

УДК 543.258:543.7

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) В ВИДЕ ИХ МЕРКАПТОХИНОЛИНАТОВ

О.В. Шлямина, Г.К. Будников, Л.А. Анисимова, Н.А. Морозова

Аннотация

Найдены условия кулонометрического определения меди (II) и никеля (II) в экстракте титрованием электрогенерированным бромом. В качестве комплексообразующего реагента предложен 8-меркаптохинолин, образующий с ионами меди и никеля комплексные соединения состава MeR_2 . Экстракцию проводили в хлороформе при pH 6. Для подтверждения механизма реакций сняты спектры поглощения 8-меркаптохинолина и его комплексных соединений с медью и никелем до и после взаимодействия с электрогенерированным бромом. Способ апробирован на искусственных смесях и образцах поверхностных и сточных вод. Нижняя граница определяемых концентраций при токе генерации $1 \cdot 10^{-3}$ А и времени 10 с составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М.

Введение

Известно, что среди наиболее опасных для здоровья человека загрязнителей окружающей среды неорганической природы выделяют тяжелые металлы, к которым относятся медь и никель.

К возможным источникам загрязнения биосферы соединениями меди и никеля относят, прежде всего, предприятия цветной металлургии (аэрозольные выбросы, промышленные стоки, загрязняющие поверхностные воды) и машиностроения (гальванические ванны меднения и никелирования). Поэтому защита окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль объектов окружающей среды.

Одним из биологически активных компонентов биосферы является никель, который способен вызывать сильные аллергические реакции. Никель относится к довольно распространенным элементам, его часто обнаруживают в изверженных породах, преимущественно в силикатах, сульфидах, арсенитах, антимонитах, он сопровождает железо в рудных месторождениях и метеоритах. Никель присутствует в природных водах различного состава.

Вредное воздействие тяжелых металлов, в том числе меди и никеля на организм человека приводит к необходимости поиска новых, более чувствительных, селективных, точных и эффективных в экономическом отношении способов их определения.

8-Меркаптохинолин (МХ, тиооксин) как аналитический реагент используется достаточно широко. Наличие в его структуре гетероциклического атома азота и сопряженного с хинолиновым ядром атома серы дает возможность образования центральным атомом дативных π -связей с атомом серы и π -элект-

ронной системой хинолинового ядра, а образование с металлами пятичленного цикла приводит к высокой устойчивости комплексных соединений МХ с ионами металлов [1].

Так, например, были исследованы разнолигандные комплексы цинка (2+) и меди (2+) с оксиэтилидентифосфонатом (ОЭДФ) и 8-меркаптохинолином, их индивидуальные свойства, а также применение их в электротитриметрическом анализе [2]. Было установлено, что при взаимодействии ОЭДФ Cu (II) и Zn (II) с 8-меркаптохинолином в кислых средах (рН 3) образуются внутрикомплексные соединения тиооксина, а в средах с рН 5–8 – разнолигандные комплексные соединения состава $[M^{2+}]:[H_2 L^2-]:[RSH] = 1:1:2$. На основании данных ИК – спектроскопии и рентгенофазного анализа предложен механизм деструкции $Na_2 [Cu (H_2L) (RS)_2(H_2O)_2]$. Новые разнолигандные комплексы рекомендованы в качестве аналитических форм для электротитриметрического анализа.

Хорошая экстрагируемость внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина и его производных органическими растворителями открывает широкие возможности как для группового, так и для селективного экстракционного концентрирования микроколичеств тяжелых металлов и выделения их макроколичеств.

В настоящей работе предлагается использовать МХ для экстракционно-кулонометрического определения меди (II) и никеля (II).

1. Экспериментальная часть

2.1. Приборы и реактивы. Электрогенерацию брома и кулонометрическое титрование проводили на потенциостате П-5827 М. В качестве рабочего электрода использовали гладкую платиновую пластинку площадью 432 мм². Вспомогательный электрод состоял из платиновой спирали. Катодная камера, в которую помещали вспомогательный электрод, была отделена от анолита полупроницаемой перегородкой. Кулонометрическое титрование проводили в гальваностатическом режиме ($i = 5$ мА). Конечную точку устанавливали амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами ($\Delta E = 300$ мВ).

Фотометрические измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с $l = 3$ см.

Спектрофотометрические исследования проводили на приборе UV/VS Spectrometer Lambda EZ 210 (Perkin Elmer).

Использовали полярограф ПУ-2 и ячейку с ртутным капаящим и хлорид-серебряным электродами. Фоном служил 0.1 М сульфатно-аммиачный буфер. Растворенный кислород удаляли аргоном.

Для атомно-абсорбционного анализа проб воды применяли прибор ААС 1N.

Реактивы имели квалификацию х.ч.: KBr, $(C_4H_9)_4NBr$, H_2SO_4 , ЭДТА, $NaClO_4$, $Ca(CH_3COO)_2$, $(CH_3COO)NH_4$ и $CuSO_4$. 8-меркаптохинолин очищали от примесей 8,8'-дихинолиндисульфида, образующегося при хранении исходного реагента, отмывая на нутч-филтре тремя – четырьмя небольшими порциями хлороформа, в котором он хорошо растворяется. Ацетонитрил перего-

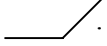
няли над P_2O_5 , а затем очищали активированным углем (5 г на 1 литр ацетонитрила). Для экстракции использовали хлороформ (ч.д.а.).

Буферные растворы с рН 7.09 (цитратный буфер) и с рН 9 (сульфатно-аммиачный буфер) готовили из фиксаналов.

Бром генерировали из 0.2 М KBr в 0.1 М растворе H_2SO_4 и из 0.01 М $(C_4H_9)_4NBr$ на фоне 0.05 М раствора $NaClO_4$ в ацетонитриле.

2.2. Методика кулонометрического титрования.

1. В ячейку объемом 50 мл вводили 20.0 мл фонового электролита, опускали электроды и включали генераторную цепь. По достижении определенной величины индикаторного тока в ячейку вносили аликвоту исследуемого раствора и одновременно включали секундомер. Конечную точку титрования фиксировали по достижении первоначального индикаторного тока. При этом отключали секундомер и генераторную цепь.

2. В ячейку объемом 50 мл вводили 20.0 мл фонового электролита и аликвоту исследуемого раствора, опускали электроды и включали генераторную цепь. Значения индикаторного тока фиксировали каждые 5 секунд. По полученным данным строили кривые титрования $I - t$, по которым определяли конечную точку титрования. Кривые кулонометрического титрования во всех случаях имели вид .

2. Результаты и их обсуждение

3.1. Определение 8-меркаптохинолина. Известно, что бром генерируется со 100% выходом по току в водных растворах KBr в присутствии H_2SO_4 . В неводных растворителях (ацетонитрил, ледяная уксусная кислота) в качестве фонового электролита используют смесь $(C_4H_9)_4NBr$ и $NaClO_4$ [3].

Были установлены стехиометрические коэффициенты реакции тиооксина с электрогенерированным бромом. Результаты кулонометрического титрования показали, что на взаимодействие с 1 молекул 8-меркаптохинолина расходуется 2 электрона, что соответствует 2 атомам брома.

8-Меркаптохинолин в реакциях окисления – восстановления окисляется, как правило, до 8,8'-дихинолилдисульфида. Однако не исключается и более глубокое окисление [1], что зависит от условий протекания реакции, главным образом от рН. Реальный окислительно-восстановительный потенциал пары 8,8'-дихинолилдисульфид / 8-меркаптохинолин в 1 н растворах кислот составляет +0.44 В относительно нормального водородного электрода [4]. Такие окислители, как $Fe(III)$, $V(V)$, $Cr_2O_7^{2-}$ и др., окисляют 8-меркаптохинолин до дисульфида. С увеличением кислотности раствора реальный потенциал соответствующей редокс-пары будет увеличиваться, и продукты окисления тиооксина могут быть другими.

Подтверждением этому могут служить спектры поглощения МХ, снятые до и после реакции с электрогенерированным бромом (рис. 1).

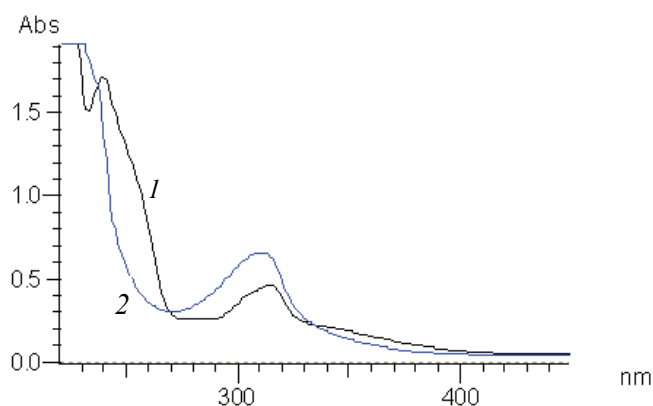
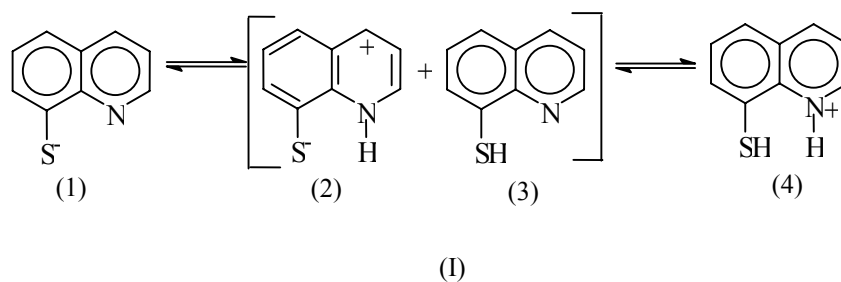


Рис. 1. Спектры поглощения МХ до (1) и после (2) реакции с электрогенерированным бромом

Как видно из рис. 1, в спектре поглощения 8-меркаптохинолина наблюдается два максимума при $\lambda = 240$ нм и при $\lambda = 315$ нм, что точно соответствует литературным данным [1] и отвечает протонированной форме МХ (4):



(1) – отрицательно заряженная ионизированная молекула МХ; (2) – цвиттер – ионная молекула МХ; (3) – тиольная форма реагента; (4) – положительно заряженный ион протонированной молекулы

После бромирования максимум при $\lambda = 240$ нм полностью исчезает. При этом несколько увеличивается максимум при $\lambda = 315$ нм. Поскольку 8,8'-дихинолилдисульфид в этой области не поглощает (раствор его бесцветен, следовательно, его полоса поглощения должна находиться в дальней УФ-области), можно предположить, что произошло окисление 8-меркаптохинолина.

Учитывая это, схему реакции с электрогенерированным бромом можно представить следующим образом:

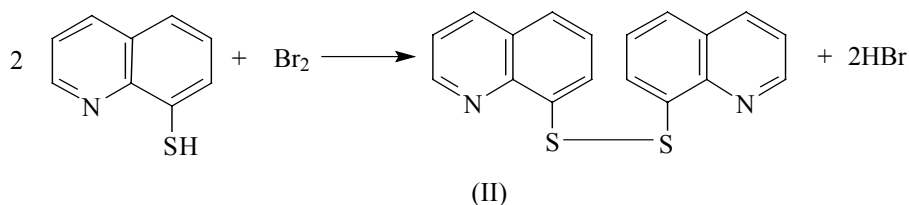


Табл. 1

Результаты кулонометрического титрования 8-меркаптохинолина ($n = 5$; $P = 0,95$)

Взято, мкг	Найдено, мкг	S_r
100	90 ± 10	0.7
150	140 ± 20	0.9
200	190 ± 10	0.6

Образовавшийся продукт этой стадии, возможно, будет далее реагировать с образованием дибромпроизводного. При этом также расходуется 2 атома брома. В итоге, 2 молекулы МХ взаимодействуют с 4 атомами брома, что соответствует экспериментальным данным. Не исключаются и другие альтернативные варианты.

Была оценена возможность определения самого тиооксина кулонометрическим титрованием электрогенерированным бромом. Результаты определения в чистых растворах по методу «взято – найдено» приведены в табл. 1.

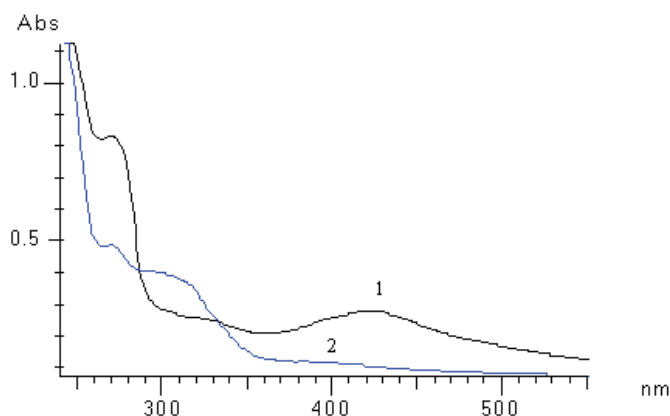


Рис. 2. Спектры поглощения комплекса Cu(II) с МХ до бромирования (1) и после бромирования (2)

3.2. Кулонометрическое титрование 8-меркаптохинолината Cu (II).

Тиооксиновая реакция на медь используется для фотометрического определения микроколичеств меди на различных промышленных и природных объектах. Однако в кулонометрии ее не применяли. Вместе с тем, кулонометрия как безэталонный метод может быть привлекательна в качестве альтернативного варианта определения как индивидуальных загрязнителей, так и оценки их общего содержания в природоохраненных объектах.

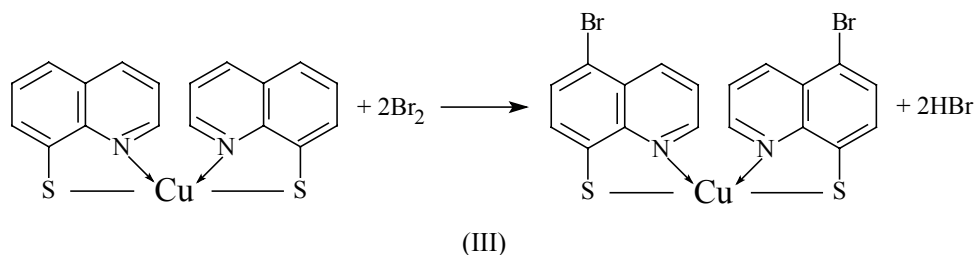
Ионы Cu (II) образуют с 8-меркаптохинолином комплекс состава 1:2. Окисления реагента до 8,8'-дихинолилдисульфида при этом не происходит [1]. Комплекс устойчив как в кислых, так и в щелочных растворах (pH 2–12.9), имеет интенсивную окраску, хорошо растворим в органических растворителях. Чаще всего для экстракции используют хлороформ.

Кулонометрическое титрование комплекса Cu(II) с МХ электрогенерированным бромом проходит с достаточной скоростью и хорошей воспроизводи-

мостью. По результатам титрования определено, что на одну молекулу комплекса расходуется 4 атома брома.

Были сняты спектры поглощения комплекса Cu(II) с МХ до и после реакции с электрогенерированным бромом (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что после бромирования в спектре первый максимум практически исчезает и образуется максимум при $\lambda = 325$ нм. По литературным данным этот максимум соответствует 5-Br-8МХ. Возможно, в данном случае протекает реакция бромирования. Схему реакции можно представить следующим образом:



Образовавшийся бромированный комплекс распадается, и спектр соответствует бромпроизводному 8-МХ. Доказательством этому служит то, что до начала титрования раствор окрашен в желтый цвет. В процессе титрования окраска исчезает.

Была проверена возможность определения ионов Cu(II) кулонометрическим титрованием методом «взято – найдено».

Методика определения меди (II). К 25 мл пробы, прибавляют 2 ммоль ЭДТА, 0.5 г $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 мл МХ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) и боратный буфер (рН 7). Комплекс меди (II) с МХ экстрагируют двумя последовательными порциями по 2.5 мл хлороформа. Из экстракта берут аликвоту 0.2–0.5 мл, помещают в кулонометрическую ячейку и титруют по приведенной выше методике. Найдено, что в присутствии ЭДТА эквивалентные количества Al(III), Co(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) не мешают.

Табл. 2

Кулонометрическое определение меди (II) в модельных растворах ($n = 5$; $P = 0.95$)

рН	Взято, мкг	Найдено, мкг	S_r
5	6.4	6.6 ± 0.1	0.02
5	14.0	15.7 ± 0.2	0.05
5	25.3	19.2 ± 0.2	0.03
6	25.3	23.9 ± 0.1	0.02
6	27.6	27.7 ± 0.5	0.01
9	25.3	24.6 ± 0.3	0.04
9	27.6	27.3 ± 0.5	0.02

Результаты кулонометрического определения меди (II) в модельных растворах приведены в табл. 2. Нижняя граница определяемых концентраций меди (II) составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М при токе генерации $1 \cdot 10^{-3}$ А и времени 10 с.

Табл. 3

Результаты определения меди (II) в различных водах Карабашского медносульфидного месторождения ($n = 5$; $P = 0.95$)

Источник	рН воды	Найдено Cu ($X \pm \delta$), мг/л			
		Кулонометрически	Фотометрически	Полярнографически	ААС
р. Сак-Елга	3.25	9.7 ± 0.2	9.12 ± 0.11	9 ± 2	< 5.0
р. Сак-Елга	2.50	15.6 ± 1	13.40 ± 0.09	15.0 ± 0.8	16 ± 2
Аргазинское водохранилище	5.92	2.07 ± 0.08	1.97 ± 0.15	2.0 ± 0.5	< 5.0

Методику применили для анализа природных вод в районе г. Карабаш Челябинской области, где находятся горно-обогатительный комбинат и рудники, на которых ведется добыча медной руды. Пробоподготовку проводили по известным методикам [5]. Полученные кулонометрическим методом данные сопоставимы с результатами, найденными с помощью фотометрии, полярографии и атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 3).

3.3. Кулонометрическое титрование 8-меркаптохинолината Ni(II). Соли никеля взаимодействуют в водных растворах с МХ с образованием малиново-красных осадков, экстрагирующихся инертными органическими растворителями, причем более эффективно полярными (хлороформ, бромформ и др.), чем неполярными (бензол, четыреххлористый углерод). В состав внутрикомплексных соединений никеля с МХ входят две молекулы лиганда.

Кулонометрическое титрование электрогенерированным бромом комплекса Ni(II) с тиооксином проходит с достаточной скоростью и хорошей воспроизводимостью. По результатам титрования было найдено, что на одну молекулу комплекса Ni(II) с МХ так же, как и на одну молекулу комплекса с Cu(II), расходуется 4 атома брома.

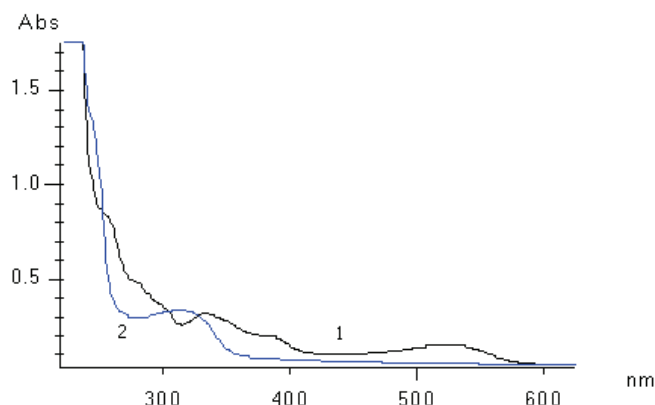


Рис. 3. Спектры поглощения комплекса Ni(II) с МХ до бромирования (1) и после бромирования (2)

Были сняты спектры поглощения комплекса Ni (II) с 8-меркаптохинолином до и после реакции с электрогенерированным бромом (рис. 3). Спектры поглощения комплексов никеля сложнее спектров поглощения комплексных соединений других металлов. Это свидетельствует о том, что природа химических связей в молекулах внутрикмоплексных соединений никеля отличается от таковых для внутрикмоплексных соединений других элементов [1].

Из рис. 3 видно, что после бромирования в спектре регистрируется один максимум при $\lambda = 320$ нм. Следовательно, можно предположить, что в данном случае реакция бромирования протекает по той же схеме, что и для комплекса Cu (II).

Было проведено определение ионов Ni(II) кулонометрическим титрованием в модельных растворах. Результаты приведены в табл. 4.

Табл. 4
Кулонометрическое определение никеля (II) в модельных растворах ($n = 5$; $P = 0.95$)

pH	Взято, мкг	Найдено, мкг	S_r
5	11.8	10.5±0.7	0.07
5	13.0	12.6±0.7	0.05
5	15.6	15.6±0.9	0.05
7	9.2	9.5±1.2	0.1
9.5	23.5	23±5	0.09
9.5	11.8	11±4	0.25

Методику применили для анализа сточных вод ОАО «Казанский оптико-механический завод» (КОМЗ). Пробоподготовку проводили по известным методикам [5]. Полученные методом кулонометрии данные сопоставлены с результатами, найденными с помощью фотометрии и полярографии (табл. 5).

Табл. 5
Результаты определения никеля (II) в сточных водах ОАО КОМЗа ($n = 5$; $P = 0.95$)

Образец воды	pH воды	Найдено Ni ($X \pm \delta$), мг/л		
		Кулонометрически	Фотометрически	Полярографически
На входе в очистные сооружения	8.15	0.39±0.04	0.31±0.04	0.29±0.05
Первичный отстойник	6.15	0.22±0.02	0.23±0.02	0.25±0.01
После аэротенка	7.90	0.13±0.01	0.15±0.03	0.11±0.01
На выходе из очистных сооружений (до хлорирования)	8.40	0.050±0.005	0.07±0.02	0.08±0.02

Результаты определений, полученные разными методами хорошо согласуются между собой.

Summary

O.V. Shlyamina, H.K. Budnikov, L.A. Anisimova, N.A. Morozova. Coulometric determination of Cu (II) and Ni (II) via their mercaptoquinolinates.

The conditions of coulometric Cu (II) and Ni (II) determination using titration 8-mercaptoquinoline (MQ) of with electrogenerated bromine were found. MQ forming the complex MR_2 with Cu (II) and Ni (II) was proposed as the reagent. Extraction was carried out into chloroform at pH 6. Absorbion spectra of MQ and its complexes with Cu and Ni before and after their interations with electrogenerated bromine were obtained to confirm the reactions mechanism. The approach was examened for artificial mixtures and the surface and waste water samples. The detechion limit is $5 \cdot 10^{-7}$ M at the current generation $1 \cdot 10^{-3}$ A 10 s.

Литература

1. *Банковский Ю.А.* Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. – Рига.: Изд-во Зинатне, 1978. – 492 с.
2. *Супрунович В.И., Шевченко Ю.И., Плаксиенко И.Л., Ярошенко М.В.* Новые разнолигандные комплексы цинка и меди с ОЭДФ и 8-меркаптохинолином. Их индивидуальные свойства и применение в электротитриметрическом анализе // *Вопр. химии и хим. Технолог.* – 2004. – № 1 – С. 46–51.
3. *Абдуллин И.Ф., Будников Г.К.* Кулонометрический анализ органических соединений // *Завод. Лаб.: Диагн. Матер.* – 1998. – Т. 64, № 1. – С. 1–11.
4. *Усатенко Ю.И., Супрунович В.И.* // *Докл. АН СССР.* – 1963. – Т. 153. – С. 622.
5. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 446 с.

Поступила в редакцию
21.05.05

Шлямина Оксана Викторовна – аспирант кафедры аналитическая химия Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *Shlyamina@mail.ru*

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*

Анисимова Людвиг Александровна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитическая химия Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Морозова Наталья Анатольевна – студентка 4-го курса Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.