

УДК: 543.4:535.6

І. А. Кіртока, Є. О. Шевченко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: 270892denis@gmail.com

**УТВОРЕННЯ ТА ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ІОННОГО АСОЦІАТУ ТЕТРАЙОДОКАДМІАТУ(II) З
ХІНАЛЬДІНОВИМ ЧЕРВОНИМ**

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови взаємодії в хімічній системі «Кадмій(II):йодид-іон:катион хінальдінового червоного (QR)». Визначені оптимальні умови утворення іонного асоціату: рН 4,5; концентрація йодид-іонів в системі – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для стабілізації продукту взаємодії необхідно вводити 1 мл 10 об.% розчину Тритону X-100. Класичними спектрофотометричними методами визначено стехіометричний склад іонного асоціату, на основі чого запропоновано його формулу $(QR)_2[CdI_4]$. Розраховані хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми та встановлено, що градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,2–2,25 мг/л Кадмію(II), а межі виявлення та визначення складають 0,06 мг/л та 0,2 мг/л відповідно.

Ключові слова: Кадмій(II), іонний асоціат, хінальдіновий червоний, спектрофотометрія, Тритон X-100.

Навколишнє середовище великих міст та індустріальних центрів, що характеризуються високою щільністю населення та концентрацією промислових, транспортних та комунальних об'єктів, зазнає потужного техногенного впливу. Отже, важливим завданням у сфері охорони навколишнього середовища є контроль за вмістом важких металів у матрицях різного складу, які найчастіше зазнають забруднення. Підвищений інтерес до методів визначення важких металів обумовлений екологічними причинами, оскільки в останні десятиліття відбувається збільшення їх вмісту в об'єктах довкілля. В свою чергу, одним із доступних і відносно дешевих є метод спектрофотометрії. У зв'язку з цим розробка простих, економічно доступних та чутливих спектрофотометричних методик визначення низки р- та d-елементів з використанням органічних реагентів залишається актуальним завданням. Серед іонів важких металів, Кадмій є одним з найбільш токсичних елементів, що потрапляють в екосистему в результаті промислової діяльності. Негативний вплив на здоров'я людини спостерігається вже при невеликому вмісті Кадмію, який здатний до накопичення у печінці та нирках.

На сьогоднішній день, існує значна кількість підходів до виявлення та кількісного визначення Кадмію, серед них важливе місце посідають спектрофотометричні методи у різноманітних модифікаціях. Існуючі спектрофотометричні методи визначення Кадмію(II) із застосуванням органічних реагентів хоча є високочутливими, проте залишаються маловибірковими [1-3]. Для підвищення чутливості та селективності застосовують методи розділення та концентрування. Особливістю, яку використовують для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Кадмію є його здатність до утворення комплексних аніонів із галогенід-іонами складу $[CdHal_3]^-$ або $[CdHal_4]^{2-}$, котрі можуть утворювати іонні асоціати із катіонними барвниками. Окремо розвиваються методи атомної спек-

троскопії для визначення Кадмію, зокрема атомно-абсорбційні, оптико-емісійні з індуктивно-зв'язаною плазмою та мас-спектрометричні [4-7]. Варто зазначити, що для покращення аналітичних характеристик перерахованих спектроскопічних методів застосовують різноманітні екстракційні методи, в тому числі методи міцелярної екстракції та модифікації мікроекстракційних підходів [8-10].

Виходячи з вище викладеного, метою даної роботи є дослідження та оптимізація умов утворення іонного асоціату йодидного комплексу Кадмію(II) з катіонним барвником хінальдіновим червоним.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300÷600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Specord 200 (Analytic Jena, Німеччина) в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106-03.

Вихідний розчин катіонного барвника хінальдінового червоного (QR) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки реагенту в етанолі. Розчин Кадмію(II) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням наважки кадмій(II) нітрату тетрагідрату у воді, доводили дистильованою водою до мітки та стандартизували титриметрично. Робочий розчин калій йодиду із концентрацією 0,1 моль/л готували із фіксаналу. Для стабілізації іонного асоціату (ІА) використовували неіоногенну ПАВ Тритон X-100 у вигляді 10 об.% розчину. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж «х.ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Для оптимізації умов утворення ІА розчини Cd(II), KI та QR з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, змішували у різних мольних співвідношеннях, в інтервалі рН $1 \div 8$, а для стабілізації комплексу в розчині вводили 1 мл 10 об.% розчину Тритону X-100 та реєстрували оптичну густину. Стехіометрію продуктів взаємодії встановлювали класичними спектрофотометричними методами (методом молярних відношень та зсуву рівноваги).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що барвник QR у водному розчині в широкому інтервалі кислотності існує в катіонній формі з максимумом поглинання при 524-528 нм. Взаємодія в системі «Cd(II):I:QR» супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання до 605-610 нм. Досліджено вплив ряду параметрів на утворення ІА (рис. 1).

Як видно з рис. 1а, оптимальне рН становить 4,5. При цьому зменшення оптичної густини при збільшенні рН пов'язане із гідролізом Cd(II), а зменшення світлопоглинання у кислому середовищі пояснюється утворенням nereакційноздатної протонованої форми QR, що призводить зменшення виходу ІА. Також було встановлено, що для запобігання осадженню ІА в систему потрібно вводити 1 мл 10об.% розчину Тритону X-100. З рис. 1б видно, що максимальний вихід ІА спостерігається при введенні в систему $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л йодидів. При більшій концен-

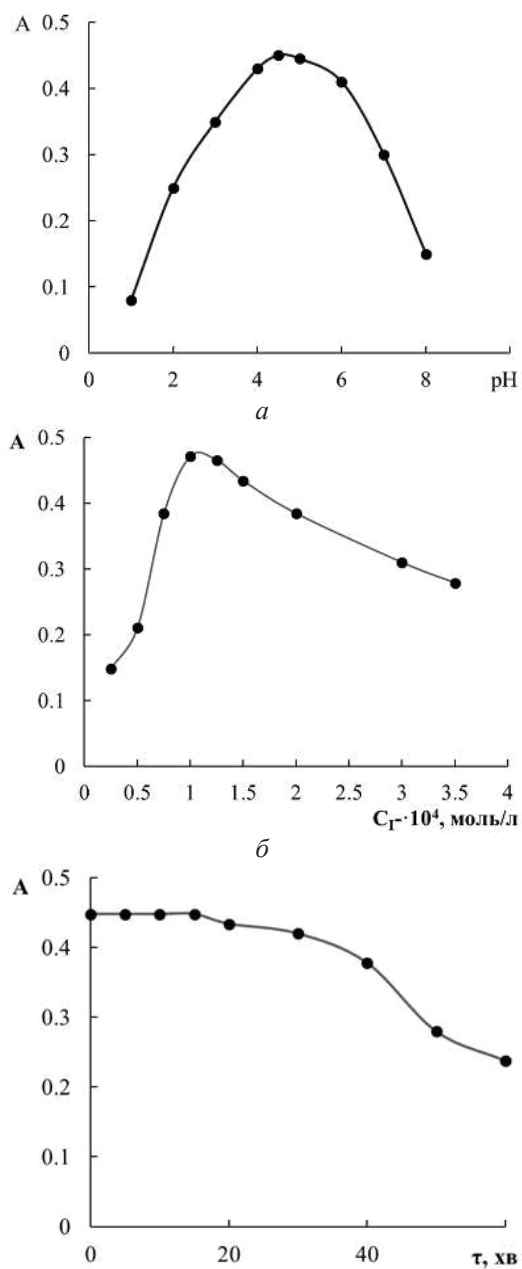


Рис. 1. Вплив різних факторів на утворення ІА в системі «Cd(II):I:QR»: а) рН; б) концентрація іодид-іонів; в) час; $C_{Cd} = 8,75 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{QR} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 3$ см, $\lambda = 610$ нм.

Fig. 1. The influence of various factors on ionic pair formation: а) pH; б) concentration of iodides; в) time; $C_{Cd} = 8.75 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $C_{QR} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $l = 3$ cm, $\lambda = 610$ nm.

трації йодидів, ймовірно, на процес утворення кадмієвого ІА накладається процес утворення йодидної солі QR, що пригнічує вихід аналітичної форми. Виходячи з даних наведених на рис. 1в розвиток забарвлення відбувається майже миттєво після зливання реагентів, а світлопоглинання залишається сталим щонайменше 30 хвилин.

Стехіометрію продукту взаємодії визначали класичними спектрофотометричними методами (рис. 2).

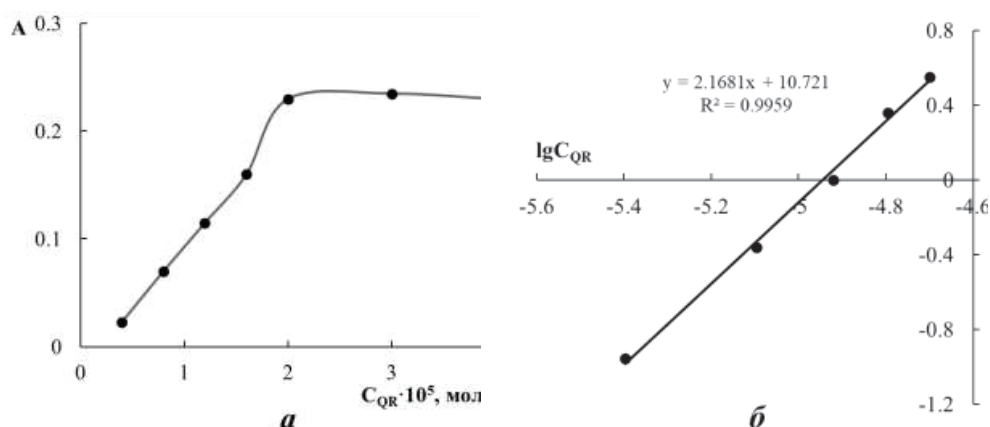


Рис. 2. Встановлення складу ІА, який утворюється в системі «Cd(II):I:QR»: а) метод молярних відношень; б) метод зсуву рівноваги; $C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см, $\lambda = 610$ нм.

Fig. 2. Establishing the stoichiometry of ionic pair formed in the system «Cd(II):I:QR»: a) molar ratio method; b) equilibrium shift method; $C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $l = 2$ cm, $\lambda = 610$ nm.

Як видно з рис. 2(а, б) до складу ІА входить два катіони QR, що можливе у випадку утворення аніонного комплексу $[CdI_4]^{2-}$, отже склад ІА можна представити формулою $(QR)_2[CdI_4]$.

Досліджено селективність запропонованого методу. Встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів не заважають визначенню Cd(II) у вигляді ІА з QR. Наступні іони не впливають на визначення Cd(II) у таких молярних співвідношеннях: 1:5000 (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^-), 1:1000 (Cu^{2+} , PO_4^{3-} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Для маскування заважаючих катіонів придатні трилон Б, лимонна кислота та натрій фторид.

В оптимальних умовах побудовано калібрувальний графік для спектрофотометричного визначення Cd(II), а аналітичні характеристики розробленої методики узагальнено в табл. 1.

Як видно з табл. 1, градувальний графік є лінійним в широкому інтервалі концентрацій та характеризується низькою межею виявлення – 0,06 мг/л. Методику апробовано при аналізі модельного розчину (0,5 мг/л Cd(II)) та знайдено $0,48 \pm 0,03$ мг/л із відносним стандартним відхиленням 4,7%.

Таблиця 1

Аналітичні характеристики розробленої методики

Table 1

Analytical characteristics of the developed method

Рівняння регресії	$A = 0,5145 C_{\text{Cd(II)}} - 0,0543$
R ²	0,9998
Лінійність, мг/л	0,20–2,25
Межа виявлення, LOD ($3\sigma_b/b$), мг/л	0,06
Межа визначення, LOQ ($10\sigma_b/b$), мг/л	0,20

Таким чином, в даній роботі визначені оптимальні умови утворення іонно-го асоціату в системі «Cd(II):I:QR»: pH 4,5; концентрація йодид-іонів в системі – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для стабілізації продукту взаємодії необхідно вводити 1 мл 10 об.% розчину Тритону X-100. Класичними спектрофотометричними методами визначено стехіометричний склад іонного асоціату, на основі чого запропоновано його формулу $(QR)_2[CdI_4]$. Розраховані хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми та встановлено, що градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,2–2,

25 мг/л Кадмію(II), а межі виявлення та визначення складають 0,06 мг/л та 0,2 мг/л відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1276–1282.
4. Duan X., Liu S., Gao W., Sun J. Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis – Chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry using titanium hydride powder as a hydrogen source // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2019. – Vol. 162. – An 105720. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105720>
5. Aguirre M.A., Canals A., López-García I., Hernández-Córdoba M. Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction // Talanta. – 2020. – Vol. 220. – An 121395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121395>
6. Zhang N., Shen K., Yang X., Li Z., Zhou T., Zhang Y., Sheng Q., Zheng J. Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap // Food Chem. – 2018. – Vol. 264. – P. 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.058>
7. Bozorgzadeh E., Pasdaran A., Ebrahimi-Najafabad H. Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy // Food Chem. – 2021. – Vol. 346. – An 128916. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128916>
8. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure // Trends Anal. Chem. – 2023. – Vol. 164. – An 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>

9. Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. // Trends Anal. Chem. – 2011. – Vol. 30. – P. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
10. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction // Appl. Spectrosc. Rev. – 2020. – Vol. 55. – P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>

Стаття надійшла до редакції 03.10.2024

I. A. Kirtoka, Ye. O. Schevchenko, O. M. Zhukovetska, D. V. Snigur

Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvorianska St,
Odesa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

FORMATION AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE IONIC PAIR OF TETRAIODOCADMIATE(II) WITH QUINALDINE RED

Among heavy metal ions, cadmium is one of the most toxic elements entering the ecosystem because of industrial activities. Today, there are a significant number of approaches to the detection and quantitative determination of Cadmium, among which spectrophotometric methods in various modifications occupy an important place, and to increase sensitivity and selectivity, pre concentration methods are used. A feature used to develop extraction-spectrophotometric methods for the determination of cadmium is its ability to form complex anions with halide ions of the composition $[\text{CdHal}_3]^-$ and $[\text{CdHal}_4]^{2-}$, which can form ionic pairs with cationic dyes. In this work, the interaction conditions in the chemical system “Cadmium(II) : iodide ion : quinaldine red cation (QR)” were studied and optimized. The optimal conditions for the formation of the ionic pair were determined: pH 4.5; the concentration of iodide ions in the system is $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, and to stabilize the interaction product, 1 ml of a 10 vol.% solution of Triton X-100 must be introduced. The stoichiometric composition of the ionic associate was determined by classical spectrophotometric methods (molar ratio method and chemical equilibria shift method), which gives grounds to write the formula of the ionic pair in the following form $(\text{QR})_2[\text{CdI}_4]$. It is shown that the developed technique using an analytical form based on an ion pair $(\text{QR})_2[\text{CdI}_4]$ is sufficiently selective. The chemical and analytical characteristics of the analytical form were calculated, and it was established that the calibration graph is linear in the concentration range of 0.2–2.25 mg/L of Cadmium(II), and the detection and determination limits are 0.06 mg/L and 0.2 mg/L, respectively.

Keywords: Cadmium(II), ionic pair, quinaldine red, spectrophotometry, Triton X-100.

REFERENCES

1. 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).
2. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya.* [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds] Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian).
3. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. *Tverdofaznaya spektrofotometriya – jeffektivnyj metod opredeleniya tjazhelyh metallov v pishhevyyh ob'ektah.* Zhurn. analit. himii, 2004, vol. 59, no 12, pp. 1276–1282. (in Russian)

4. Duan X., Liu S., Gao W., Sun J. *Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis – Chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry using titanium hydride powder as a hydrogen source. Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, vol. 162, an 105720. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105720>
5. Aguirre M.A., Canals A., López-García I., Hernández-Córdoba M. *Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction. Talanta*, 2020, vol. 220, an 121395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121395>
6. Zhang N., Shen K., Yang X., Li Z., Zhou T., Zhang Y., Sheng Q., Zheng J. *Simultaneous determination of arsenic, cadmium and lead in plant foods by ICP-MS combined with automated focused infrared ashing and cold trap. Food Chem.*, 2018, vol. 264, pp. 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.058>
7. Bozorgzadeh E., Pasdaran A., Ebrahimi-Najafabad H. *Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. Food Chem.*, 2021, vol. 346, an 128916. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128916>
8. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. *Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. Trends Anal. Chem.*, 2023, vol. 164, an 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
9. Zgoła-Grześkowiak A., Grześkowiak T. *Dispersive liquid-liquid microextraction. Trends Anal. Chem.*, 2011, vol. 30, pp. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
10. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. *Liquid-phase microextraction. Appl. Spectrosc. Rev.*, 2020, vol. 55, pp. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>