

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В СПЛАВАХ С N,N-ДИ(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-П-АНИЗИДИНОМ

Ю.А. Скорик, Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков, Л.А. Пасечник
Уральский государственный университет
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Скорик Юрий Андреевич - аспирант кафедры аналитической химии Уральского государственного университета. С 1996 года по настоящее время является именованным стипендиатом губернатора Свердловской области, Соросовский аспирант (1998 г.).

Автор 4-х статей и 6-ти тезисов докладов.

Неудачина Людмила Константиновна - зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета, доцент, кандидат химических наук.

Область научных интересов: комплекссообразование ионов различных элементов с органическими и неорганическими лигандами и применение его в аналитических целях.

Автор 60-ти научных публикаций, в том числе 2-х авторских свидетельств, 2-х патентов РФ, 6-ти методических указаний для студентов химического факультета УрГУ.

Вшивков Александр Акинфиевич - декан химического факультета, зав. кафедрой органической химии Уральского государственного университета, доцент, кандидат химических наук. Почетный работник Высшей школы РФ.

Область научных интересов: синтез и исследование свойств непредельных и полинепредельных карбонильных соединений.

Автор 50-ти научных публикаций, в том числе 2-х авторских свидетельств, 25-ти методических указаний для студентов химического факультета УрГУ.

Пасечник Лилия Александровна - студентка 5 курса кафедры аналитической химии Уральского государственного университета. Дипломант областного конкурса научно-исследовательских работ студентов вузов Свердловской области 1996 года, дипломант VII Всероссийского Менделеевского конкурса студентов химиков (Москва, 1996 г.). Автор 4-х тезисов докладов студенческих научных конференций.

Изучено комплексобразование N,N-ди(2-карбоксиитил)-п-анизида (H_2L , п-АнДК) с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в водных растворах методами потенциометрического титрования и УФ спектроскопии. Установлено образование комплексного соединения п-АнДК с ионами меди(II) состава 1:1 ($\lg K_{CuL} = 7.24$, $\mu = 0.1$ M KCl, $t = 20^\circ C$). Синтезирован комплексонат $CuL \cdot 5H_2O$, описаны его ИК и ЭПР спектры. Показана избирательность п-АнДК к ионам меди(II), предложена спектрофотометрическая методика определения меди в сплавах на основе алюминия и никеля.

Хорошие механические свойства, высокая коррозионная стойкость во многих средах, ценные физические свойства в сочетании с простотой плавки, литья и обработки давлением обусловили широкое применение медных сплавов в технике. Разнообразие элементов, входящих в состав медных сплавов, а также широта диапазона определяемых концентраций меди требуют применения различных методов анализа: титриметрических, электрохимических, спектрофотометрических, атомно-абсорбционных и т.д. [1].

Фотометрические методы определения меди остаются одними из наиболее распространенных вследствие относительной дешевизны необходимого оборудования и большого ассортимента органических реагентов, образующих с ионами меди светопоглощающие соединения.

В качестве примера в табл. 1 приведены условия фотометрического определения меди (II) с представителями основных классов органических реагентов. Из таблицы видно, что в большинстве

случаев определение меди выполняется в экстракционно-фотометрическом варианте с использованием токсичных растворителей. В этом случае достигаются высокие молярные коэффициенты поглощения $(2+13) \cdot 10^4$ л/моль·см, и методы пригодны для определения малых содержаний меди (менее 0,5 %) в различных объектах. Большие содержания меди в сплавах и других объектах (>5 %) определяются обычно титриметрически (йодометрия, комплексометрия) или электрогравиметрически. Для определения содержания меди в диапазоне 0,5-5 % приходится: а) в случае применения фотометрических методов использо-

вать большие разбавления и (или) брать маленькие навески; б) в титриметрических вариантах определения - брать слишком большие навески. И то и другое неудобно и ведет к увеличению погрешности определения. Следует отметить, что определению меди во многих случаях мешает присутствие никеля, кобальта, цинка и других переходных металлов. Поэтому задача разработки более селективных спектрофотометрических методов определения содержания меди в сплавах в диапазоне концентраций 0,5-5 %, свободных от применения токсичных растворителей, представляется нам актуальной.

Таблица 1

Условия спектрофотометрического определения меди с некоторыми органическими реагентами

Реагент	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л/моль·см	pH	Растворитель	Лит.
2,2'-дипиридил и его производные:					
• 2,2'-дихинолил	545	0,64	4,5	Изоамиловый спирт, восстановитель	[2]
• 2,2'-бицинхолиновая кислота	560	1	6	H ₂ O	[1]
• 2,2'-дипиридил	630	-	5,0	CHCl ₃	[1]
Производные 1,10-фенантролина:					
• неocupроин	450	0,8	4-6	CHCl ₃	[1]
• батocupроин	480	12,7	7-8	Изоамиловый спирт	[1,2]
Формазаы:					
• цинкон	600	1,9	5-9,5	H ₂ O	[1]
• сульфенилформазаы	545	2,5	4-9	H ₂ O	[3]
Азосоединения:					
• ПАР	540	2,7	1,5-2,5	H ₂ O, H ₂ O ₂	[4]
• ПАН	550	2,5	5-7	CHCl ₃	[1]
Дитиокарбаматы:					
• ДДТК-Na	440	1,7	4,5-11	CHCl ₃	[1]
Дитизон	550	4,5	<1	CCl ₄	[5]
Имидазолизохинолины:					
• 3-амино-2-бензил-4(1-метилбензимидазол-2-ил)-7-нитро-1(2H)-изохинолон	470	4,0	7,0-8,5	CHCl ₃	[6]
• 3-амино-2-метилбензил-4(1-метилбензимидазол-2-ил)-7-нитро-1(2H)-изохинолин	470	4,0	7,0-8,5	CHCl ₃	[6]

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования ионов меди (II) с N,N-ди(2-карбокситил)-п-анизидином в водных растворах и кристаллическом состоянии, а также возможности его применения для определения меди в сплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-ди(2-карбокситил)-п-анизидин (п-анизидиндипропионовая кислота, п-АндК, H₂L) получен нами реакцией N-карбокситилирования п-анизидина акриловой кислотой [7]. Соединение идентифицировано данными элементного анализа,

ИК, ПМР спектроскопии. Индивидуальность доказана методом ТСХ и определением молярной массы методом потенциометрического титрования.

Синтез $\text{CuL}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску п-АндК (1 г) растворяли при нагревании в 10 мл воды, затем добавляли избыток CuCO_3 до прекращения выделения углекислого газа. Раствор отфильтровывали от непрореагировавшего CuCO_3 . Из раствора в течение нескольких суток кристаллизовался комплексонат, представляющий собой игольчатые бирюзовые кристаллы. Содержание меди определяли комплексонометрически с мурексидом в качестве индикатора [8]. Найдено % (вычислено для $\text{CuL}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ %): С-38.02 (37.27), Н-6.97 (6.02), N-3.36 (3.34), Cu-15.12 (15.17).

Потенциометрическое титрование водных растворов проводили в инертной атмосфере азота при ионной силе $\mu=0.1$ М КСl и $20\pm 1^\circ\text{C}$, используя иономер И-130М, оснащенный стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам. Были изучены 1, 2 и 3 мМ растворы п-АндК в присутствии эквимольного количества хлорида металла. Концентрацию стандартных растворов металлов контролировали комплексонометрически. Для каждой концентрации снимали 3 кривые титрования. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0.1 М раствор гидроксида калия.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в области длин волн 200–400 нм, используя кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1.00 см.

ИК спектры измерены в области 4000–400 см^{-1} на спектрофотометре Spexord 75-IR. Образцы готовили по общепринятой методике прессования таблеток с КВг. Волновые числа определяли с точностью до 5 см^{-1} .

Спектры ЭПР монокристалла $\text{CuL}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получены на спектрометре РЭ-1301 с ВЧ модуляцией магнитного поля при комнатной температуре и температуре жидкого азота старшим научным сотрудником кафедры компьютерной физики УрГУ Легких Н.В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [9] потенциометрически определены константы кислотной ионизации п-АндК ($\text{pK}_1=4.00$, $\text{pK}_2=7.20$, $\mu=0.1$ М КСl, $t=20^\circ\text{C}$), методом УФ спектроскопии изучен механизм ионизации. Показано, что п-АндК в водном растворе обладает цвиттер-ионным строением. Последнее благоприятствует образованию комплексных соединений с ионами металлов [10].

Для изучения комплексообразования п-АндК с ионами меди(II) нами была выбрана УФ спектроскопия, поскольку электронные спектры чувствительны к координации непосредственно конъюги-

рованного с бензольным хромофором атома азота. На рис. 1 приведены УФ спектры п-АндК при различной кислотности раствора в сравнении со спектром п-АндК в присутствии ионов меди(II).

В спектрах свободного лиганда проявляются

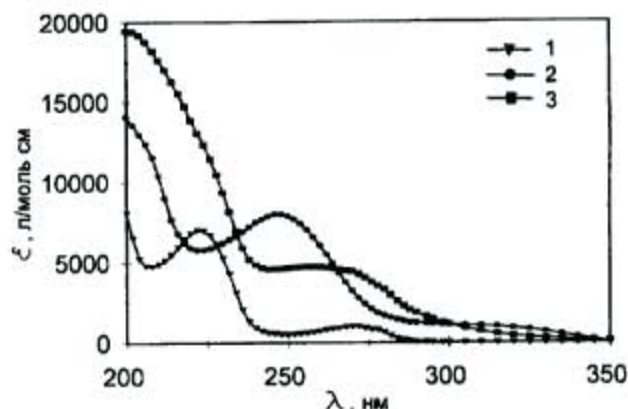


Рис. 1. УФ спектры п-АндК при $\text{pH}=4.61$ (1), 11.91 (2) и п-АндК в присутствии эквимольного количества CuCl_2 при $\text{pH}=6.67$ (3)

две светопоглощающие частицы: первая объединяет в себе все протонированные формы, имеющие бетаиновое строение (H_3L^+ , H_2L , HL ; кривая 1), вторая соответствует депротонированной форме (L^- ; кривая 2).

Спектр п-АндК в присутствии хлорида меди представлен в оптимальной области pH образования комплекса. Несоблюдение закона аддитивности в системе Cu^{2+} -п-АндК однозначно свидетельствует о происходящем комплексообразовании. Характер зависимости величины оптической плотности от pH растворов, содержащих эквимольную смесь хлорида меди и п-АндК (рис.2), показывает, что процесс комплексообразования сопровождается отщеплением протонов от молекулы лиганда, а область pH существования нормального комплекса 5–10.

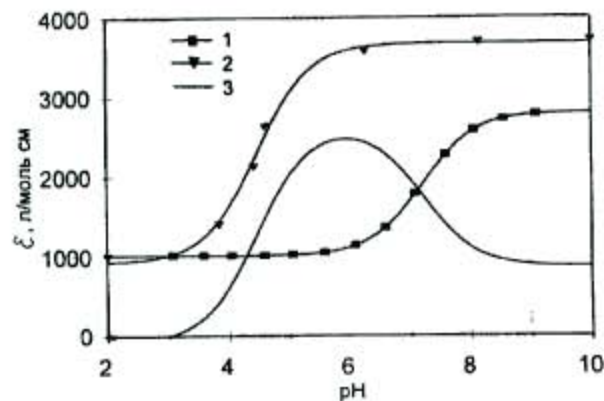


Рис. 2. Зависимость молярного коэффициента поглощения от pH при $\lambda=272$ нм для п-АндК в отсутствии (1) и присутствии эквимольного количества CuCl_2 (2) и $\Delta\varepsilon=\varepsilon_2-\varepsilon_1$ (3)

Изучение изомолярных серий растворов показало, что максимум отклонения от аддитивного значения оптической плотности находится при молярном соотношении компонентов, равном 1:1. Аналогичные результаты получены с использованием метода молярных отношений при переменной концентрации одного из компонентов.

Константа устойчивости образующегося комплекса рассчитана алгебраическим методом из данных рН-метрического титрования растворов, содержащих эквимолярные количества хлорида меди и п-АнДК, исходя из предположения, что в системе образуется единственное комплексное соединение состава CuL ($\lg K_{\text{CuL}} = 7.24 \pm 0.04$, $\mu = 0.1$ М КСl, $t = 20^\circ\text{C}$). Расчеты проводили на персональном компьютере по авторским программам.

Нами также были изучены УФ спектры п-АнДК в присутствии ионов никеля(II) и кобальта(II), наиболее близких к ионам меди(II) по комплексообразующей способности. Оказалось, что во всем исследуемом интервале рН=1-8 спектры в

присутствии ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в пределах погрешности метода совпадают со спектрами п-АнДК. Последнее свидетельствует об отсутствии координации атома азота этими катионами. Это подтвердилось данными рН-метрического титрования растворов п-АнДК в присутствии хлоридов никеля и кобальта при описанных выше условиях. Кривые титрования до начала гидролиза катионов в пределах погрешности измерения рН=0.05 повторяют кривые титрования п-АнДК. Это позволяет надеяться на высокую избирательность п-АнДК к ионам меди и определяет возможность использования этого соединения в аналитических целях.

Для более полной характеристики комплекса п-АнДК с ионами меди(II) он был выделен нами в кристаллическом состоянии. Методами элементного и химического анализа определен состав комплексоната $\text{CuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Изучены его ИК спектры в сравнении со спектрами п-АнДК. Характеристики полос поглощения и их соотношения даны в табл. 2.

Таблица 2

Волновые числа (ν , см^{-1}) некоторых максимумов полос поглощения ИК спектров п-АнДК и $\text{CuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	$\nu\text{OH} (\text{H}_2\text{O})$	$\nu\text{N}^+-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as,s}}\text{COO}^-$	$\delta\text{N}^+-\text{H}$	$\delta\text{O}-\text{H COOH}$	$\nu_{\text{as,s}}(\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3)$
H_2L	-	2700-2400	1715 с.	1620 ср. 1390 ср.	1355 сл.	1225 с.	1250 с. 1025 ср.
$\text{CuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3400 ср.ш. 3250 ср.ш.	-	-	1600-1560 с. 1380 ср.	-	-	1250 с. 1025 ср.

Анализ ИК спектра свободного лиганда показывает, что в кристаллическом состоянии п-АнДК существует в форме димера и имеет бетаиновое строение. На первое указывает относительно невысокое значение $\nu\text{C}=\text{O}$, характерное для димерных форм карбоновых кислот [11, 12]. Цвиттер-ионное строение лиганда подтверждается наличием полос колебаний связи N^+-H , а также полос, характеризующих ионизированную карбоксильную группу. «Аммонийная» полоса $\nu\text{N}^+-\text{H}$ имеет характерное положение для третичных аминов [11] и проявляется в виде группы слабых полос. Малоинтенсивная полоса $\delta\text{N}^+-\text{H}$ обнаружена нами ранее для водных растворов других N-арил-3-аминопропионовых кислот [13, 14] и может использоваться как дополнительный критерий идентификации бетаиновой структуры. Присутствие в спектрах наряду с полосами $\nu\text{C}=\text{O}$ и $\delta\text{O}-\text{H}$, характеризующими неионизированную карбоксильную группу, полос карбоксилатной группы $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ и $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ окончатель-

но свидетельствует в пользу цвиттер-ионной структуры.

ИК спектр $\text{CuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ существенно отличается от спектра свободного лиганда. Прежде всего, следует отметить отсутствие полос поглощения, соответствующих протонированной карбоксильной группе ($\nu\text{C}=\text{O}$ и δOH) и аммонийной группе ($\nu\text{N}^+-\text{H}$ и $\delta\text{N}^+-\text{H}$). Эти изменения являются следствием координации карбоксилатных и амино-групп катионом меди(II). Координационное насыщение центрального иона происходит за счет молекул воды, входящих в кристаллогидрат. В области валентных колебаний $\nu\text{O}-\text{H}$ воды в ИК спектре регистрируются полосы поглощения при 3400 и 3250 см^{-1} , что свидетельствует об энергетической неравноценности молекул воды, входящих в $\text{CuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вероятно, одни из них входят во внутреннюю координационную сферу комплекса, а другие являются внешнесферными. Для кристаллизационной воды характерны также полосы поглощения $\delta\text{O}-\text{H}$ при 1630-1600 см^{-1}

[15]. Однако, они перекрываются с полосой ν_{COO} , давая сложный мультиплет в области 1600–1560 cm^{-1} .

Полосы поглощения, относящиеся к эфирной группе ($\nu_{\text{As}} \text{Ag-O-CH}_3$), не изменяют своего положения при переходе от ИК спектра п-АндК к спектру комплексоната. Очевидно, метоксигруппа не участвует в координации и не проявляет мостиковой функции.

Нами также изучен ЭПР спектр монокристалла $\text{CuL}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Спектр состоял из одной широкой линии, так что сверхтонкая структура, обусловленная ядерными спинами изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu , не разрешалась. Из угловой зависимости положения этой линии определены компоненты эффективного g-тензора парамагнитного центра ($g_x=2.061$, $g_y=2.162$, $g_z=2.219$). Полученные значения являются типичными для $3d^9$ ионов. Существенные различия между всеми тремя компонентами g-тензора позволяет говорить о заметных искажениях локального окружения парамагнитного иона меди(II).

Искажение лигандом координационного полиэдра, согласно [16], является одним из важнейших требований к конструированию селективных

органических аналитических реагентов. Нами были проведены исследования о возможности применения п-АндК для спектрофотометрического определения ионов меди(II). Установлено, что комплекс п-АндК-Cu(II) лабильный, образуется быстро, интенсивность светопоглощения остается постоянной, по крайней мере, в течение двух часов. При оптимальных условиях (рН=5.5–6.5; аммиачно-ацетатный буферный раствор; $\tau=10$ мин) уравнение градуировочного графика имеет вид $A=(2315+75)C$ при $\lambda=272$ нм. Свободный член в уравнении градуировочного графика незначим. Предел обнаружения меди, рассчитанный по стандартной методике [17], составляет $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определению меди не мешают 1000-кратные молярные избытки ионов Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , щелочных металлов, SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- ; 500-кратные Co^{2+} , Mn^{2+} , 100-кратные Ca^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- ; 5-кратные Al^{3+} . Правильность разработанной методики подтверждена анализом стандартного образца сплава дуралюминия № 69-г методами градуировочного графика и добавок. Результаты анализа представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что погрешность анализа ниже при использовании метода добавок.

Таблица 3

Результаты определения меди в сплавах

Содержание меди, %	Метод	Найдено, %	n	S	S_r , %	$\Delta\omega$, % ($P=0.95$)
По паспорту С.О.	Дуралюминий					
3.36	Градуир. график	3.34	9	0.07	2.08	0.05
	Метод добавок	3.36	6	0.02	0.44	0.02
Введено с пробой	Никель					
3.65	Градуир. график	3.71	10	0.13	3.44	0.08
	Метод добавок	3.65	10	0.02	0.51	0.01

Для изучения возможности определения меди в сплавах на основе никеля в стандартный образец никеля № 172 на стадии растворения пробы нами была введена добавка меди. Результаты анализа (табл. 3) показывают, что, как и в предыдущем случае, погрешность ниже при использовании метода добавок, хотя разница между средним и действительным значением определяемой величины во всех случаях находится в пределах доверительного интервала. Полученные результаты свидетельствуют о возможном использовании данной методики для определения меди в сплавах на основе алюминия и никеля.

Работа выполнена при поддержке межвузовской научной программы «Университеты России - фундаментальные исследования» (номер проекта 449).

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
3. Подчайнова В.Н., Беднягина Н.П., Малкина Т.Г., Малкина Т.Г., Оглоблина Р.И., Шевелина И.И., Дубинина Л.Ф., Дементьева М.И., Кузнецова Т.А. Формазаны как аналитические реагенты // Ж. аналит. химии, 1977. Т. 37. вып. 4. С. 822-836.
4. Татаев О.А., Ахмедов С.А., Ахмедова Х.А. Селективный фотометрический метод определения меди // Ж. аналит. химии, 1969. Т. 24. вып. 6. С. 834-837.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
6. Пилипенко Л.А., Коломиец Л.Л., Гаврилова Э.Ф.

Имидазолилизохинолины - новые высокочувствительные и селективные реагенты на медь // Ж. аналит. химии. 1991. Т. 46. вып. 3. С. 513-519.

7. Мелкозеров В.П., Вшивков А.А., Неудачина Л.К. Синтез N-арил-3-аминопропионовых кислот и их кислотно-основные и комплексообразующие свойства // Симп. по орган. химии "Петербургские встречи": Тез. докл. (С.-Пб., 21-24 мая 1995 г.) С.-Пб., 1995. С. 67-68.

8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

9. Мелкозеров В.П., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Спектрофотометрическое и потенциометрическое изучение состояния N-арил-3-аминопропионовых кислот // Ж. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 1. С. 98-103.

10. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.

11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.

12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 216 с.

13. Скорик Ю.А., Мелкозеров В.П., Вшивков А.А., Неудачина Л.К. Кислотно-основные равновесия в водных растворах N,N,N',N'-тетра(2-карбоксиэтил)-п-фенилен-диамина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. вып. 1. С. 29-33.

14. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Механизм ионизации о-и п-N,N-ди(2-карбокси-этил)-аминофенолов // Ж. физ. химии. 1998. Т. 72, вып. 7. С. 1315-1317.

15. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.

16. Котов А.В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих их селективность взаимодействия ОР с катионами металлов // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43, вып. 5, С. 937-951.

17. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.

* * * * *

Вниманию читателей!

Редакция журнала «Аналитика и контроль» просит присылать для опубликования статьи посвященные методам анализа химического состава, новым аналитическим приборам, проблемам контроля в экологии, вопросам метрологии и сертификации. Кроме этого редакция заинтересована в любой информации, связанной с деятельностью лабораторий, передаче накопленного ими опыта, проводимым семинарам и конференциям, выпускаемой литературе по перечисленным выше вопросам. Мы также разместим рекламу и объявления.

Требования к оформлению статьи

Статья должна иметь:

-индекс УДК;

-краткий реферат (не более 1/3 машинописной страницы);

-данные об авторах (ФИО полностью, ученная степень, ученное звание, место работы, область научных интересов, количество опубликованных работ), по желанию авторов, ими может быть представлена любая дополнительная информация.

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-84.

Рисунки представляются в двух экземплярах распечатанными на лазерном принтере или нарисованными черной тушью. В случае наличия в статье фотоиллюстраций, должны быть представлены фотографии. Размер фотографии должен быть не менее 9x13 см.

Текст статьи представляется в печатном виде и на магнитном носителе (дискете) в любом текстовом формате. Рисунки и графики, по возможности, должны быть представлены быть в форматах tiff, psd или jpg.

Редакция оставляет за собой право возвращать статьи для доработки. Кроме того, редакция может опубликовывать свои комментарии по вопросам, затрагиваемым в статьях.