

УДК: 543.054:543.3:543.48

Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко,
Т. М. Щербакова, О. М. Чеботарьов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІСМУТУ(III) З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2- ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Bi(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із застосуванням класичних спектрофотометричних методів молярних відношень та зсуву рівноваги встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією $\text{Bi(III)} : \text{КДХ}$ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Для комплексів Bi(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають $1,4 \cdot 10^4$ та $1,0 \cdot 10^4$ відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням $\text{Bi(III)} : \text{КДХ} : \text{кПАР} = 1:3:3$. В присутності кПАР не відбувається зсуву оптимального рН комплексоутворення, проте спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ за рахунок розривлення гідратної оболонки іона Bi(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. До того ж введення кПАР призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10–15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до $3,1 \cdot 10^4$ та $4,1 \cdot 10^4$ при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію відповідно. Розроблено методики спектрофотометричного визначення Bi(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрійного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів та модельних розчинів. Відзначено, що запропоновані методики характеризуються задовільною відтворюваністю та не поступаються за чутливістю відомим аналогам.

Ключові слова: спектрофотометрія, перхлорат 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, комплексоутворення, Вісмут(III), фармацевтичний аналіз.

Серед інших важких металів, вісмут та його сполуки знайшли широке застосування у промисловості (металургійна, фармацевтична, скляна та ін.) [1]. Для визначення вісмуту розроблено досить чутливі атомно-спектральні (атомно-абсорбційні, атомно-емісійні та атомно-флуоресцентні) [2–4], а також інверсійно-вольтамперометричні методики [5, 6]. Перерахованим способам характерні труднощі і висока вартість, а іонометричними методиками, наприклад [7], властива втрата відтворюваності через недовговічність роботи плівкових мембран іоноселективних електродів. Завдяки своїй простоті, надійності, економічності та доступності відповідної апаратури спектрофотометричні методи визначення вісмуту застосовуються досить широко. Найбільш поширені методики визначення вісмуту – йодидна та тіосечовинна мають ряд недоліків [8, 9]. Невисока вибірковість та чутливість цих методів ускладнює їх застосування до складних об'єктів, що викликає необхідність попереднього відділення вісмуту, що ускладнює та подовжує аналіз. Відомі органічні реактиви, такі як триоксифлуорони, флавоноїди, гетероциклічні азосполуки тощо не знайшли широкого застосування у зв'язку з відсутністю помітних переваг перед тіосечовиною

та йодидом калію [9–11]. Високочутливими реагентами на вісмут є, наприклад, 1,4-диметил-1,2,4-триазолій-(3-азо-4)-N, N-диетиланілін ($\epsilon_{550} = 96000$) та N-метил-анабазин- α' -азодиетиламінофенол ($\epsilon_{590} = 67600$), проте вони важкодоступні та неселективні [8]. Спектрофотометричний спосіб визначення цинку та вісмуту з дитизоном у фармацевтичних препаратах по першій похідній не має високої чутливості [12].

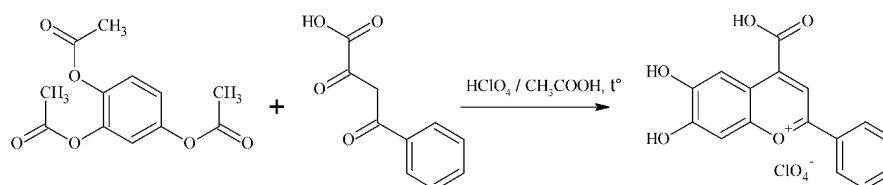
Таким чином, пошук нових реагентів, позбавлених зазначених недоліків залишається актуальним завданням. У цьому плані уваги заслуговують 2,4-заміщені похідні солей 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу використовуються як чутливі реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [13]. Серед цих похідних найбільш чутливими реагентами є хлориди (перхлорати) 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію (**КДХ**), а використання останнього відкриває можливість підвищення чутливості та селективності за рахунок взаємодії з катіонними поверхнево-активними речовинами (**ПАР**).

Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов комплексоутворення Bi(III) з перхлоратом 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію в присутності катіонних ПАР у широкому інтервалі кислотності середовища, встановленні хіміко-аналітичних характеристик комплексів та обґрунтування вибору нової аналітичної форми для спектрофотометричного визначення Bi(III) .

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Електронні спектри поглинання в області 380–780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іономірі І-160, відградуйованому за стандартними рН-буферними розчинами. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометру Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier в таблетках з KBr , в діапазоні 4000–400 cm^{-1} , а спектри КР – із використанням спектрометру Thermo Scientific DXR Raman Microscope за наступної конфігурації приладу: довжина хвилі лазера 780 нм, потужність лазера 24 мВт, повнодіапазонна решітка, діапазон стоксової області 200–3500 cm^{-1} . Спектри ^1H та ^{13}C ЯМР реєстрували на спектрометрах Varian Gemini 300NMR (300 МГц) та Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц), для 2%-х розчину реагенту в DMSO-d_6 з ТМС в якості внутрішнього стандарту.

Реагент КДХ, аналогічно до інших похідних ДОХ [14, 15], синтезували шляхом конденсації пірогалолу А з бензоїлпіровіноградною кислотою в оцтовокислому середовищі в присутності перхлоратної кислоти відповідно до схеми:



Синтез 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію перхлорату-карбоксидіоксихроменолу (КДХ). Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А (1,2,4-триацетоксибензен) і 1,92 г (0,01 моль) бензоїлпіровіноградної кислоти (2,4-діоксо-4-фенілбутанова кислота) розчиняють у круглодонній колбі об'ємом 50 мл в 25–30 мл льодяної оцтової кислоти при нагріванні (60–80 °С), після охолодження до кімнатної температури додають розчин 50–70% HClO_4 , такий об'єм, що містить 0,03 моль перхлоратної кислоти. Реакційну суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником 30–40 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури виливають реакційну масу в 200 мл охолодженої води. Червоний осад, що випав, фільтрують під вакуумом на фільтрі Шотта і тричі промивають льодяною оцтовою кислотою. Висушують осад в сушильній шафі протягом 12 годин при 80 °С. Вихід становить від 1,53 до 1,70 г (54–59%). Чистоту підтверджували методом тонкошарової хроматографії, а структуру – методами ІЧ-, КР-, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії.

^1H ЯМР (DMCO-D_6) δ , м.д.: 8,08 (с, 2H, Hetaryl); 7,60–7,77 (м, 5H, Ph); 6,68 (с, 1H, Hetaryl).

^{13}C ЯМР (DMCO-D_6) δ , м.д.: 166,5 (–COOH); 134,7 (Ph); 132,0(Ph); 129,8(Ph); 126,3; 122,1; 104,4; 104,0; 103,1.

ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3355 (ν O–H, Ar), 3066 (ν C–H, Ar), 1708 (ν CO, COOH), 1641, 1624(ν CO, Ht), 1595(ν CC, Ht), 1528, 1414, 1379, 1339, 1257, 1217, 1195, 1030, 1015, 997, 865, 768, 680, 623, 605.

КР-спектр, cm^{-1} : 1598(ν CC, Ht), 1526, 1506, 1464, 1441, 1409, 1233, 1192, 1164, 1061, 1000 (ν CC, Ph), 764.

Вихідний розчин КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Стандартний 0,1 моль/л розчин Bi(III) готували розчиненням 2,090 г металевого вісмуту (ос. ч) у гарячій концентрованій нітратній кислоті та після охолодження розбавляли 0,1 М розчином HNO_3 до 100 мл. Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини катіонних ПАР: хлориду цетилпіридинію (**ЦПСІ**) та бромиду цетилтриметиламонію (**ЦТАБ**) готували розчиненням їх точних наважок у дистильованій воді. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. У роботі застосовували реактиви кваліфікації не нижче «х.ч.», необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної, хлоридної, нітратної кислот та натрій гідроксиду, а також з використанням універсального буферного розчину.

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення розчини Bi(III) та КДХ з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, змішували у різних мольних співвідношеннях, в інтервалі $\text{pH } 1 \div 9$, а для стабілізації комплексу в розчині вводили 2 мл 1% розчину полівінілового спирту та реєстрували оптичну густину. Для дослідження впливу катіонних ПАР на умови утворення та характеристики аналітичних форм на основі продуктів взаємодії Bi(III) з КДХ у досліджуваних системах варіювали їх вміст в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Стехіометрію продуктів взаємодії в подвійних та потрійних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання та відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами [16].

При використанні в якості аналітичної форми комплексу Bi з КДХ складу 1:2 для побудови градуального графіку в мірні колби місткістю 25 мл вносять аліквоти

стандартного розчину Bi(III) так, щоб вміст Bi(III) знаходився в діапазоні 0,4–8,5 мкг/мл, додають 5 мл розчину КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та 2 мл 1%-ого розчину полівінілового спирту для попередження утворення осаду. В одержаних розчинах встановлюють рН 2 та доводять до мітки. Світлопоглинання вимірюють відносно розчину холостого досліджу (l = 1 см).

При аналізі фармацевтичних препаратів, розчини одержані після пробопідготовки, проведеної згідно рекомендацій [17], розбавляють та аналізують аналогічно побудові градувального графіку.

Для визначення Bi(III) в бронзах, наважки сплаву (0,3 г) розчиняють в суміші 20 мл хлоридної кислоти та 5 мл 30%-ого гідроген пероксиду та упарюють до вологих солей. Одержаний залишок розчиняють в 5 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 2 моль/л та пропускають крізь колонку з аніонітом АВ-17–8 в Cl^- -формі, підготовлену згідно рекомендацій [18]. Потім Cu(II) елюють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,02 моль/л до негативної реакції з диетилдітіокарбаматом натрію. Після цього десорбують Zn(II) та Pb(II) гарячою дистильованою водою, а після того – Bi(III) розчином сульфатної кислоти з концентрацією 1 моль/л. Одержаний розчин випарюють та залишок розчиняють в мінімальній кількості 0,1 моль/л розчині нітратної кислоти. Далі визначення Bi(III) проводять як при побудові градувального графіка.

При використанні в якості аналітичної форми комплексу Bi: КДХ: кПАР складу 1:3:3 для побудови градувального графіку в мірні колби місткістю 25 мл вносять аликвоти стандартного розчину Bi(III) так, щоб вміст Bi(III) знаходився в діапазоні 0,2–5,0 мкг/мл, додають 5 мл розчину КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ). В одержаних розчинах встановлюють рН 2,0 та розбавляють дистильованою водою до мітки. Світлопоглинання вимірюють відносно розчину холостого досліджу (l = 1 см).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри світлопоглинання реагенту КДХ, подвійних « Bi(III) -КДХ» та потрійних « Bi(III) -КДХ-кПАР» систем наведено на рис. 1.

Як видно, реагент КДХ (рис. 1а, криві 1, 2) при рН 2,0 та 4,5 характеризується смугами поглинання при 440 та 460 нм відповідно. Комплексоутворення з Bi(III) супроводжується батохромним зсувом до 520 нм при рН 2,0 (рис. 1а, крива 3). При збільшенні рН до 4,5 спостерігається утворення нового комплексу з максимумом поглинання при 535 нм (рис. 1а, крива 4). Зазначимо, що в присутності кПАР (ЦПСІ, ЦТАБ) спостерігаються незначні батохромні зсуви смуги поглинання КДХ при рН 2,0 на 10–15 нм та гіперхромні ефекти (рис. 1б, криві 1, 2). Комплекси, які утворюються в потрійних системах характеризуються максимумами поглинання при 530 та 535 нм у випадку використання ЦПСІ та ЦТАБ відповідно (рис. 1б, криві 3, 4).

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення в подвійних « Bi(III) -КДХ» та потрійних « Bi(III) -КДХ-кПАР» системах представлено на рис. 2.

З рис. 2 видно, що у водних розчинах Bi(III) утворює з КДХ два комплекси, максимальний вихід яких спостерігається при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Необхідно зазначити, що в присутності кПАР суттєвого зміщення оптимального рН комплексоутворення не спостерігається.

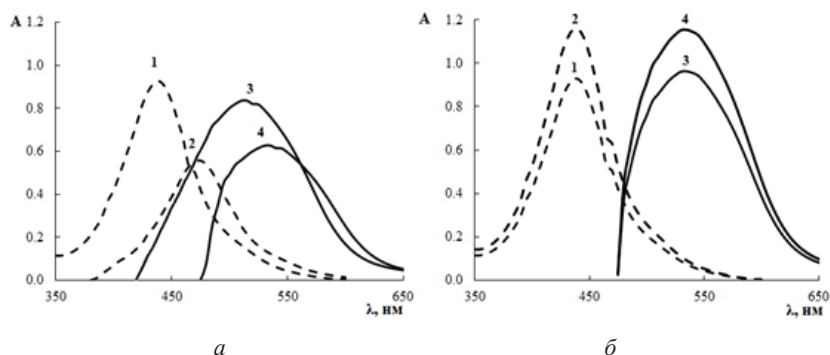


Рис. 1. Спектри світлопоглинання досліджуваних систем: *a* – системи без кПАР (1 – КДХ при рН 2,0; 2 – КДХ при рН 4,5; 3 – комплекс Ві(III) з КДХ при рН 2,0; 4 – комплекс Ві(III) з КДХ при рН 4,5); *б* – системи з кПАР при рН 2,0 (1 – КДХ з ЦПсі; 2 – КДХ з ЦТАБ; 3 – Ві(III): КДХ: ЦПсі; 4 – Ві(III): КДХ: ЦТАБ); $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 1. Absorbance spectra of studied systems: *a* – systems without cationic surfactants (1 – reagent at pH 2,0; 2 – reagent at pH 4,5; 3 – Bi(III) complex at pH 2,0; 4 – Bi(III) complex at pH 4,5); *b* – systems with cationic surfactants at pH 2.0 (1 – reagent with CPCL; 2 – reagent with CTAB; 3 – Bi(III) complex with reagent and CPCL; 4 – Bi(III) complex with reagent and CTAB); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

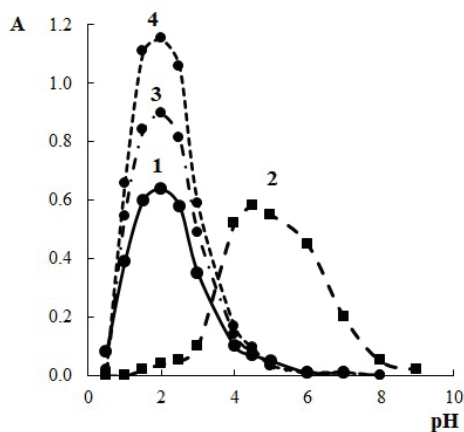


Рис. 2. Вплив кислотності середовища на взаємодію Ві(III) з КДХ в подвійних системах (1–520 нм; 2–535 нм) та потрійних системах (3–530 нм, ЦПсі; 4–535 нм, ЦТАБ); $l = 2$ см; $C_{\text{Ві(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 2. Influence of medium acidity on the interaction of Bi(III) with reagent in binary systems (1–520 nm; 2–535 nm) and ternary systems (3–530 nm, CPCL; 4–535 nm, CTAB); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Склад комплексів Bi(III) з КДХ у подвійних (рис. 3) та потрійних (рис. 4) системах визначали в оптимальних умовах їх утворення класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень та зсуву рівноваги.

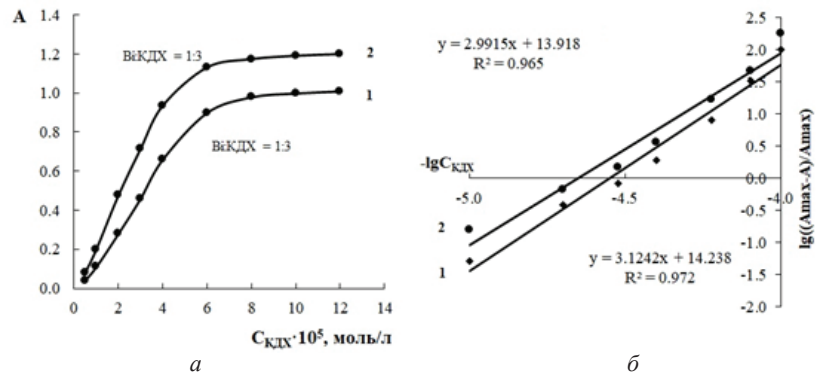


Рис. 3. Визначення складу комплексів в подвійних системах Bi(III)-КДХ методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) при рН 2,0 (1) та рН 4,5 (2); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 3. Determination of the composition of complexes in binary systems of Bi(III) with reagent via molar ratios (a) and equilibrium shift (b) methods at pH 2.0 (1) and pH 4.5 (2); $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Аналіз даних наведених на рис. 3 дозволяє стверджувати, що в досліджуваній системі утворюється два комплекси із молярним співвідношенням Bi(III): КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Аналогічно досліджено комплексоутворення в потрійних системах (рис. 4).

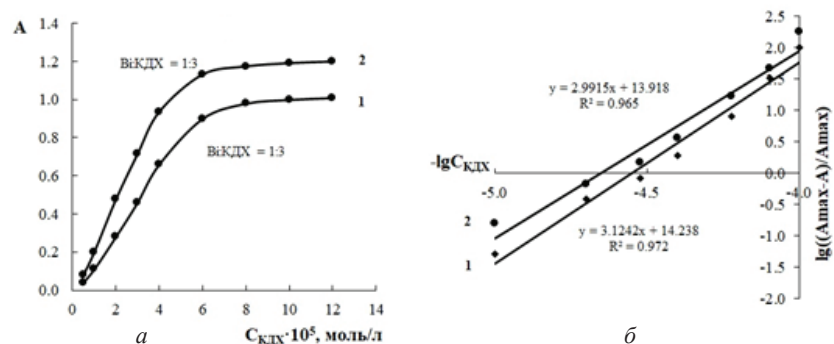


Рис. 4. Визначення складу комплексів в потрійних системах Bi(III)-КДХ-кПАР (1 – ЦПСІ; 2 – ЦТАБ) методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) при рН 2,0; $l = 2$ см; $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{kPAP}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 4. Determination of complexes composition in ternary systems (1 – CPCL; 2 – CTAB) by molar ratios (a) and equilibrium shift method (b) at pH 2.0; $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Як видно з рис. 4, в присутності катіонних ПАР в кислому середовищі при рН 2,0 утворюються комплекси із молярним співвідношенням $\text{Bi(III)} : \text{КДХ} = 1:3$. Зазначимо, що єдиними можливими центрами взаємодії, як реагенту, так і відповідного комплексу з кПАР, є карбоксильні групи. Із залученням методу молярних відношень встановлено, що до складу потрібного комплексу входять по три катіони кПАР, як у випадку ЦПСІ, так і випадку ЦТАБ.

Хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів Bi(III) з КДХ та кПАР узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Bi(III) з КДХ та кПАР

Table 1

The analytical characteristics of complexes of Bi(III) with reagent and cationic surfactants

Система	$\text{Bi} : \text{R} : \text{кПАР}$	рН	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta$
$\text{Bi(III)}-\text{КДХ}$	1:2	2,0	520	1,4	10.3
$\text{Bi(III)}-\text{КДХ}$	1:3	4,5	535	1,0	14.1
$\text{Bi(III)}-\text{КДХ}-\text{ЦПСІ}$	1:3:3	2,0	530	3,1	13.9
$\text{Bi(III)}-\text{КДХ}-\text{ЦТАБ}$	1:3:3	2,0	535	4,1	14.2

З табл. 1 видно, що у подвійній системі $\text{Bi(III)}-\text{КДХ}$ в залежності від рН середовища можуть утворюватися два комплекси різної стехіометрії. В присутності кПАР спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ, яке можна пояснити розрихленням гідратної оболонки іона Bi(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу, що узгоджується з даними роботи [19]. Аналізуючи табл. 1 можна дійти висновку, що в якості аналітичних форм раціонально розглядати комплекс Bi(III) з КДХ, який утворюється при рН 2,0, а також комплекс, який утворюється в присутності кПАР.

Визначено вплив деяких іонів, які можуть заважати визначенню Bi(III) . Встановлено, що визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а ряд інших не заважають у таких молярних співвідношеннях 1:500 (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}); 1:300 (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}), а також 1000-кратні кількості сульфатів, нітратів, хлоридів, 500-кратні кількості фосфатів. Встановлено, що визначанню заважають іони Fe(II) і Fe(III) , вплив яких можна нівелювати осадженням їх гідроксидів розчином амоніаку або маскуванням фторидом натрію. Необхідно зазначити, що введення кПАР суттєво не впливає на селективність визначення Bi(III) з КДХ, що ймовірно можна пояснити сталістю значення рН оптимальної взаємодії в подвійних та потрібних системах.

З використанням аналітичної форми на основі подвійного комплексу Bi(III) з КДХ розроблено спектрофотометричні методики визначення Bi(III) у фармацевтичних препаратах (табл. 2) та сплавах (табл. 3). Градувальний графік лінійний ($R^2 = 0,995$) в інтервалі концентрацій 0,4–8,5 мкг/мл Bi(III) та описується рівнянням $A = 0,1594C_{\text{Bi(III)}} + 0,0351$ ($l = 1 \text{ см}$).

Запропонована методика була апробована на препаратах «Вікаїр» (Артеріум, БАТ «Київмедпрепарат», Україна) і «Вікалін» (ТОВ «Агрофарм», Україна) – діюча

речовина Вісмуту(III) нітрат основний (350 мг/табл). Концентрацію Bi(III) визначали за градувальним графіком або методом добавок і перераховували на вміст діючої речовини (табл. 2).

Таблиця 2

Визначення Bi(III) в деяких фармацевтичних препаратах (n = 3, P = 0,95)

Table 2

Determination of Bi(III) in some pharmaceuticals (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Bi(III), мг/таблетка		Діюча речовина, мг/таблетка	RSD, %	Діюча речовина, мг/таблетка*	RSD, %
	Введено	Знайдено				
Вікалін	- 50,0	252,0±4,0 301,2±3,2	347,1±5,1 345,5±4,2	1,4 1,5	344,4±5,2 -	1,4
Вікаїр	- 50,0	251,6±5,1 301,1±4,2	345,2±5,8 344,8±5,2	2,6 2,5	345,4±5,2 -	1,4

* Результати комплексонометричного визначення за методикою [20]

З табл. 2 видно, що методика спектрофотометричного визначення Bi(III) з КДХ характеризується малим відносним стандартним відхиленням, що не перевищує 1,4%, а її правильність перевірена методом «введено-знайдено» і порівнянням з результатами комплексонометричного визначення [20].

Таблиця 3

Результати визначення Вісмуту(III) у сплавах (n = 3, P = 0,95)

Table 3

The results of the Bismuth(III) determination in alloys (n = 3, P = 0,95)

Зразок	Вміст Bi(III), %	RSD, %	*Вміст Bi(III), %	RSD, %
Зразок 1 (253 х)	0,00969±0,00014	1,2	0,00955±0,00042	3,5
Зразок 2 (254 х)	0,00441±0,00011	2,0	0,00452±0,00024	4,2

*Визначено за ГОСТ 1953.11–79. Бронзы оловянные. Методы определения висмута.

Аналіз даних наведених в табл. 3 дозволяє зробити висновок, що розроблена методика характеризується відносним стандартним відхиленням, яке не перевищує 2,0%, а близькість з результатами визначення альтернативним методом, свідчить про її правильність.

На основі аналітичної форми – потрійного комплексу Bi(III): КДХ: ЦПСІ розроблено методику спектрофотометричного визначення Bi(III), яку було апробовано при аналізі модельних розчинів (табл. 4). Градувальний графік лінійний ($R^2 = 0,996$) в інтервалі концентрацій 0,2–5,0 мкг/мл Bi(III) та описується рівнянням $A = 0,1040C_{\text{Bi(III)}} + 0,0107$ ($l = 1$ см).

З табл. 4 видно, що розроблена методика характеризується задовільною відтворюваністю (відносне стандартне відхилення не перевищує 3,9), а величина коефіцієнту повернення (96–102) свідчить про відсутність систематичних похибок та правильність одержаних результатів.

Таблиця 4

Результати визначення Вісмуту(III) у модельних розчинах (n = 3, P = 0,95)

Table 4

The results of the Bismuth(III) determination in model solutions (n = 3, P = 0,95)

Зразок	Вміст Вісмуту(III), мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Модельний розчин 1	2,5	2,4±0,12	3,9	96
Модельний розчин 2	0,50	0,51±0,02	3,5	102

В цілому, за своїми аналітичними характеристиками розроблені методики визначення Ві(III) із КДХ не поступаються відомим аналогам [8, 9].

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення Ві(III) з перхлоратом 6,7-дигіроксид-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією 1:2 та 1:3 при рН 2,0 та рН 4,5 відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або бромиду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Ві(III): КДХ: кПАР = 1:3:3. В присутності катіонних поверхнево-активних речовин не відбувається зсуву оптимального рН комплексоутворення, проте спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ за рахунок розпушування гідратної оболонки іона Ві(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. Розроблено методики спектрофотометричного визначення Ві(III) із застосуванням аналітичних форм на основі комплексів складу 1:2 та потрібного комплексу 1:3:3, які було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів, сплавів та модельних розчинів. Відзначено, що запропоновані методики характеризуються задовільною відтворюваністю та не поступаються за чутливістю відомим аналогам.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Norman N. C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998. – 484 p.
2. Candir S., Narin I., Soylak M. Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination // Talanta. – 2008. – Vol. 77, N1. – P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>.
3. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence // Talanta. – 2008. – Vol. 74, N4. – P. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
4. Манишин В.И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И. Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 127–129.
5. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores // J. Anal. Chem. – 2009. – Vol. 64, N12. – P. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
6. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet // Talanta. – 2007. – Vol. 71, N1. – P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>

7. Kharitonov S.V., Kozyreva Y.M., Zarembo V.I. Assay of bismuth in combined medicinal formulations using an ion-selective electrode // *Pharm. Chem. J.* – 2008. – Vol. 42, N10. – P. 604–606. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0177-3>
8. Астафьев И.Н., Щербов Д.П., Плотников Р.П. Фотометрические методы определения висмута // *Журн. аналит. химии.* – 1975. – Т. 30, N1. – С. 147–151.
9. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
10. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
11. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. – 182 с.
12. Gumus G., Filik H., Demirata B. Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV–Visible spectrophotometry // *Analyt. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 547, N1. – P. 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.028>
13. Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Снігур Д.В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2021. – Т. 26, № 2. – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
14. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // *Tetrahedron.* – 2020. – Vol. 76. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
15. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. – 432 с.
17. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. Комплексообразование 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилія з Bi(III) і його спектрофотометричне визначення в фармацевтичних препаратах // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – Т. 1, № 110. – С. 36–42.
18. Мінаєва О.В. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія. Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с.
19. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.
20. *European Pharmacopoeia*. Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France. – 2019. – 4370 p.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2022

D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko,

T. M. Scherbakova, O. M. Chebotarev

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH (III) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRILIUM PERCHLORATE

In the current study, the peculiarities of the complexation of Bi(III) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate (CDC) in binary systems and in the presence of cationic surfactants (Surf) were studied. Using classical spectrophotometric methods of molar ratios and equilibrium shift, it was found that in two systems two complexes with stoichiometry Bi(III): CDC are formed: 1:2 and 1:3 at pH 2.0 and pH 4.5, respectively. Molar light absorption coefficients were calculated for Bi(III) complexes with CDC, which are $1.4 \cdot 10^4$ and $1.0 \cdot 10^4$, respectively. It is shown that in the presence of cetylpyridinium chloride

or cetyltrimethylammonium bromide complexes with a molar ratio of Bi(III): CDC: Surf = 1:3:3 are formed. In the presence of cationic surfactants there is no shift in the optimal pH of complexation, but there is an increase in the number of coordinated reagent molecules due to the loosening of the hydrate shell of the ion Bi(III) due to hydrophobic hydration of the complex. In addition, the introduction of cationic surfactants leads to a bathochromic shift of the absorption band by 10–15 nm and an increase in the molar absorption coefficient to $3.1 \cdot 10^4$ and $4.1 \cdot 10^4$ when using cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide, respectively. Methods of spectrophotometric determination of Bi(III) with the use of analytical forms based on complexes of 1:2 and ternary complex 1:3:3 were developed, which were tested in the analysis of pharmaceuticals, alloys and model solutions. It is noted that the proposed methods are characterized by satisfactory reproducibility and are not inferior in sensitivity to known analogues.

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate, complexation, Bismuth(III), pharmaceutical analysis.

REFERENCES

1. Norman N.C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, 1998, 484 p.
2. Candir S., Narin I., Soylak M. *Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination*. Talanta, 2008, vol. 77, no 1, pp. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>
3. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. *Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence*. Talanta, 2008, vol. 74, no 4, pp. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
4. Manshilin V.I., Vinokurova Ye.K., Doroshenko A.I. *Opredeleniye sur'my i vismuta v probakh serebryanykh pripoyev atomno-emissionnyy s induktsionnoy plazmoy metodom s primeneniyyem gidridnogo generatorya nepreryvnogo*. Metody i ob'yekty khim. analiza, 2009, vol. 4, no 2, pp. 127–129. (in Russian).
5. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. *Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores*. J. Anal. Chem., 2009, vol. 64, no 12, pp. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
6. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. *Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet*. Talanta, 2007, vol. 71, no 1, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
7. Kharitonov S.V., Kozyreva Y.M., Zarembo V.I. *Assay of bismuth in combined medicinal formulations using an ion-selective electrode*. Pharm. Chem. J., 2008, vol. 42, no 10, pp. 604–606. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0177-3>
8. Astaf'ev I.N., Shherbov D.P., Plotnikov R.P. *Fotometricheskie metody opredeleniya vismuta*. Zhurn. Analit. Himii., 1975, vol. 30, no 1, pp. 147–151. (in Russian).
9. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian).
10. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya*. [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds]. Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian).
11. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksisifluorony*. [Trioxysifluorones]. Moscow, Nauka, 1973, 182 p. (in Russian).
12. Gumus G., Filik H., Demirata B. *Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry*. Analyt. Chim. Acta., 2005, vol. 547, no 1, pp. 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.03.028>
13. Chebotarev O. M., Toporov S.V., Snigur D.V., Barbalat D.O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopiryliju: sintez, vlastyivosti ta analitychne zastosuvannja (ogljad)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829). (in Ukrainian).

14. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
15. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
16. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow: Chemistry, 1985, 432 p. (in Russian).
17. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Barbalat D.A., Plyuta K.V., Koycheva A.S. *Kompleksoobrazovaniye 6,7-digidroksi-2,4-difenilbenzopiriliya s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii, 2017, vol. 1, no 110, pp. 36–42. (in Russian)
18. Minajeva O. V. *Ionnyj obmin ta ionoobminna hromatografija*. [Ion exchange and ion exchange chromatography]. Cherkasy: Vyd. vid. ChNU imeni Bogdana Hmel'nyc'kogo, 2013, 128 p. (in Ukrainian).
19. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva* [Surfactants]. Moscow: Nauka, 1991, 251 p. (in Russian).
20. *European Pharmacopoeia*. Council of Europe, 67075 Strasbourg Cedex, France, 2019, 4370 p.