

НОВЫЙ СПОСОБ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ(II)

Тураев Х.Х., Назиров Ш.С.

Термезский государственный университет

shohjohonnazirov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование ионов меди(II) с 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой(H_2R). Идентификацию реагента проводили с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Найдены оптимальные условия образования комплексного соединения и установлены соотношения компонентов в комплексе. Комплексообразующей формой меди является Cu^{2+} . Соотношение компонентов в комплексе ($Cu:R$) составляет 1:2. На основании полученных данных разработаны спектрофотометрические методики определения ионов меди(II) в различных объектах.

Ключевые слова: медь, 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, программы GaussView 5.0, метод B3LYP/3-21G, элементный анализ, спектрофотометрические измерения.

Введение. Спектрофотометрические методы относятся к числу наиболее давно используемых для определения микроколичеств веществ. Эти методы широко применяются, многие из них оказались очень ценными. Необходимые приборы относительно недороги и даже самые простые спектрофотометры позволяют решать многие задачи, стоящие перед аналитиком. Выполняемые операции просты и не требуют особых навыков, для большинства элементов достаточно полно разработаны методики определения.

Спектрофотометрические методы также очень удобны для серийных анализов [4; с.8].

Медь относится к числу металлов, обладающих хромофорными свойствами. Среди многочисленных фотометрических методов её определения имеются и те, которые основаны на взаимодействии ионов Cu^{2+} с окрашенными реагентами, и те, в которых применяются бесцветные реагенты. Большинство методов обладают высокой селективностью по отношению к ионам меди. Ионы меди в аналитической химии определяют как с помощью неорганических реагентов, так и с органическими.

Для фотометрического определения меди(II) используются многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S [4; с.16-17]. Наиболее часто применяют диоксимы, оксиазосоединения, а также тиокарбоновые кислоты.

В данной статье приведены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования меди(II) с H_2R .

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Стандартные растворы соли меди(II) с титром $T_{\text{Cu}^{2+}}=1,000$ мг/мл готовили по точным навескам из минеральных солей металлов марки ч.д.а. и х.ч. Навеску солей меди растворяли дистиллированной водой и доводили до метки в мерной колбе на 100 мл. Растворы с меньшим содержанием меди(II) готовили последовательным разбавлением стандартного раствора. Растворы реагента готовили растворением 0,0500 г. реагента дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл.

Для приготовления буферных растворов с разными значениями pH использовали справочник по аналитической химии [2; с. 267-275].

Аппаратура. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на спектрофотометре OPTIZEN и концентрационном фотоколориметре КФК-3 и КФК-2. pH растворов контролировали с

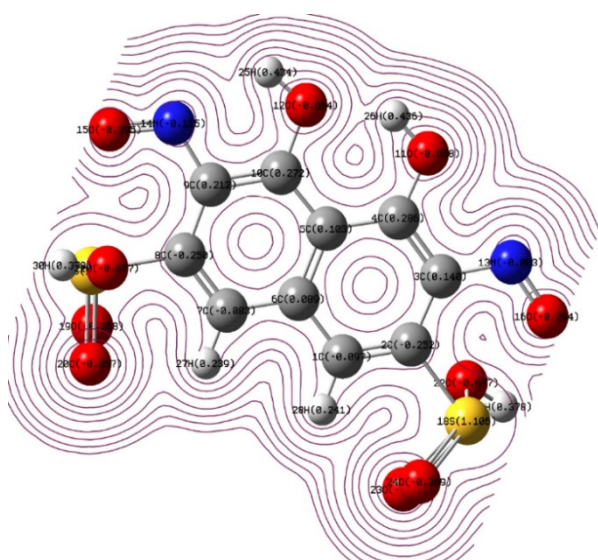
использованием иономера pH/ISE Meter точностью $\pm 0,05$ ед.рН. Идентификацию реагента проводили с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Nicolet iS5» (Thermo Fisher Scientific). Диапазон волновых чисел 4000 - 400 см⁻¹. Идентификацию реагента проводили с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии [5, с. 5-264; 6; с. 10-45].

Результаты и их обсуждение

При квантово-химическом определении пространственной структуры реагента входной файл создавался с помощью программы GaussView 5.0 в рамках программного комплекса Gaussian 09. Оптимизация геометрии проводилась в методе B3LYP/3-21G. На рис.1 представлены распределение зарядов в молекуле реагента [8-11].

Результаты квантово-химического расчёта эффективных зарядов показывают, что донорно-акцепторные связи металлов, повидимому, происходят с участием атома азота (14N; -0,115) нафталинного кольца и ионной связи с гидроксиллом (12O; -0,664) нафталинного кольца при замещении ионов водорода.

Таблица 1



№ атома	Заряд атома	№ атома	Заряд атома	№ атома	Заряд атома
1C	-0,097	13N	-0,003	25H	0,43
2C	-0,252	14N	-0,115	26H	4
3C	0,140	15O	-0,295	27H	0,43
4C	0,286	16O	-0,294	28H	6
5C	0,103	17S	1,106	29H	0,23
6C	0,089	18S	1,106	30H	9
7C	-0,083	19O	-0,368		0,24
8C	-0,250	20O	-0,357		10,3
9C	0,212	21O	-0,677		78
10C	0,272	22O	-0,677		0,37
11O	-0,558	23O	-0,363		9
12O	-0,664	24O	-0,369		

Рис. 1. Распределение зарядов в молекуле лиганда рассчитанные методом B3LYP/3-21G (Gaussian 09). Визуализация с помощью программы GaussView 5.0

Результаты элементного анализа: найдено, %: 30,98 C; 1,42 H; 6,28 N; 41,24 O; 16,04 S. Вычислено, %: 31,75 C; 1,59 H; 7,40 N; 42,33 O; 16,93 S.

Результаты ИК-спектроскопии: ИК-спектр (KBr) – 3404-3477 cm^{-1} ν (OH), 1645 cm^{-1} ν (C=C), $\nu^s_{\text{SO}_3} = 1180-1319 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{S=O}} = 638-667 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}} = 1361-1435$.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди (II) с H_2R наблюдается при 590 нм. H_2R максимально поглощает при 505 нм. Батохромный сдвиг составляет 85 нм. Контрастность реакций высока: исходный реагент почти бесцветен, а комплекс красно-фиолетового цвета.

Влияние концентрации реагента и времени выдерживания. Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование окрашенного комплекса. Выход комплекса максимален при объемах реагента 1,2 мл 0,05 %-ного H_2R . Комплекс максимально образуется при 16-20-кратном избытке реагента. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 120 минут. При комнатной температуре окраска развивается мгновенно. Комплекс MR_2 устойчив в водных растворах и не разлагается в течение двух суток.

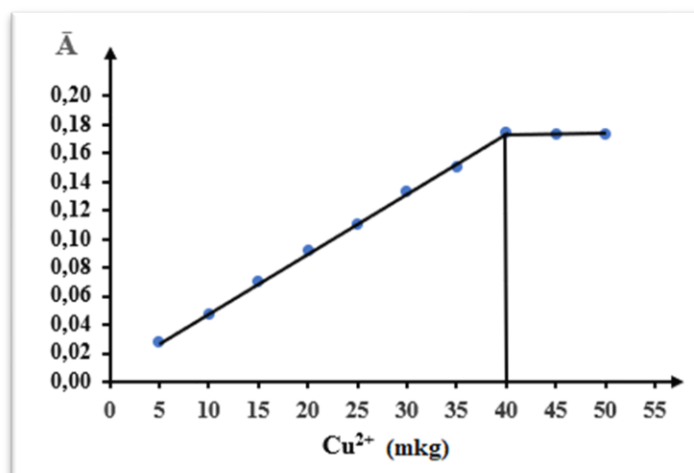


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса меди с H_2R от концентрации меди(II)

Подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера. Изучение подчинения растворов комплекса Cu(II) с H₂R закону Бугера-Ламберта-Бера проводили в найденных оптимальных условиях. Для этого приготовили растворы в мерных колбах на 25,0 мл; 5,0 мл универсального буферного раствора со значением pH=8,0; переменной концентрацией раствора Cu(II), по 1,2 мл реагента (0,05% ного) и объем доводили до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивали и измеряли их оптические плотности на OPTIZEN со светофильтром № 7 при $\ell=2,0$ см относительно раствора холостого опыта.

Полученные экспериментальные данные показали (Рис. 2.), что в интервале 5,0-40,0 мкг ионов меди(II) в 25,0 мл раствора наблюдается подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера, что даёт возможность количественно определять Cu(II) в этом интервале концентраций.

Состав комплекса и механизм комплексообразования. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди является Cu²⁺ [3,7]. Стехиометрию исследуемого комплекса установили методами изомолярной серии [1; с. 241] и прямой линии Асмуса [1; с. 251]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет Me:R=1:2.

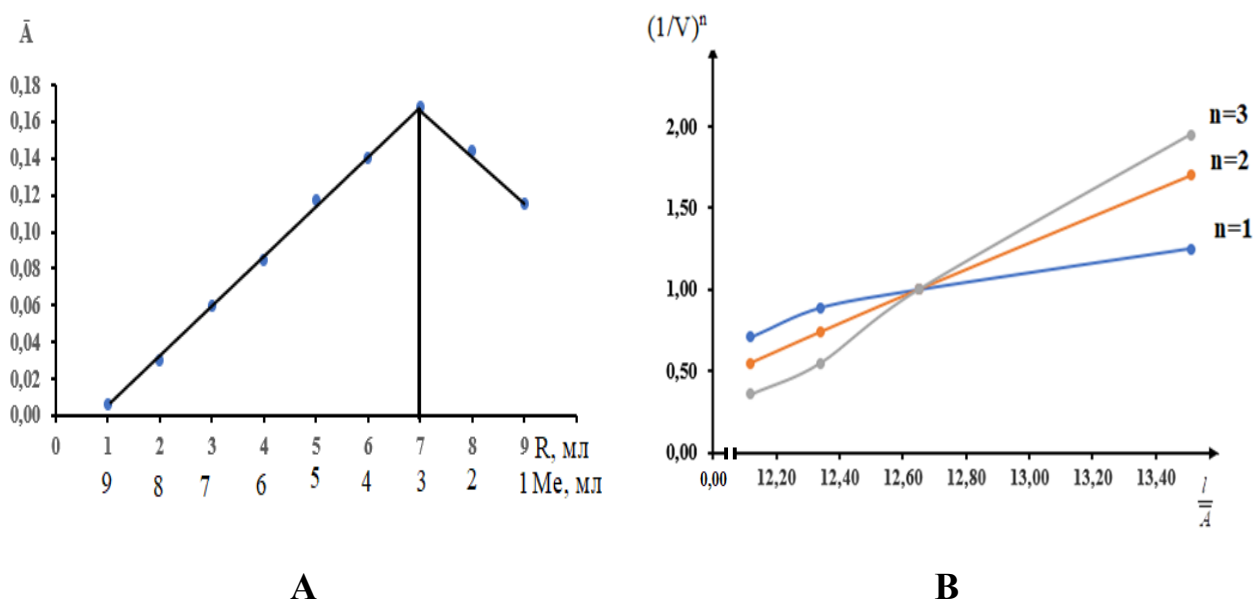


Рис. 3. Определение мольных соотношений в комплексе меди (II) с ДНДОКС-S,S-3,6 методами изомолярной серии (А) и прямой линии Асмуса (А).

На основе проведенного исследования можно заключить, что предлагаемый спектрофотометрический метод определения меди реагентом 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой является чувствительным и избирательным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин И.П., Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа // М.: Книга по Требованию, 5-ое изд. –2013.–432 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 1989. М.: Химия, 448 с.
3. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборат. знаний, 2007. 711 с.
4. Турабов Н.Т., Эшмурзаев Й.Ш., Тоджиев Ж.Н. Разработка фотометрических методов определения ионов меди(II), меди(II) и кадмия. (Монография). – Т. “Университет”, 2021. С. 184.
5. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию, -2013. -С. 264.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, –2012. – 54 с.
7. Дилмуродов У. К. Фотометрическое определение кобальта(II) 6-метил-(пиридил-2-азо)-орцином // Выпускная квалификационная работа под руководством доц. Турабова Н.Т. – Ташкет, 2011. 57 с.
8. Сербя П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу «Физика низкоразмерных структур» // Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. -2012. -С.100.
9. Барановский В.И. Квантово химические расчеты повышенной точности. Учебное пособие. -2015. -С.89.
10. <https://www.youtube.com/watch?v=XjbbRI8l4AQ>
11. <https://www.youtube.com/watch?v=7F2JMfOvjmw>
12. Тураев Х. Х., Назиров Ш. С. Изучение строения комплекса меди (ii) с дндокс-s, s-3, 6 с помощью ик-спектроскопии //GOLDEN BRAIN. – 2023. – Т. 1. – №. 31. – С. 142-146.