

УДК 543.4:54.412.2

ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛ-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

В.М. Иванов, Т.О. Самарина, В.Н. Фигуровская

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. Оптимальный интервал pH образования комплекса 6,5–7,9. Для количественного образования комплекса достаточно десятикратного избытка реагента. Определены аналитические и цветометрические характеристики комплекса в интервале концентраций меди $(1,26\text{--}6,39)\times 10^{-5}$ М. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен $(1,21 \pm 0,01)\times 10^4$ ($n = 5, P = 0,95$). Определены цветометрические функции и их молярные коэффициенты. Наиболее чувствительны функции $Z [(2,58 \pm 0,04)\times 10^5]$ и $G [(3,88 \pm 0,06)\times 10^5]$ ($n = 5, P = 0,95$).

Ключевые слова: *цветометрия, комплексообразование, медь(II), 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота.*

Моноксисмы как аналитические органические реагенты известны давно [1]. К ним относятся карбонилосисмы (карбонильная группа расположена в α -положении по отношению к оксимной), в частности нитрозо-нафтолы. Единой точки зрения об их строении нет, однако в большинстве работ показано, что нитрозо-нафтолы в водных растворах существуют в хиноноксимной форме. Оксимная и карбонильная группы этих реагентов участвуют в реакциях комплексообразования с различными металлами, а ионизированная оксимная группа может координировать ион металла либо по атому азота, либо по атому кислорода.

Сульфопроизводные нитрозо-нафтолов [1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-Р-соль, НРС), 1-нитрозо-2-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-Н-соль)] проявляют меньшую реакционную способность и устойчивость комплексных соединений с ионами металлов по сравнению с исходными нитрозо-нафтолами, так как введение электроотрицательных заместителей (сульфогрупп) способствует снижению электронной плотности на атомах кислорода и азота оксимной группы. В то же время введение сульфогрупп в молекулы нитрозо-нафтолов дает ряд преимуществ, например, хорошую растворимость в воде и устойчивость водных растворов реагента во времени [1–5].

Наиболее широкое применение эти реагенты нашли для фотометрического определения Со(II, III) [6–13]. Изучены комплексы НРС с рядом других металлов: Fe(II, III) [1, 5, 12, 14], Ni(II) [1, 12–16], Cu(II) [17–

20], Ru(III, IV) [11, 12, 21], Rh(III) [12], Pd(II) [1, 12], Os(II) [11, 12], Th(IV) [12]. Все перечисленные ионы металлов, за исключением тория, переходные. Торий(IV) взаимодействует преимущественно с кислородсодержащими веществами. Он также реагирует с нитрозо-нафтолом (скорее всего, с его нитрозофенольной формой). Остальные указанные ионы взаимодействуют как с кислород-, так и с азотсодержащими реагентами, поэтому более предпочтительно их комплексообразование с хиноноксимной группой. Литературные данные по комплексообразованию Cu(II) с НРС противоречивы (различный оптимальный интервал кислотности, не учитывается влияние состава буферных растворов). Отмечено также образование комплексов разного стехиометрического состава: 1:1 [17, 18], 1:2 [17], 1:3 и 2:3 [17–20]. Хотя эти работы проведены фотометрическим методом, аналитические характеристики комплекса Cu(II) с нитрозо-Р-солью различаются, а цветометрические характеристики отсутствуют вовсе.

Цель данной работы – выбор оптимальных условий комплексообразования меди(II) с НРС, определение цветометрических характеристик комплекса и оценка перспектив их использования в аналитической химии.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре «КФК-3-01» относительно дистил-

лированной воды ($l = 1,0$ см); спектры диффузного отражения и цветометрические характеристики – на фотоколориметре «Спектротон» (ОКБА «Химвавтоматика», Чирчик) ($l = 0,5$ см). Измеряли следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; L, S, T – светлоте, насыщенности и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны; G – показатель желтизны. Значение pH контролировали на универсальном иономере «ЭВ-74» (стеклянный электрод «ЭСЛ-43-07»).

Растворы. Исходный раствор меди(II) (20 мкг/мл) приготовлен разбавлением раствора ГСО 7764-2000 меди(II) (1,00 мг/мл), 0,005 М H_2SO_4 . Раствор нитрозо-Р-соли ($1,67 \times 10^{-3}$ М) приготовлен растворением 630,0 мг препарата «ч.д.а.» в воде и разбавлением водой до 1000 мл в мерной колбе. Кислотность создавали 0,5 М раствором CH_3COONa и 0,1 М NH_3 квалификации чистоты не ниже «х.ч.».

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили 1–5 мл с интервалом 1 мл раствора меди(II) (20 мкг/мл), 5 мл $1,67 \times 10^{-3}$ М раствора НРС, 10 мл 0,5 М раствора CH_3COONa и 0,1 М раствор NH_3 по каплям. После разбавления водой до метки и перемешивания контролировали pH, измеряли оптическую плотность и цветометрические характеристики.

Расчеты. Молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦФ) рассчитаны стандартными методами, уравнения градуировочных графиков обработаны методом наименьших квадратов с помощью программы *Microsoft Excel 2003*.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов комплекса меди(II) и реагента, полученные в оптимальных для комплексообразования условиях, приведены на рис. 1. В видимой области реагент имеет два максимума поглощения (380 и 430 нм), что можно объяснить таутомерным равновесием нитрозооксимной и хиноноксимной форм, затем поглощение уменьшается и при 490 нм практически равно нулю. Характеристики реагента подробно исследованы в работе [4]. Спектры поглощения комплексов также имеют два максимума поглощения – при 400 и 490 нм. Со временем спектры не изменяются. Так как при 400 нм спектры поглощения реагента и комплекса Cu(II) с НРС сильно

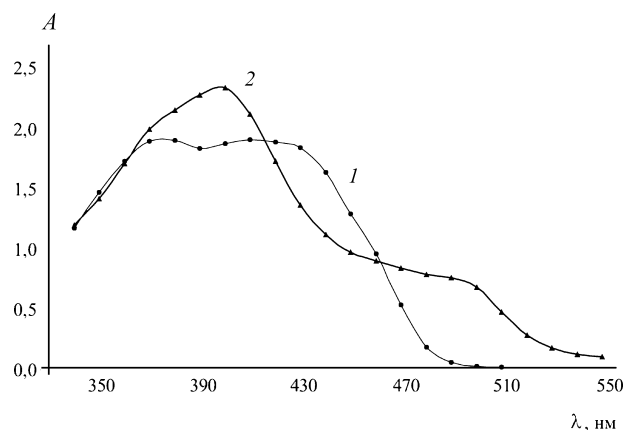


Рис. 1. Спектры поглощения растворов НРС (1) и комплекса Cu(II) с НРС (2) при pH 7,2; $C_{\text{НРС}} = 3,34 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{Cu(II)}} = 3,15 \times 10^{-5}$ М

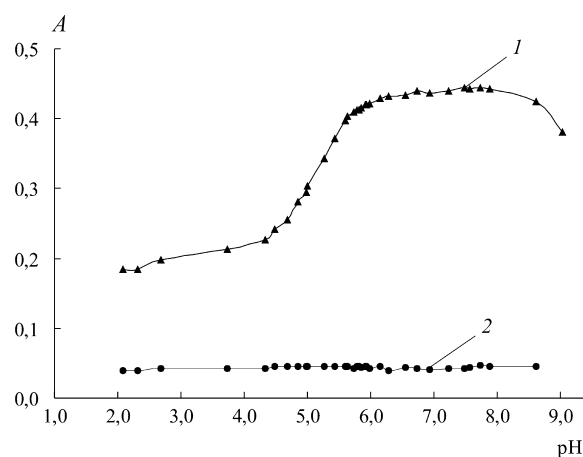


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора НРС (1) и комплекса Cu(II) с НРС (2) от pH; $C_{\text{НРС}} = 3,34 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{Cu(II)}} = 3,15 \times 10^{-5}$ М; $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм

перекрываются, то дальнейшее изучение системы Cu(II)–НРС проводили при 490 нм.

Влияние pH изучено на фоне ацетатного буферного раствора. Содержание Cu(II) было постоянным $3,15 \times 10^{-5}$ М, НРС – $3,34 \times 10^{-4}$ М (10-кратный избыток реагента), pH создавали введением 10 мл 0,5 М раствора CH_3COONa и 0,1 М раствора NH_3 по каплям, конечный объем 25 мл (рис. 2).

Стехиометрический состав образующихся комплексов установлен методом молярных отношений (метод «насыщения») [14]. При $pH < 3,5$ соотношение Me:R составляет 1:1, а при $pH > 4,5$ оно равно 1:2. Оптимальные интервалы pH образования комплексов 2,1–4,5 и 6,5–7,9 соответственно. Сравнение значений оптической плотности комплексов 1:1 и 1:2,

при определении меди(II) с НРС показало, что следует использовать комплекс стехиометрического состава 1:2, так как его предполагаемые оптические характеристики лучше.

Оптимальную концентрацию НРС выбирали при оптимальном значении рН образования комплекса (7,2). Для количественного образования комплекса при содержании 50 мкг меди достаточно 5 мл $1,67 \times 10^{-3}$ М раствора НРС (рис. 3).

Подчинение закону Бера определяли в диапазоне содержаний меди $(1,26-6,39) \times 10^{-5}$ М (20–100 мкг в 25 мл раствора) при определенных ранее оптимальных условиях образования комплекса и длине волны 490 нм. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$A = 12068 C + 0,05,$$

где C – концентрация Cu(II) в М;

$$A = 7615 C + 0,05,$$

где C – концентрация Cu(II) в мкг в 25 мл.

Молярный коэффициент поглощения равен $(1,21 \pm 0,01) \times 10^4$ ($n = 5$, $P = 0,95$). Это свидетельствует о средней чувствительности реагента. С целью ее повышения необходимо использовать другие методы измерения аналитического сигнала, например цветометрию [22].

Цветометрические характеристики для комплекса Cu(II) с НРС приведены в табл. 1. Все изученные цветометрические функции линейны в концентрационном интервале, указанном для фотометрического варианта.

Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали аналогично молярным коэффициентам поглощения. Они увеличиваются в следующей последовательности:

$$G > Z > B > Y > W > S, T > A > X > L.$$

Таблица 1

Цветометрические функции для комплекса меди(II) с НРС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Функция	Содержание Cu(II) , мкг в 25 мл раствора					
	0	20	40	60	80	100
R_{490}	0,851	0,705	0,586	0,485	0,385	0,321
X	77,45	70,46	69,31	67,94	66,32	64,86
Y	86,75	81,41	78,86	76,15	73,46	70,85
Z	57,77	32,13	28,90	25,64	22,08	19,24
L	94,63	92,31	91,17	89,92	88,66	87,41
A	-14,60	-19,00	-16,50	-14,00	-12,20	-10,00
B	33,16	57,14	59,68	62,40	66,08	69,07
S	36,27	60,22	61,93	63,98	67,20	69,80
T	113,9	108,40	105,50	102,70	100,50	98,32
W	63,33	39,28	37,44	35,23	31,84	29,07
G	43,68	68,93	73,65	78,50	83,68	88,37
$C_{\text{Cu(II)}}^*$	0	1,26	2,52	3,78	5,04	6,39

* По горизонтали приведена равновесная концентрация меди, $\text{M} \times 10^{-5}$.

Таблица 2

Уравнения градуировочных графиков и МКЦФ для комплекса меди(II) с НРС ($C_{Cu(II)} = (1,26-6,39) \times 10^{-5} M, n = 5, P = 0,95$)

Функция	Уравнение градуировочного графика	МКЦФ $\times 10^{-5}$	s_r
<i>X</i>	$-1,12 \times 10^5 C + 72,03$	1,10	0,05
<i>Y</i>	$-2,10 \times 10^5 C + 84,09$	2,10	0,03
<i>Z</i>	$-2,58 \times 10^5 C + 35,35$	2,58	0,04
<i>L</i>	$-0,97 \times 10^5 C + 93,57$	0,98	0,02
<i>A</i>	$1,17 \times 10^5 C - 21,02$	1,75	0,08
<i>B</i>	$2,40 \times 10^5 C + 52,82$	2,42	0,12
<i>S</i>	$1,94 \times 10^5 C + 57,31$	1,98	0,20
<i>T</i>	$-1,99 \times 10^5 C + 110,62$	1,97	0,12
<i>W</i>	$-2,06 \times 10^5 C + 42,36$	2,01	0,17
<i>G</i>	$3,88 \times 10^5 C + 63,98$	3,88	0,06

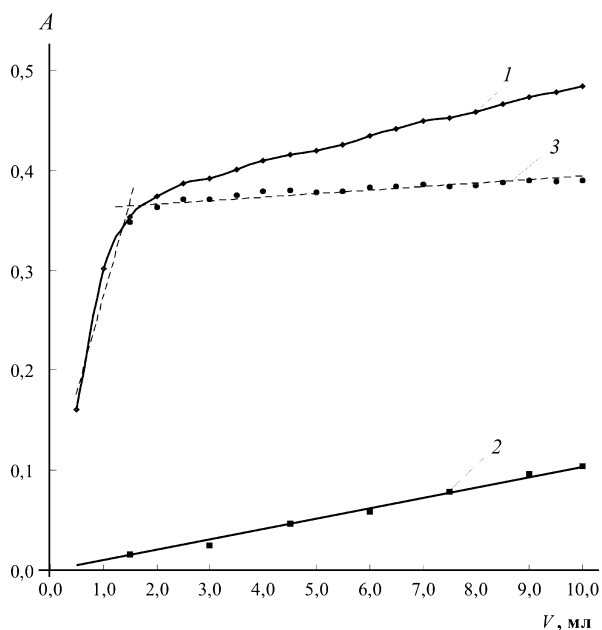


Рис. 3. Кривая насыщения комплекса Cu(II) с НРС по реагенту (1), поправка на поглощение реагента (2) и кривая насыщения комплекса Cu(II) с НРС по реагенту с учетом поправки (3), $C_{Cu(II)} = 3,15 \times 10^{-5} M, pH\ 7,2, \lambda_{max} = 490\ нм$

Уравнения градуировочных графиков и МКЦФ приведены в табл. 2. Наиболее чувствительными функциями являются *Z* $[(2,58 \pm 0,04) \times 10^5]$, *G* $[(3,88 \pm 0,06) \times 10^5]$ ($n = 5, P = 0,95$). Видно, что значения МКЦФ в 10–

20 раз выше по сравнению с молярными коэффициентами поглощения для фотометрического варианта. Таким образом, изучение комплекса Cu(II) с НРС цветометрическим методом показало преимущество

его перед спектрофотометрическим. Кроме того, используемый метод не требует монохроматизации светового потока, а прибор сразу выдает усредненное

значение изучаемых цветовых характеристик, что обуславливает надежность результатов и возможности применения цветометрии в аналитической практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пешикова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К.* Аналитические реагенты. Оксимы. М., 1977.
2. *Klooster Van H.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1921. **43**. P. 746.
3. *Барбалат Ю.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
4. *Иванов В.М., Мамедова А.М., Фигуровская В.Н., Ершова Н.И., Барбалат Ю.А., Чинь Тхи Туэт Май* // ЖАХ. 2006. **61**. С. 620.
5. *Иванов В.М., Чинь Тхи Туэт Май, Фигуровская В.Н., Мамедова А.М., Ершова Н.И.* // ЖАХ. 2006. **61**. С. 932.
6. *Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Ершова Н.И., Мамедова А.М., Чинь Тхи Туэт Май* // ЖАХ. 2007. **62**. С. 364.
7. *Labor G.C.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1968. **30**. P. 1925.
8. *Labor G.C.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1969. **31**. P. 1783.
9. *Vajue S.A., Taylor G.A., Labor G.C.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. **34**. P. 1353.
10. *Labor G.C., Taylor G.A.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. **35**. P. 4221.
11. *Хольцбехер З., Дивизи Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1979.
12. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975.
13. *Пешикова В.М., Громова М.И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
14. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1972.
15. *Толмачев В.Н., Коробка Л.А.* // ЖАХ. 1954. **9**. С. 134.
16. *Mahan A., Dey A.K.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. **35**. P. 3263.
17. *Sandal L.* // J. fur. pract. Chem. 1965. **29**. S. 76.
18. *Singh T., Mahan A., Dey A.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. **34**. P. 2551.
19. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия меди. М., 1990.
20. *Селянина В.Г., Барковский В.Ф.* // ЖАХ. 1973. **28**. С. 473.
21. *Ланская С.Ю., Башилов А.В., Золотов Ю.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 182.
22. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* // Успехи химии. 2001. **70**. С. 411.

Поступила в редакцию 20.10.09.

OPTICAL AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF COPPER(II) COMPLEX WITH 1-NITROSO-2-NAPHTHOL-3,6-DISULFONIC ACID

V.M. Ivanov, T.O. Samarina, V.N. Figurowskaya

(Division of Analytical Chemistry)

Optimal conditions of complexation copper(II) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid were found by spectrophotometric method. An optimum interval pH of formation of a complex 6,5 – 7,9. The ten-multiple surplus reagent suffices for quantitative formation of a complex. Chemical analytical and characteristic of a complex in an interval concentration of copper $(1,26 - 6,39) \times 10^{-5}$ M are determined. Molar coefficient of absorption of a complex is equal $(1,21 \pm 0,01) \times 10^4$ ($n = 5$, $P = 0,95$). The function and molar coefficient of chromaticity are determined. The most sensitive functions are $Z [(2,58 \pm 0,04) \times 10^5]$ and $G [(3,88 \pm 0,06) \times 10^5]$ ($n = 5$, $P = 0,95$).

Key words: *chromaticity, complexformation, copper(II), 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid.*

Сведения об авторах: *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru); *Самарина Татьяна Олеговна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ ((495) 939-22-77); *Фигуровская Валентина Николаевна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук ((495) 939-22-77).