваліфікацію “х.ч.” або “ч.д.а.”. Розчини іонів лужних і лужноземельних металів готували розчиненням точних наважок їхніх солей, а розчини інших металів – розчиненням чистих металів (99,99 %) у мінеральних кислотах. Стандартизацію розчинів цинку проводили комплексонометрично.

Спектрофотометричні та екстракційно-фотометричні дослідження проводили відповідно до загальноприйнятих методик [17].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Оптимальні умови взаємодії іонів цинку(II) з 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом

Попередні дослідження [31] було присвячено вивченню спектральних характеристик 1-(1-метил-1Н- піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу в різних органічних розчинниках. Взаємодія іонів цинку(II) з 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом у лужному середовищі супроводжувалася зміною забарвлення розчину, що свідчить про утворення комплексної сполуки. Однак часто це супроводжується помутнінням розчинів та/або утворенням осаду, особливо за високих концентрацій цинку. Ці явища ускладнювали проведення спектрофотометричних досліджень. Тому для подальших досліджень було обрано екстракційно-фотометричний метод, оскільки комплексна сполука легко розчиняється у більшості органічних розчинників.

Таблиця 1

Вплив кислотності середовища на максимальний вихід забарвленої сполуки цинку з 1-(1- метил-1н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом (C(МПАН) = $5{,}0\times10^{-5}$М, $C_{Zn} = 1{,}0\times10^{-4}$М)

Table 1

Effect of medium acidity on the maximum yield of the colored zinc compound with 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol (C(MPAN) = 5.0×10^{-5} M, $C_{Zn} = 1.0\times10^{-4}$ M)

Оптична густина за λ 542 нм	pH 1,0 – 11,0	C(NaOH), M					
		0,08	0,16	0,24	0,32	0,48	0,8 та вище
A	немає взаємодії	0,286	0,420	0,426	0,424	0,216	немає взаємодії

Вивчення впливу кислотності на взаємодію іонів цинку зі сполукою МПАНв діапазоні pH від 1 до 11 з наступною екстракцією в органічний розчинник не виявило ознак комплексоутворення. Це підтверджено спектрофотометричними дослідженнями, які не зафіксували відмінностей у спектрах поглинання за наявності та за відсутності іонів цинку. Дослідження показали, що взаємодія між Zn(II) та МПАН відбувається лише у доволі вузькому інтервалі концентрацій гідроксид-іонів. Оптимальні умови для утворення забарвленої сполуки простежуються при концентрації NaOH від 0,20 до 0,35 моль/л (табл.1).

Для оптимізації умов екстракційно-фотометричного визначення цинку було проведено дослідження з використанням різних органічних розчинників. До розчинів, що містили іони цинку та надлишок органічного реагенту, додавали луг до кінцевої концентрації 0,24 моль/л для утворення забарвленого комплексу.

Отримані комплекси екстрагували різними органічними розчинниками та реєстрували електронні спектри поглинання. Розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Ефективні молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексів цинку(II) з МПАН в органічних розчинниках

Table 2

Effective molar absorption coefficients of Zn(II)–MPAN complexes in organic solvents

Розчинник	C_6H_{14}	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	4,4	4,2	3,9	4,0	4,0
$\lambda_{max.}$, нм	538	552	540	542	550

Зважаючи на незначні відмінності у значеннях молярних коефіцієнтів поглинання для різних органічних розчинників, кінцевий вибір був зроблений на основі таких критеріїв, як токсичність, доступність та наявність реагенту в лабораторії. Як екстрагент було обрано дихлорметан.

Таблиця 3

Вплив порядку змішування реагентів на максимальний вихід забарвленої сполуки в дихлорметановому екстракті (C(МПАН) = 5,0 × 10^{-5} М; C(Zn(II)) = 1,0 × 10^{-4} М, C(NaOH(водн.) = 0,24М)

Table 3

Effect of reagent mixing order on the maximum yield of the colored compound in the dichloromethane extract (C(МПАН)=5.0×10^{-5}М, C_{Zn}=1.0×10^{-4}М, C(NaOH(aq)) = 0.24 М)

№ з/п	Послідовність змішування реагентів	Оптична густина за λ 542 нм
1	Zn(II) + NaOH+ МПАН + H_2O	0,012
2	МПАН + Zn(II) + H_2O + NaOH	0,424
	МПАН + Zn(II)+ NaOH + H_2O	0,420
3	Zn(II) +NaOH + H_2O + МПАН	0,004

Оскільки комплекс цинку з МПАН утворюється лише в лужному середовищі і в доволі вузькому діапазоні концентрацій NaOH, було важливо дослідити вплив послідовності змішування реагентів на максимальний вихід забарвленої сполуки в дихлорметані (табл. 3, рис. 2). Послідовність додавання компонентів суттєво впливає на формування комплексної сполуки. Це явище, у поєднанні з обмеженими умовами (вузький діапазон концентрації лугу) в яких існує комплекс, можна пояснити наступним чином: *а*) у процесі комплексоутворення бере участь іонна форма барвника, що підтверджується літературними даними [31], де зазначено, що МПАН є дуже слабкою кислотою і в інтервалі pH 1–10 існує переважно в молекулярній, непродисоційованій формі; *б*) до складу комплексу цинку, ймовірно, входять молекули води. У разі надмірно високої концентрації лугу іони OH^- витісняють молекули розчинника, що призводить до утворення негативно зарядженого комплексу, який погано екстрагується в органічну фазу.

Окрім того, якщо одразу створити умови для домінування у розчині гідроксокомплексу цинку $[Zn(OH)_3]^-$, або $Zn(OH)_4]^{2-}$, це практично унеможливлює

перехід комплексу в органічну фазу (табл. 3). Максимальний вихід забарвленої сполуки спостерігається для варіантів № 2 (табл. 3). Оскільки їхні спектри практично є ідентичними, то на рис. 2 вони зображені одним спектром (*2*).

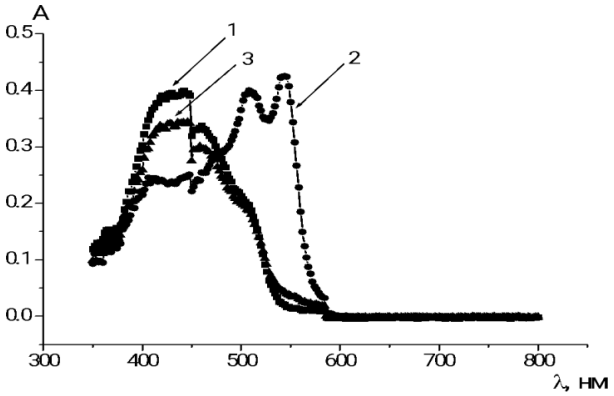


Рис. 2. Спектри поглинання дихлорметанових екстрактів розчинів МПАН за наявності іонів Zn(II). Послідовність змішування відповідає умовам, які наведені в табл. 3
Fig. 2. Absorption spectra of dichloromethane extracts of MPAN solutions in the presence of Zn(II) ions. The mixing sequence corresponds to the conditions given in table 3

Визначення складу комплексної сполуки цинку(II) з МПАН

Для визначення складу комплексу цинку з МПАН було проведено серію експериментів методом насичення. При цьому концентрацію іонів цинку підтримували сталою, а концентрацію органічного реагенту МПАН поступово збільшували. Залежність оптичної густини дихлорметанових екстрактів від концентрації МПАН (рис. 3) дала змогу встановити, що в утвореному комплексі співвідношення цинку та МПАН становить 1:2.

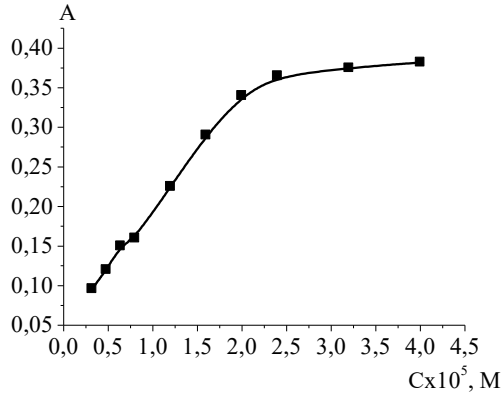


Рис. 3. Оптична густина дихлорметанових екстрактів у системі Zn(II)–МПАН за постійної концентрації іонів металу C(Zn(II)) = 1,0×10^{-5} M, C($NaOH_{(водн.)}$) = 0,24 M, λ = 542 нм, l = 1 см
Fig. 3. Absorbance of Zn(II)–MPAN complexes extracted into dichloromethane at a fixed metal concentration C(Zn(II)) = 1.0 × 10^{-5} M, C($NaOH_{(aq)}$) = 0.24 M, λ = 542 nm, l = 1 cm

Для додаткового підтвердження складу утвореного комплексу цинку з МПАН було проведено експерименти методом насичення, коли концентрацію органічного реагенту МПАН підтримували сталою, а концентрацію іонів цинку поступово збільшували. Залежність оптичної густини дихлорметанових екстрактів від концентрації іонів цинку (рис. 4) підтвердила раніше отримане співвідношення компонентів у комплексі, яке становить 1:2.

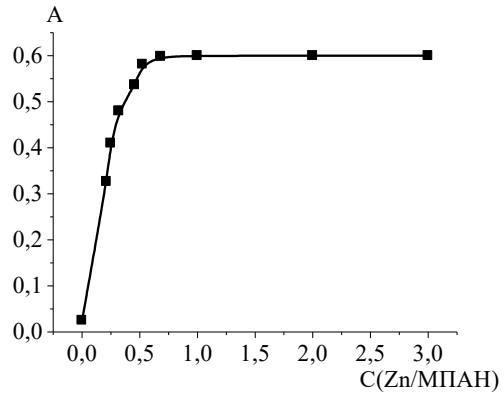


Рис. 4. Оптична густина дихлорметанових екстрактів у системі Zn(II)–МПАН за постійної концентрації МПАН C(МПАН) = 2,5×10^{-5}М, C(NaOH(водн.)) = 0,24 М, λ = 542 нм, l = 1 см
Fig. 4. Absorbance of Zn(II)–MPAN complexes extracted into dichloromethane at a fixed MPAN concentration C(MPAN) = 2.5×10^{-5}M, C(NaOH(aq)) = 0.24 M, λ = 542 nm, l = 1 cm

У методі ізомолярних розчинів (рис. 5) готували серію розчинів з постійною загальною концентрацією $C_{заг}$ = 2,5×10^{-5} М та зі співвідношенням від 9:1 до 1:9 (з кроком зміни співвідношення – 1). Комплекс цинку з МПАН екстрагували дихлорметаном та одержали значення оптичної густини за 542 нм. Отримані дані також підтверджують молярне співвідношення компонентів у комплексі одержане попередніми методами: 0,33:(1−0,33) = 1:2.

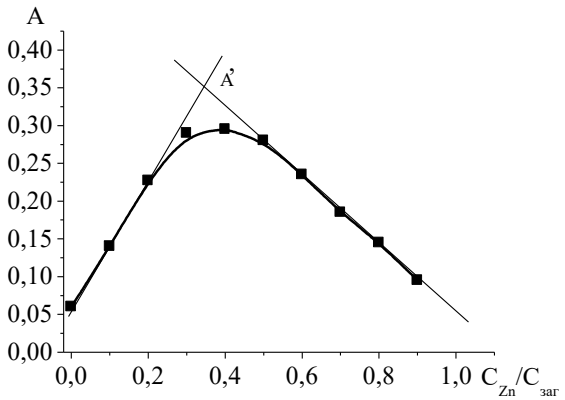


Рис. 5. Ізомолярна серія дихлорметанових екстрактів сполуки цинку з МПАН C(заг.) = 2,5×10^{-5} М; C(NaOH(водн.)) = 0,24 М, λ = 542 нм, l = 1 см
Fig. 5. Isomolar series of dichloromethane extracts of the Zn–MPAN compound C(total) = 2.5 × 10^{-5} M; C(NaOH(aq)) = 0.24 M, λ = 542 nm, l = 1 cm

Значення A’ (яке дорівнює 0,346), яке одержують перетином дотичних (рис. 5), відповідає оптичній густині комплексу за нескінченно великої константи стійкості. Реальне значення A^{542} (яке дорівнює 0,300), одержане експериментально, відповідає дійсній стійкості комплексу. Використовуючи алгоритм, наведений у розрахунках 1–7, було знайдено умовну константу стійкості комплексу $\lg\beta^{У} = 8{,}8$.

$C_{Zn} = 0{,}33 \times C_{заг} = 0{,}33 \times 2{,}5 \times 10^{-5} = 8{,}25 \times 10^{-6}\ моль/л$	(1)
$C_{МПАН} = 0{,}67 \times C_{заг} = 2{,}5 \times 4{,}0 \times 10^{-5} = 1{,}67 \times 10^{-5}\ моль/л$	(2)
$[Zn(МПАН)_2] = C_{Zn}\dfrac{A^{542}}{A'} = 8{,}25 \times 10^{-6}\dfrac{0{,}300}{0{,}346} = 7{,}15 \times 10^{-6}\ моль/л$	(3)
$[Zn] = C_{Zn}\dfrac{A' - A^{542}}{A'} = 8{,}25 \times 10^{-6}\dfrac{0{,}346 - 0{,}300}{0{,}346} = 1{,}1 \times 10^{-6}\ моль/л$	(4)
$[МПАН] = 2 \times C_{Zn}\dfrac{A' - A^{542}}{A'} = 2 \times 8{,}25 \times 10^{-6}\dfrac{0{,}346 - 0{,}300}{0{,}346} = 2{,}2 \times 10^{-6}\ моль/л$	(5)
$\beta^{У} = \dfrac{[Zn(МПАН)_2]}{[Zn][МПАН]^2} = \dfrac{7{,}15 \times 10^{-6}}{1{,}1 \times 10^{-6} \times (2{,}2 \times 10^{-6})^2} = 4{,}5 \times 10^{8}$	(6)
$\lg\beta^{У} = \lg(4{,}5 \times 10^{8}) = 8{,}8$	(7)

На підставі попередніх результатів дослідження запропоновано гіпотетичний комплекс цинку з МПАН (рис. 6). Комплексоутворення ймовірно відбувається за продисоційованою нафталеновою групою та координується азогрупою барвника.

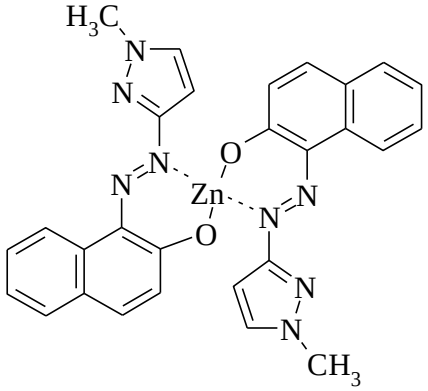


Рис. 6. Гіпотетичний комплекс цинку з МПАН
Fig. 6. Hypothetical structure of the Zn–MPAN complex

Хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики визначення цинку екстракційно-фотометричним методом

Виявлено прямопропорційну залежність між оптичною густиною дихлорметанових екстрактів комплексної сполуки цинку з МПАН та концентрацією іонів цинку в досить широкому діапазоні концентрацій (від 0,5 до 12 мкмоль/л). Розрахований ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу цинку з МПАН – $3{,}9\times10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$ (рис. 7, тангенс кута нахилу прямої). Умови утворення комплексної сполуки та метрологічні характеристики визначення цинку з МПАН наведено в табл. 4.

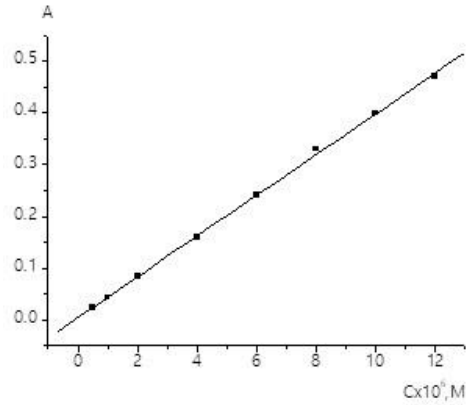


Рис. 7. Залежність оптичної густини від концентрації цинку в комплексі з МПАН C(NaOH(водн.)) = 0,24 М, λ = 542 нм, l = 1 см
Fig. 7. Calibration plot showing the dependence of absorbance on Zn(II) concentration for the Zn–MPAN complex C(NaOH(aq)) = 0.24 M, λ = 542 nm, l = 1 cm

Таблиця 4

Умови та метрологічні характеристики визначення цинку екстракційно-фотометричним методом

Table 4

Conditions and metrological characteristics of zinc determination by the extraction–spectrophotometric method

Характеристика	Значення
Реагент	МПАН
Середовище	CH_2Cl_2
C(NaOH) водного розчину до екстракції	0,24 М
Послідовність змішування вихідних компонентів	МПАН +Zn(II) + H_2O+NaOH
Максимум поглинання, нм	542
Ефективне значення молярного коефіцієнта, л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$	$3{,}9\times10^4$
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	0,50 ÷ 12,0
Рівняння калібрувального графіка Коефіцієнт кореляції	$A = 0{,}005 + 0{,}39C\times10^5$ 0,9996
Межа виявлення, мкмоль/л	0,12

Методика екстракційно-фотометричного визначення Zn(II) із застосуванням МПАН.

У склянку об'ємом 50 мл додавали певну кількість стандартного або досліджуваного розчину, що містив від 0,8 до 19 мкг цинку та 2,5 мл $5{,}0\times10^{-4}$ моль/л розчину МПАН. Об'єм розчину доводили дистильованою водою приблизно до 20–22 мл. Додавали 3 мл 2 М розчину гідроксиду натрію. Розчин ретельно перемішували та переносили у ділильну лійку. Проводили екстракцію комплексу двома порціями по 10 мл дихлорметану. Об'єднані екстракти кількісно переносили у мірну колбу на 25 мл, доводили об'єм до мітки органічним розчинником – дихлорметаном. Оптичну густину отриманих розчинів вимірювали за довжини хвилі 542 нм у кюветі з товщиною шару 1 см відносно дихлорметану. За отриманими даними будували калібрувальний графік (рис. 7), за яким визначали концентрацію цинку в досліджуваних пробах.

Вплив сторонніх іонів на екстракційно-фотометричне визначення цинку з МПАН

Для оцінки селективності методики екстракційно-фотометричного визначення цинку з використанням МПАН досліджували вплив різних сторонніх іонів. До розчинів цинку, що містили по 6,0 мкг цинку (середина робочого діапазону калібрувального графіка), додавали різні концентрації потенційно заважаючих іонів. Визначали мінімальне співвідношення концентрацій сторонніх іонів до концентрації цинку, за якого спостерігалося відхилення оптичної густини екстрактів на 10 %. Отримані результати наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Вибірковість визначення цинку екстракційно-фотометричним методом з використанням МПАН

Table 5

Selectivity of zinc determination by the extraction–spectrophotometric method using MPAN

Іон	Допустиме молярне співвідношення Іон:Zn(II)	Іон	Допустиме молярне співвідношення Іон:Zn(II)
Na^+, K^+	>200	Co(II)	1
Mg(II), Ca(II)	>200	Ni(II)	1
Ba(II), Al(III)	>200	Cu(II)	2
Mn(II)	10	Cd(II)	0,1
Fe(III)	50	Pb(II)	100

Екстракційно-фотометричне визначення цинку з використанням МПАН в модельних розчинах

Іони лужних та лужноземельних металів та алюмінію, мангану і феруму не заважають визначенню цинку оскільки не утворюють комплексних сполук з цим реагентом. Утворення гідроксокомплексів цих металів та навіть гідроксидів не впливало на екстракцію в органічну фазу комплексу цинку. Заважаючий вплив виявляють іони металів, які ймовірно також утворюють комплекси з МПАН.

Розроблену методику було застосовано для аналізу зразків, що містили, крім цинку, й інші іони, які, згідно з попередніми дослідженнями, могли заважати визначенню. Концентрації цих іонів у зразках не перевищували максимально допустимих значень, зазначених у табл. 6. Отримані результати показали високу точність методу: відносне стандартне відхилення не перевищувало 5 %.

Таблиця 6

Визначення цинку в модельних розчинах екстракційно-фотометричним методом з використанням МПАН

Table 6

Determination of zinc in model solutions by the extraction–spectrophotometric method using MPAN

Введено в модельний розчин	Знайдено Zn(II), мкг $\overline{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$	S_r, %
8,0 мкг Zn^{2+}, 100,0 мкг Ca^{2+}, 100,0 мкг Al^{3+}	8,2±0,3	1,4
8,0 мкг Zn^{2+}, 1,0 мкг Co^{2+}, 1,0 мкг Ni^{2+}мкг	7,8±0,3	1,5
8,0 мкг Zn^{2+}, 0,2 мкг Cd^{2+}, 10,0 мкг Pb^{2+}мкг	8,4±0,9	4,3

4. Висновки

Реакція між цинком(II) та 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом відбувається виключно в лужному середовищі за концентрації лугу в діапазоні від 0,08 до 0,48 моль/л та супроводжується зміною забарвлення з оранжевого на фіолетове. Оптимальні умови для утворення комплексної сполуки та подальшої екстракції комплексної сполуки спостерігаються за концентрації лугу 0,20–0,35 моль/л. Методами насичення та ізомолярних серій встановлено, що в дихлорметані утворюється стійкий комплекс цинку з 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом у співвідношенні метал:ліганд 1:2. Розрахована умовна константа стійкості цього комплексу становить $lg\beta^{y}$ = 8,8. Запропоновано новий екстракційно-фотометричний метод визначення цинку в середовищі дихлорметану, що базується на утворенні забарвленого комплексу з 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом. Метод характеризується достатньою чутливістю (межа виявлення 0,12 мкмоль/л) та високим значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання ($3{,}9\times10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$).

5. Подяки

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

Автори вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. *Lowe N. M., Hall A. G., Broadley M. R., Foley J., Boy E., Bhutta Z.A.* Preventing and controlling zinc deficiency across the life course: A call to action // Adv. Nutr. 2024. Vol. 15, No. 3. Art. 100181. DOI: https://doi.org/10.1016/j.advnut.2024.100181
2. *Knez M., Stangoulis J. C. R., Glibetic M., Zec M., Pavlovic Z., Gurinovic M.* Dietary zinc deficiency: The current situation and potential solutions // Nutr. Res. Rev. 2023. Vol. 36, No. 2. P. 199–215. DOI: https://doi.org/10.1017/S0954422421000342
3. *Strand T. A., Mathisen M.* Zinc – A scoping review for Nordic Nutrition Recommendations 2023 // Food Nutr. Res. 2023. Vol. 67. Art. 10368. DOI: https://doi.org/10.29219/fnr.v67.10368

4. *Maywald M., Rink L.* Zinc in human health and infectious diseases // Biomolecules. 2022. Vol. 12, No. 12. Art. 1748. DOI: https://doi.org/10.3390/biom12121748
5. *Jarosz M., Olbert M., Wyszogrodzka G., Młyniec K., Librowski T.* Antioxidant and anti-inflammatory effects of zinc // Inflammopharmacology. 2017. Vol. 25, No. 1. P. 11–24. DOI: https://doi.org/10.1007/s10787-017-0309-4
6. *Schoofs H., Schmit J., Rink L.* Zinc toxicity: Understanding the limits // Molecules. 2024. Vol. 29, No. 13. Art. 3130. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules29133130
7. *Wahab A., Khan R. A., Khan A. A., Ahmed Z.* Zinc-induced copper deficiency, sideroblastic anemia, and neutropenia // Clin. Case Rep. 2020. Vol. 8, No. 11. Art. e2987. DOI: https://doi.org/10.1002/ccr3.2987
8. *Stiles L. I.* Role of zinc in health and disease // Horm. Mol. Biol. Clin. Investig. 2024. Vol. 24, No. 1. P. 38–48. DOI: https://doi.org/10.1007/s10238-024-01302-6
9. *Gavazov K. B., Racheva P. V., Saravanska A. D., Genc F., Delchev V. B.* Mono- and binuclear complexes in a centrifuge-less cloud-point extraction system for the spectrophotometric determination of zinc(II) // Molecules. 2024. Vol. 29, No. 18. Art. 4511. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules29184511
10. *Al-Murshedi A. Y. M., Al-Ghabsha T. S., Al-Ghabsha M. A., Al-Shemery M. K.* Spectrophotometric determination of zinc in blood and food samples using an air-assisted rapid synergistic cloud-point extraction method based on deep eutectic solvents // J. Food Compos. Anal. 2025. Vol. 137. Art. 106910. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106910
11. *Rus L. L., Oprea G., Barna R., Bodoki A. E., Ilis M., Udrea A. M.* Determination of Zn^{2+} in solid pharmaceutical dosage form via spectrophotometry // Appl. Sci. 2022. Vol. 12, No. 9. Art. 4476. DOI: https://doi.org/10.3390/app12094476
12. *Hagarová I., Nemček L., Nemčeková K., Baláž M.* Cloud point extraction in beverage analysis: Innovations and applications for trace elements // Beverages. 2024. Vol. 10, No. 3. Art. 67. DOI: https://doi.org/10.3390/beverages10030067
13. *Salinas-Lucero M. G., Martínez-Martínez C. M., Hernández-Cruz D., Gutiérrez-Sánchez M., Flores-Aguilar J., López-Morales J., Rodríguez-López J.L.* Cloud point extraction and characterization of zinc oxide nanoparticles in infant food // Int. J. Food Prop. 2024. Vol. 27. P. 1235–1248. DOI: https://doi.org/10.1007/s11694-024-02881-4
14. *Marandi A., Ghaedi M., Azizi N., Dashtian K.* Dispersive liquid-liquid microextraction of zinc from aqueous solution using an ionic liquid // Chem. Eng. Commun. 2021. Vol. 208, No. 9. P. 1334–1345. DOI: https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1865935
15. *Elahi F., Ghaedi M., Ghaedi A. M., Dashtian K.* Ultrasound-assisted deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of Ni(II) and Zn(II) in food samples // Food Chem. 2022. Vol. 393. Art. 133384. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133384
16. *Tupys A., Tymoshuk O., Pidlypnyi N., Matiychuk 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.
17. *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. DOI: 10.17721/moca.2015.80-88

18. *Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P.* Spectrophotometric investigation of Cu (II) ions interaction with 1-(5-benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol // Chem. Chem. Technol. 2016. Vol. 10, No. 1. P. 19–26. DOI: 10.23939/chcht10.01.019
19. *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.
20. *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 Adv. 2018. Vol. 8, No. 29. P. 15940–15950. DOI: https://doi.org/10.1039/C8RA02039F.
21. *Fedyshyn O., Bazeľ Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkova M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O.* 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. Art. 112713.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112713
22. *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, No. 1. P. 207–216 (in Ukrainian). DOI: https:/doi.org/10.30970/vch.6301.207
23. *Tupys A.M., Tymoshuk O.S.* Extraction-Photometric Determination Of Cadmium Using 1-(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // J. Chem. Technol. 2015. Vol. 23, No. 1. P. 50–-58. DOI: https://doi.org/10.15421/081507
24. *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. Technol. 2021. Iss. 29, No. 2. 179–191.
DOI: https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847
25. *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.
26. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Matiychuk 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
27. *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 (in Ukrainian).
DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6301.170
28. *Bazeľ Y., Sidey V., Fizer M., Fedyshyn O., Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O.* Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural, UV-VIS, and DFT study // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1246.Art. 131150.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150
29. *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

30. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y., Zapała L., Dranka M., Ostapiuk Y., Woźnicka E.* 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
31. *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(1). P. 189–197 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6101.189
32. *Havronska M., Rydchuk P., Barabash O., Ostapiuk Yu*. Spectrophotometric determination of Co(II) using 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol// Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2025. Iss. 66. P. 146–156 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6601.146
33. Pat. 128550 (Ukraine). Photometric method for determining Ni(II) / Rydchuk P. V., Marchyshyn M. M., Tymoshuk O. S., Patsay I. O. 19.04.2023, publ. 07.08.2024 (in Ukrainian).
34. Pat. 128598 (Ukraine). Photometric method for determining Cu(II) / Rydchuk P. V., Shkumbatyuk H. M., Tymoshuk O. S., Kit L. Ya. 12.04.2023, publ. 21.08.2024 (in Ukrainian).
35. *Lozynska L., Patsay I.* Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Iss. 54 (1). P. 209–214 (in Ukrainian).

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZINC USING 1-(1-METHYL-1H-PYRAZOL-3-YL-AZO)-NAPHTHALEN-2-OL

O. Tymoshuk*, Yu. Redkevych, P. Rydchuk, I. Patsay

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

This study presents a comprehensive investigation of the interaction between Zn(II) ions and a new azo-reagent, 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol (MPAN), leading to the development of a sensitive extraction–spectrophotometric method for the determination of trace zinc. The influence of medium acidity on the reaction was examined over a wide pH range. It was established that the formation of the colored complex does not occur in acidic or neutral media and proceeds only under strictly defined alkaline conditions. Complexation is observed exclusively at a narrow concentration range of hydroxide ions; the optimal concentration of NaOH for complex formation and its subsequent extraction into the organic phase lies between 0.20 and 0.35 mol L^{-1}. Higher alkalinity results in the formation of zinc hydroxo complexes that are not extractable into organic solvents and reduce the analytical signal. The spectral properties of the formed complex were studied in different organic solvents. The choice of the extracting solvent was based on the magnitude of the molar absorption coefficient, the position of the absorption maximum, solvent availability and toxicity. Dichloromethane was selected as the most suitable extraction phase, providing the highest absorbance and reproducible extraction efficiency. It was demonstrated that the sequence of reagent

addition significantly influences the yield of the extracted complex, which is associated with the equilibrium between the molecular and ionic forms of the dye under alkaline conditions. Improper order of addition leads to the predominance of zinc hydroxo complexes and inhibits the transfer of the Zn(II)–MPAN complex into the organic phase. The stoichiometry of the Zn(II)–MPAN complex in dichloromethane was determined using three independent approaches: the saturation method with increasing ligand concentration, the saturation method with increasing metal concentration, and the method of isomolar solutions. In all experiments, a stable complex with a molar ratio of metal:ligand = 1:2 was confirmed. The conditional stability constant of the complex was calculated to be log β = 8.8, indicating high stability of the chelate in the organic medium. A calibration plot was constructed by measuring the absorbance of extracted complexes at 542 nm. A linear dependence between absorbance and zinc concentration was established in the range of 0.5–12 μmol L^{-1}. The effective molar absorption coefficient was determined to be 3.9×10^4 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$, and the limit of detection reached 0.12 μmol L^{-1}, demonstrating the high sensitivity of the proposed method. The complete analytical procedure was developed, including zinc extraction conditions, preparation of solutions and measurement parameters, ensuring reproducibility and suitability for laboratory application. The influence of foreign ions was evaluated to determine the selectivity of the developed method. Alkali and alkaline earth metal ions, as well as Al(III), Mn(II), and Fe(III), do not interfere with zinc determination, since they do not form extractable complexes with MPAN. The proposed extraction–spectrophotometric method is simple, selective, and highly sensitive, making it suitable for the determination of trace zinc in various sample matrices, including environmental and laboratory solutions.

Keywords: zinc, 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-yl-azo)-naphthalen-2-ol (MPAN), azodye, complex formation.

Отримано 17.11.2025;
в остаточному вигляді – 14.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.