

УДК. 543.42

**НОВАЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ****Р.Н.СУЛХНЕДЖАТ****Бакинский Государственный Университет
«solhejad@gmail.com**

Изучено комплексообразование $Cu(II)$ с теноиль (2-оксопропиль)- N -(2-сульфо-4-нитро-5-оксифениль)-азометином в присутствии оксихинолина, дифенилгуанидин, этилендиамина. Установлены оптимальные условия комплексообразования смешанолигандных комплексов. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов. Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование разнолигандных комплексов меди (II). Разработанные методики были применены для определения меди (II) в промышленных объектах.

Ключевые слова: комплексообразование, медь, смешанолигандные, методика, теноиль.

Для фотометрического определения меди(II) применяются различные классы органических реагентов, содержащие донорные атомы кислорода и азота [1]. β -дикетоны и их производные имеют большое преимущество среди других реагентов [2]. Для улучшения аналитических параметров в реакции комплексообразования определяемых ионов с органическими реагентами широко применяются азотосодержащие органические соединения [3,4].

Ранее нами исследовано влияние катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) на комплексообразование $Cu(II)$ с теноиль (2-оксопропиль)- N -(2-сульфо-4-нитро-5-оксифениль)-азометином и установлено, что в присутствии КПАВ увеличиваются аналитические параметры реакции. Как продолжение этих работ в данной работе изучено влияние оксихинолина (O_x), дифенилгуанидина (ДФГ), этилендиамина (ЭД) на комплексообразование $Cu(II)$ с теноиль (2-оксопропиль)- N -(2-сульфо-4-нитро-5-оксифениль)-азометином.

Экспериментальная часть

Теноиль (2-оксопропиль)- N -(2-сульфо-4-нитро-5-оксифениль)-азометин (R) синтезирован по методике [5]. Разными физико-химическими

методами установлены его состав и строение. Использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор R. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы 8-гидроксихинолина (этанольный), дифенилгуанидина (этанольный раствор), этилендиамина (водный раствор) и раствор меди (99,9%), приготовленный по методике[6]. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perken Elmer) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. Удельную электропроводность измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

Результаты и их измерение

При взаимодействии меди (II) с R при pH 3-10, максимальный выход комплекса наблюдается при pH 4 $\lambda=427$ нм. В этих условиях реагент имеет максимум поглощения при 278 нм.

Исследования комплекса в присутствии 8-гидроксихинолина (Ох), дифенилгуанидина (ДФГ) и этилендиамина (ЭД) показало, что под влиянием этих компонентов оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает и оптимальные условия комплексообразования снижаются до pH 2-3 λ_{\max} 440, 446 и 458 нм, соответственно.

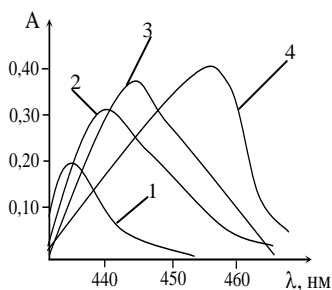


Рис. Спектры светопоглощения реагента и его комплексов с медью (II) в присутствии и отсутствии 8-гидроксихинолина (Ох), дифенилгуанидина (ДФГ) и этилендиамина (ЭД): 1-Cu-R; 2-Cu-R-Ох; 3 – Cu-R-ДФГ; 4 – Cu-R-ЭД.

Из рис. видно, что в присутствии азотосодержащих органических реагентов образуются трехкомпонентные соединения и максимум поглощения исследуемого соединения при переходе от однородно – к смешаннолигандному комплексу Cu(II) наблюдается значительный батохромный сдвиг.

Эти комплексные соединения CuR-Ох, CuR-ДФГ, CuR-ЭД образуются быстро и оптическая плотность их растворов не изменяется в течение 3ч. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительно выхода Старика-Барбанеля, сдвига равно-

весия и изомольярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [7]. Определены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл. 1)

Таблица 1

Основные характеристики фотометрического определения меди (II)

Органические реагенты	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	M:R	pH _{опт}	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$	Подчинение закону Бера
Бисацетил ацетон-этилендиимин [3]	540	1:1	6	0,35	6,4-12,8
ТГГСНФАБ [8]	493	1:2	4	2,5	0,2-2,56
R	427	1:1	4	1,35	0,25-5,12
R-Ox	440	1:1	3	2,42	0,18-2,56
R-ДФГ	446	1:1	3	2,45	0,18-2,56
R-ЭД	458	1:1	2	2,67	0,13-2,56

Из данных таблицы видно, что смешаннолигандные комплексы образуются в кислой среде, чем однородные и известные комплексы Cu(II) [3, 8]. Поэтому можно заранее прогнозировать, что в присутствии третьих компонентов значительно увеличивается избирательность реакций.

Вычислены константы устойчивости однородно и смешаннолигандных комплексов Cu (II) [7]. Согласно расчету $\lg K = 4,75 \pm 0,09$ (Cu-R); $\lg K = 4,92 \pm 0,06$ (CuR-Ox); $\lg K = 4,99 \pm 0,07$ (CuR-ДФГ); $\lg K = 5,11 \pm 0,07$ (CuR-ЭД).

Сравнение значений констант устойчивости однородно- и смешаннолигандных комплексов Cu(II) показывает, что CuR-ЭД более устойчив чем другие исследуемые комплексы.

Для выяснения возможности количественного определения меди в различных материалах изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование меди (II) с R-Тр.к., которое охарактеризовано предельно допустимыми отношениями по «элемент-медь», при этом погрешность определения не превышала 5% (табл. 2). Литературы [3,8] реагентов для определения меди (II) видно, что синтезированный нами реагент в присутствии ЭД более избирателен.

Таблица 2

Допустимые соотношения посторонних ионов и меди (II) при его определении в виде однородно- и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Ион или вещество	R	R-Ox	R-ДФГ	R-ЭД	N, N'- ди-(2-карбокситил) 3,4-ксилидин [8]	Бисацетил ацетон-этилендиимин [3]
Na(I)	*	*		*	250	1796
K(I)	*	*		*	250	3046
Ca(II)	*	*		*	200	312
Ba(II)	*	*		*	200	642
Zn(II)	840	1520		1580	66	508
Cd(II)	110	390	380	390	56	875

Mn(II)	1250	1800	1800	1850	110	43
Ni(II)	60	145	140	160		461
Co(II)	60	160	170	185	30	276
Al(III)	1600	2030	2055	2100	30	126
Sm(III)	1400	1820	1890	1920	27	700
Fe(III)	6	12	13	16	56	9
Ga(III)	170	280	275	300	20	
In(III)	240	400	440	480		
Sn(IV)	80	210	205	220		
Ti(IV)	230	375	390	420	40	
Mo(VI)	870	1530	1535	1545	50	450
W(VI)	800	1420	1480	1540		
$C_2O_4^{2-}$	170	240	265	280		121
ЭДТА	10	20	20	20	1:1	
Тиомочевина	340	500	500	500		
Лим. Кислота	850	1000	1000	1100		
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	*	*	*	*		
Винная кислота	*	*	*	*	30	
F	40	60	60	60	250	58

Данные по избирательности позволяют применить разработанную методику для фотометрического определения меди (II) в промышленных объектах.

Определение меди в сплавах. Состав стандартных образцов по паспортным данным (в %): Al 3-12; Zn 80-96; остальные компоненты Pb, Cd, Si, Sn, Mg, Fe, Cu.

Навеску 0,1 г сплава растворяют при нагревании в 50 мл 2 М HNO_3 . Раствор упаривают до 10-15 мл, переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть (1-5 мл) анализируемого раствора переносят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 5 мл 0,1 М аскорбиновой кислоты для восстановления железа (III), 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора R, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М ЭД и разбавляют до метки буферным раствором со значением pH 3. Оптическую плотность раствора измеряют на КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см на фоне раствора R-ЭД. Содержание меди находят по градуированному графику. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения меди в стандартных образцах сплавов (n=4; p=0,95)

№ сплава	Содержание меди по паспорту, %	Найдена медь, %, \bar{X}	S %	РСД %
М 267	1,08	1,11±0,03	0,034	3,1
М 281	6,09	6,04±0,04	0,241	2,8

ЛИТЕРАТУРА

1. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
2. Чырагов Ф.М. Комплексные соединения металлов с производными β-дикетонов: синтез, строение, свойства и аналитическое применение // Дисс. На соискание уч. степени док. хим. наук. Баку, 2003, 264 с.

3. Бабаев А.К. Фотометрическое определение железа (III) и некоторых сопутствующих элементов β -дикетонами и их азометиновыми производными / Дисс. Канд. Хим. М.: Наука, 1982, 188 с.
4. Пилипенко А.Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983, 221с.
5. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М: МГУ, 1972, 245 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 396 с.
7. Булатов М.И, Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.
8. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М: Наука, 1990, 280 с.

MİSİN TƏBİİ OBYEKTŁƏRDƏ TƏYİNİNİN YENİ FOTOMETRİK METODU

R.N.SULXNEDCAT

XÜLASƏ

Cu(II)-in tienoil-(2-oksopropil-N-(2-sulfo-4-nitro-5-oksifenil))-azometinlə oksixinolin, difenilquanidin, etilendiamin iştirakında kompleksəmələgətməsi öyrənilmişdir. Qarışıqlıqandlı kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Kompleks birləşmələrin əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Misin(II) müxtəlifliqandlı kompleks əmələgəlməsinə kənar ionların və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir. Hazırlanmış metodika misin(II) sənaye obyektlərində təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: kompleksəmələgəlmə, mis, qarışıqlıqandlı , metodika, tienoil

A NEW PHOTOMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF COPPER (II) IN NATURAL OBJECTS

R.N.SULKHNEJAT

SUMMARY

The complexformation of Cu (II) with tenoil-(2-oxysyproryl-N-(2-sulpho-4nitro-5oxi-phenil)) is studied in the presence of oxychinoline, diphenylguanidine and ethylenediamine. Optimal conditions for complexformation of mixedligand complexes have been investigated. Spectrophotometric characteristics of the complexes have been calculated. The influence of some ions and masking substances on the formation of mixedligand complexes of copper (II) is revealed. The developed methods were applied to determine copper (II) in industrial objects.

Key words: complexformation, copper, mixedligand, methods, tenoil.

Поступила в редакцию: 20.02.2012 г.

Подписано к печати: 31.05.2012 г.