

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 543.422.3 + 546.562 + 547.435.4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ(II) С МОНО-, ДИ-
И ТРИЭТАНОЛАМИНАМИ

С. В. ВАРТАНЯН, А. М. БЕЙБУТЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

Поступило 20 X 2008

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие меди(II) с моно-, ди- и триэтанолaminaми. Выяснено, что все три соединения взаимодействуют с медью в щелочной среде, образуя окрашенные комплексы. Установлены оптимальные условия взаимодействия, определен интервал концентраций меди(II), подчиняющиеся основному закону фотометрии, изучено влияние ионов некоторых сопутствующих элементов на определение меди(II) с использованием триэтанолamina. Определены состав и заряд образующегося комплексного соединения меди(II) с триэтанолamiном $[Cu(R_3)_4]^{+2}$. Поскольку соединение меди(II) с триэтанолamiном характеризуется наибольшим значением мольного коэффициента светопоглощения, данный реагент предложен для определения меди в объектах со сравнительно высоким содержанием меди. Методика спектрофотометрического определения меди(II) с использованием триэтанолamina проста, экспрессна, не требует использования сложной дорогостоящей аппаратуры, характеризуется достаточной правильностью и воспроизводимостью результатов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В литературе описан ряд органических соединений различных классов, которые используются в качестве реагентов для фотометрического определения меди(II) [1-11]. Некоторые из них характеризуются высокой чувствительностью, однако их синтез сложен, что делает их применение проблематичным [10-11], другие малоизбирательны [1-5] или взаимодействуют при некотором конкретном значении или в узком интервале значений pH, создание и поддержание которых затруднено [2, 8, 9].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия меди(II) с моно- (R_1), ди- (R_2) и триэтанолaminaми (R_3). Эти соединения являются легкодоступными, недорогими и не изучены в качестве реагентов для определения меди(II).

Экспериментальная часть

Химические реагенты и растворы, использованная аппаратура.

Раствор меди(II) готовили растворением точной навески перекристаллизованного пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Растворы реагентов готовили растворением точных навесок свежеперегнанных реагентов в дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, pH растворов определяли при помощи pH-метра-милливольтметра “pH-121”.

Качественными опытами было установлено, что при добавлении к раствору меди(II) растворов R_1 , R_2 и R_3 появляется соответственно фиолетовое, сине-фиолетовое и синее окрашивание. После чего были сняты спектры светопоглощения растворов меди(II), реагентов и образующихся соединений. Поскольку реагенты в видимой области не поглощают, а светопоглощение разбавленных растворов меди(II) незначительно, на рис. 1 представлены только спектры светопоглощения образующихся соединений.

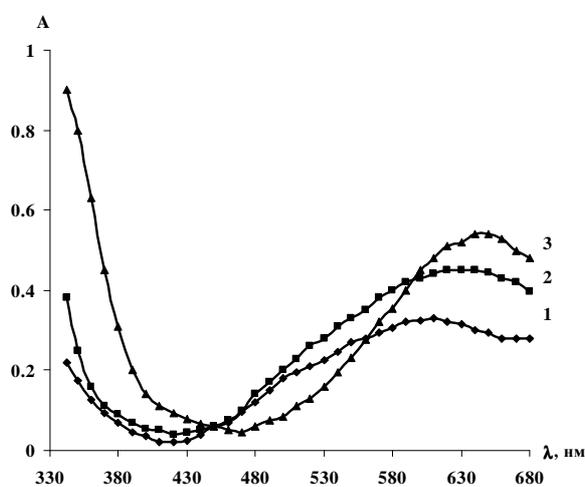


Рис. 1. Спектры светопоглощения образующихся соединений меди(II) с: *a* – реагентом R_1 ; *b* – реагентом R_2 ; *b* – реагентом R_3 .

Как видно из приведенного рисунка, максимумы светопоглощения наблюдаются при 600, 630 и 650 *нм*, соответственно. Поскольку реагенты в указанной области не поглощают, в качестве раствора сравнения («холостого раствора») может быть использована дистиллированная вода.

Для установления оптимальных условий взаимодействия были изучены основные факторы, влияющие на протекание подобных реакций. Оптимальные концентрации реагентов, обеспечивающие максимальные и постоянные значения ОП образующихся соединений, соответствуют двукратному избытку по сравнению с концентрацией меди(II) при использовании R_1 , четырехкратному избытку – при использовании R_2 , и восьмикратному – при использовании R_3 . Все три соединения образуются сразу после добавления растворов реагентов

к раствору меди(II). При этом значения ОП достигают максимума и остаются постоянными в течение 24 ч.

Все три реагента являются основаниями, поэтому предполагалось, что взаимодействие будет иметь место в слабощелочной среде. Выяснилось, что для образования соединений меди(II) с R₁ оптимальной является область pH 9.5-10.8; для R₂ – необходимо обеспечить концентрацию 0.2-1.0 моль/л NaOH; для R₃ – pH 6.6-12. Необходимые значения регулировали добавлением разбавленных растворов серной кислоты или гидроксида натрия.

Подчиняемость закону Бера наблюдается соответственно в интервале концентраций меди(II) 39-390 мкг/мл (R₁); 51-510 мкг/мл (R₂) и 13-260 мкг/мл (R₃). Молярные коэффициенты светопоглощения образующихся соединений равны соответственно 400 (R₁), 1000 (R₂) и 1200 (R₃) л·моль⁻¹·см⁻¹.

Молярное соотношение меди(II) и реагента в образующихся соединениях удалось определить только для R₃ методом изоляричных серий [12].

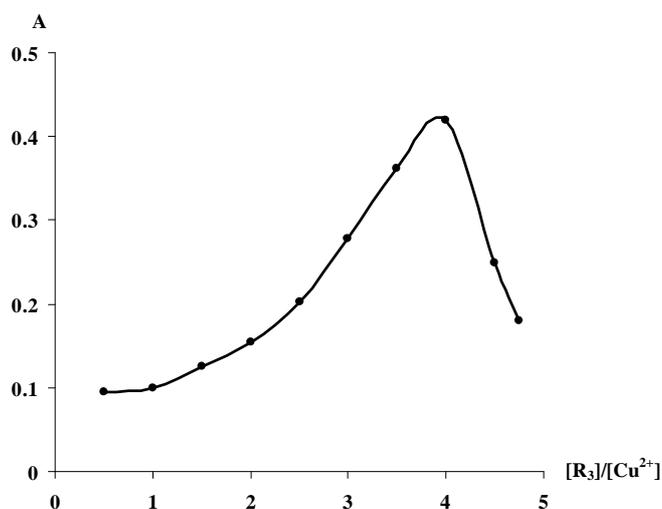
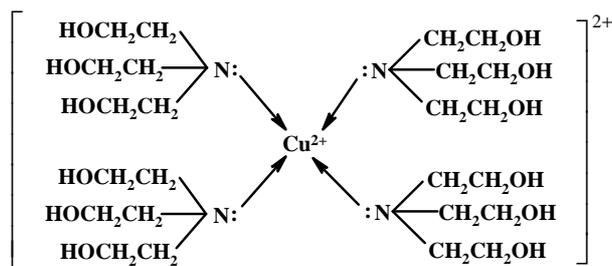


Рис. 2. Определение молярного отношения Cu(II):R₃: $C[Cu(II)] = C[R_3] = 1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $\lambda = 650$ нм, $l = 2$ см, $V_{\text{клет.}} = 25$ мл.

Четко выраженный максимум значений ОП наблюдается при молярном соотношении $[Cu(II)] : [R_3] = 1 : 4$, на основании чего можно заключить, что образуется комплексное соединение состава $Cu(R_3)_4$.

Методом электрофореза определен заряд образующегося комплекса. Электрофорез проводили с медными электродами при напряжении $E = 110$ В, в качестве боковой жидкости использовали раствор гидроксида натрия. При помощи капилляра вводили окрашенный раствор образовавшегося комплекса меди(II). Через некоторое время после включения прибора наблюдалось медленное перемещение окрашенного раствора по направлению к аноду, на основании чего можно заключить, что комплексные частицы имеют положительный заряд. Это может иметь место, если комплексообразование идет по донорно-акцепторному механизму, при этом донором является атом азота аминной группы:



При исследовании влияния ионов, сопутствующих меди, выяснилось, что во всех трех случаях мешают Co^{2+} и Fe^{3+} – образуются осадки соответствующих гидроксидов, не исчезающие при добавлении маскирующих агентов. Не мешает десятикратный избыток дихромат-ионов; пятикратный избыток ионов Ni^{2+} не мешает только при использовании R_3 ; при работе в более щелочной среде ($\text{pH} \approx 10$) не мешают Zn^{2+} и Al^{3+} ; при использовании R_3 не мешает также Cd^{2+} (если измерять ОП раствора через 30 мин после центрифугирования осадка гидроксида кадмия).

Поскольку соединение меди(II) с триэтаноламином характеризуется наибольшим значением мольного коэффициента светопоглощения, данный реагент был использован для определения меди в стандартном образце бронзы № 831 с паспортным содержанием меди 65.55%. Найдено (65.55(0.07)%).

Некоторые экспериментальные данные приведены в таблице для сравнения реагентов и соответствующих выводов.

Экспериментальные данные по взаимодействию меди(II) с этаноламинами

Реагент	Формула	λ_{\max} соедина-ния, <i>нм</i>	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$	Кислотность. Область рН	Электронная плотность на атоме азота	[Cu ²⁺]:[R]
R ₁	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	600	400	9.5-10.8	-0.033	–
R ₂	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	630	1000	0.2-1.0 <i>M NaOH</i>	-0.061	–
R ₃	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	650	1200	6.6-12.0	-0.065	1 : 4

Как видно из таблицы, при переходе от моноэтаноламина к триэтанолмину имеют место бато- и гиперхромный эффекты, т. е. углубление цвета и увеличение интенсивности окраски образующихся комплексных соединений.

По данным квантовохимического расчета молекул этаноламинов по методу РМ-3 из пакета программ “HyperChem”, электронная плотность на атоме азота (его основность) также увеличивается в указанном ряду, что приводит к образованию более прочного комплекса в случае триэтаноламина.

Методика спектрофотометрического определения меди(II) с использованием триэтаноламина проста, экспрессна, не требует использования сложной дорогостоящей аппаратуры, характеризуется достаточной правильностью и воспроизводимостью результатов.

Таким образом, триэтанолмин может быть рекомендован для использования в качестве реагента для фотометрического определения сравнительно высоких содержаний меди(II).

ՄՈՆՈ-, ՂԻ- ԵՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՊՂԻՆՁ(II)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Սպեկտրալուսաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պղինձ(II)-ի փոխազդեցությունը մոնո-, ղի- և տրիէթանոլամինների հետ: Պարզվել է, որ դրանք փոխազդում են պղինձ(II)-ի հետ թույլ հիմնային միջավայրում, առաջացնելով գունավոր կոմպլեքսային միացություններ: Հաստատվել են փոխազդեցության օպտիմալ պայմանները, Բերի օրենքին ենթարկվելու պղինձ(II)-ի կոնցենտրացիոն սահմանները, պղնձին ուղեկցող մի շարք տարրերի իոնների ազդեցությունը պղինձ(II)-ի որոշման վրա և այլն:

Պարզվել է, որ նշված ռեագենտներից լուսակլանման մոլային գործակցի առավել բարձր արժեքներով բնութագրվում է տրիէթանոլամինը, որն էլ առաջարկվել է որպես ռեագենտ պղնձի համեմատաբար մեծ պարունակությամբ օբյեկտներում նրա որոշման համար: Մշակված մեթոդիկան աչքի է ընկնում պարզությամբ, արագ է և ապահովում է բավարար ճշտություն և վերարտադրելիություն:

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF COPPER(II) WITH MONO-, DI- AND TRIETHANOLAMINES

S. V. VARDANYAN, H. M. BEYBUTYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1 Alek Manoukian St., 0049, Yerevan, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction of copper(II) with mono-, di- and triethanolamines has been investigated by means of spectrophotometric method. It has been revealed that the three compounds interact with copper(II) in alkaline medium forming colored complexes. The optimal conditions of the interaction have been estimated, the range of copper(II) concentrations subjected to the photometry main law has been determined, the influence of some attendant ions on the copper(II) determination by triethanolamine has been studied. The composition and the charge value of the forming complex compound of copper(II) with triethanolamine – $[\text{Cu}(\text{R}_3)_4]^{+2}$ have been determined. So far as the copper(II)-triethanolamine compound possesses the highest value of adsorption molar coefficient the given reagent has been suggested for copper determination in the objects with comparatively high copper content. The technique of spectrophotometric determination of copper(II) using triethanolamine is simple, does not require complicated expensive instrumentation, is characterized by sufficient accuracy and reproducibility of the results.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Альбиот Л.А., Сердюк Л.С., Заверич М.М. // ЖАХ, 1974, т.38, №3, с.590.
- [2] Lidasy L.M., Plock C.E. // Talanta, 1969, v.16, p.414.
- [3] Narkhede D.A., Reghuvanshi M.S. // Nat. Acad. Sci. Lett., 1989, v.12, №5, p.144. (РЖХим, 13Г160 1990).
- [4] Rodriguez E.A., Barrera A.B. // Ann. Quim. / Real Soc. Esp. Quim., 1990, v.86, №4, p.436. (РЖХим, 5Г211 1991).
- [5] Атанасова Д., Шишкова А.Н. // Зав. лаб., 1991, т.57, №8, с.17.
- [6] Tang Tunlog, Chen Xinha, Zhang Zhiyne // J. Hongkong Union Nature Sci., 1990, Ed.17, №2, p.184. (РЖХим, 8В66 1991).
- [7] Lhou Yan-Mei, Li Li-Qing // Chem. J. Chin. Univ., 1999, v.20, Suppl, p.353. (РЖХим, 19Г149 0009).
- [8] Lhang Jiaoqiang et al. // J. North-West Polytechn. Univ., 2002, v.20, №1, p.151. (РЖХим, 19Г181 0222).
- [9] Singh Ishwar, Yadar Sanjiv // Ind. J. Chem. A, 2000, v.39, №7, p.784. (РЖХим, 19Г119 0113).
- [10] Lin Cai-Ping, Liang Hua-Ding // Chin. J. Spectroscop. Lab., 2000, v.17, №5, p.564. (РЖХим, 19Г167 0107).
- [11] Chen Jing-Hong // Chin. J. Spectroscop. Lab., 2001, v.18, №3, p.339. (РЖХим, 19Г12 0201).
- [12] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1986, с.241.