

УДК 543.064:543.426:546.56

З.М. Топилова, И.И. Чеботарская, С.Б. Мешкова, В.П. Городнюк, А.В. Кирияк, Н.П. Ефрюшина
НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ *d*-МЕТАЛЛОВ
ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЕЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ

Исследована сенсбилизация ионами меди люминесценции тербия в разнометалльных комплексах с подандами, содержащими гидразидогруппы и разное число эфирных атомов кислорода. Установлено, что максимальная сенсбилизация наблюдается в разнометалльных комплексах с подандами, содержащими 2 и 3 атома кислорода. Соотношение компонентов Tb : Cu : Lig = 1:1:1. Другие *d*-металлы сенсбилизующего действия не оказывают. С использованием этих аналитических форм проведено определение меди в искусственных смесях с 1000-кратным избытком Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III). Правильность определения меди разработанным методом подтверждена анализом металлсодержащих стандартных образцов.

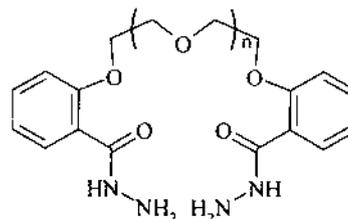
Несмотря на то, что медь не является токсичным элементом, присутствие ее в природных, сточных и других водах регламентировано на уровне ПДК, которая для питьевой воды и водоемов водозабора составляет 1 мг/л [1, 2]. Проводится контроль содержания меди также в продуктах питания и крови, так как она играет большую роль в биохимических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. Как в этих объектах, так и особенно в случае сточных вод производств приходится проводить определение Cu в присутствии различных количеств *d*-металлов, часто превышающих содержание Cu на один–два и более порядков величины. Наряду с физическими методами, обеспеченными дорогостоящим оборудованием, физико-химические и химические методы определения Cu широко используются в практике аналитических лабораторий.

Среди физико-химических методов люминесцентный выделяется высокой чувствительностью, а в ряде случаев и селективностью определения. Так, известно определение Cu (I) по собственной люминесценции в комплексах с пиридином и галогенид-ионами в водных растворах и экстрактах кислородсодержащих растворителей [3], косвенное определение ее по тушению люминесценции лигандов [4, 5]. Известно также, что ионы Cu (II) являются сильными тушителями люминесценции ионов лантанидов (Ln) в растворах комплексов с различными лигандами как органическими, так и неорганическими [6]. Тушащее действие Cu сохраняется и в разнометалльных комплексах с Ln. Однако при изучении комплексов Cu–Ln с

некоторыми подандами была обнаружена сенсбилизация люминесценции тербия ионами меди [7].

Цель данной работы — изучение условий комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексов Tb–Cu с подандами, содержащими разное число эфирных атомов кислорода и гидразиновые группировки для отдельно-совместной координации Tb и Cu, а также поиск новых аналитических форм для определения микроколичеств меди по сенсбилизированной ею люминесценции тербия.

В работе использованы поданды общей формулы:



где $n = 0$ — L1, 1 — L2, 2 — L3, 3 — L4.

Ацетонитрильные ($1 \cdot 10^{-2}$ М) растворы подандов L1–L4 готовили по точным навескам препаратов. Светопоглощение их максимально в области 260–320 нм. Исходный 0.1 М водный раствор TbCl₃ готовили растворением в HCl его оксида (99.99 %), водный 0.1 М раствор хлорида меди готовили из CuCl₂·2H₂O (ч.д.а.). Рабочие растворы получали разбавлением исходных.

Моно- и разнометалльные комплексы готовили смешиванием растворов хлоридов металлов с раствором реагента при оптимальном pH комплексообразования, который создавали добавлением

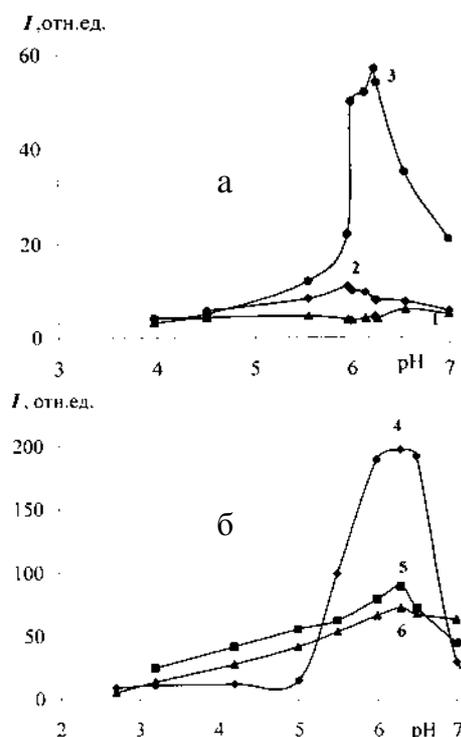


Рис. 1. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Tb (1) и Cu (2) с подандом L1, а также разнометалльных Tb–Cu комплексов с L1 (3), L2 (4), L3 (5) и L4 (6) в зависимости от pH раствора. $C_{\text{Tb,Cu,L}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\text{Tb-L}} = 545$, $\lambda_{\text{Cu-L}} = 440$ нм.

ем соответствующих ацетатно-аммиачных буферных растворов. Соотношение вода—ацетонитрил в исследуемых растворах составляет 9:1. Контроль pH проводили на pH-метре типа ОР-211 (Венгрия).

Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR, а спектров люминесценции — на дифракционном спектрометре СДЛ-1. Люминесценцию комплексов возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение светофильтром УФС-2. Рентгенофазовый анализ комплексов проводили на приборе типа ДРОН с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ с никелевым фильтром.

Изучение состава моно- (Tb) и разнометалльного (Tb–Cu) комплексов, влияния pH растворов проводили регистрацией в области 530—570 нм люминесценции наиболее интенсивной линии тербия с максимумом при 545 нм (сверхчувствительный переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Полный спектр люминесценции Tb регистрировали в области 400—700 нм. В этой же области спектра проводили регистрацию люминесценции и монометалльного комплекса меди.

Из приведенных на рис. 1, а зависимостей интенсивности люминесценции (I) от pH растворов комплексов следует, что оптимальными для наблюдения люминесценции Tb (1) и Cu (2) в их монометалльных комплексах с L1 являются pH 6.5 и 6.0 соответственно. При этом сенсбилизирующее действие ионов меди на люминесценцию Tb в разнометалльном комплексе (3) с этим лигандом наблюдается в узком интервале pH 5.7—6.5. В этом же интервале pH, совпадающим с $\text{pH}_{\text{опт}}$ комплексообразования Cu, наблюдается максимум сенсбилизации люминесценции Tb ионами меди в разнометалльных комплексах с остальными подандами (рис. 1, б).

Максимальная интенсивность свечения достигается спустя 30 мин после сливания компонентов и остается неизменной в течение 24 ч. Люминесцентным методом найдено, что в монометалльных комплексах тербия и меди с изучаемыми подандами соотношение компонентов равно 1:1. Наличие совместного Tb–Cu комплексообразования с ними и стехиометрию компонентов в соединении исследовали путем прибавления переменных количеств раствора CuCl_2 к раствору комплекса тербия с подандом. Интенсивность люминесценции после установления равновесия регистрировали по линии тербия с $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм. Как видно из рис. 2, соотношение компонентов в образующемся, например с L2, разнометалльном комплексе Tb : Cu : L2 = 1:1:1.

Совпадение времени образования разнометалльного комплекса как при одновременном смешивании всех компонентов, так и при смешивании эквимольных количеств монометалльных комплексов свидетельствует об образовании разнометалльных комплексов Tb–Cu–поданд независимо

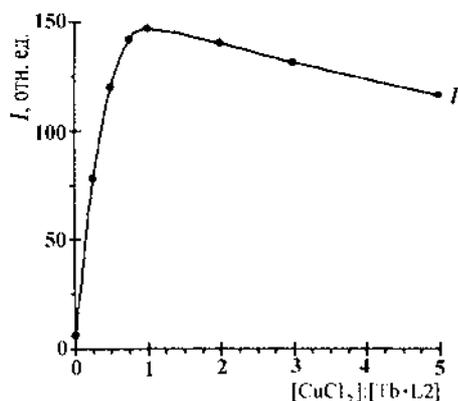
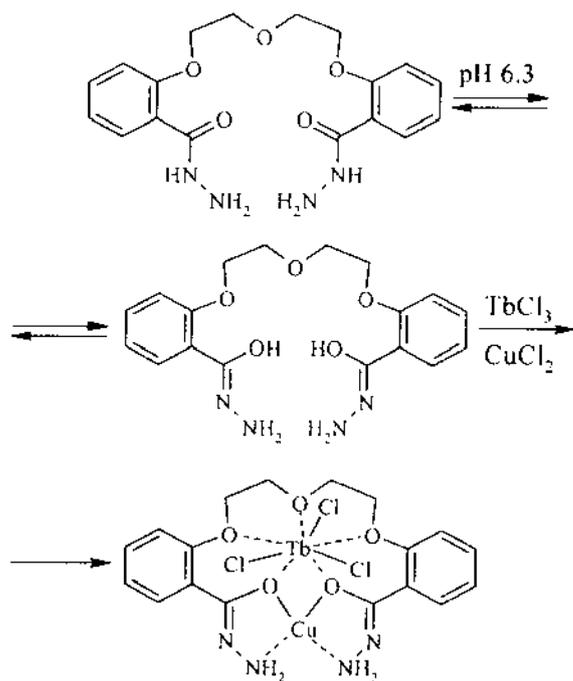


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции тербия от соотношения [Tb]:[Cu] в комплексе с L2 (pH 6.2). $C_{\text{Tb,L}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

от способа его получения. Избыток реагента до 5-кратного не тушит люминесценцию ни моно-, ни разнометалльного комплексов.

Предполагаемая схема образования разнометалльных комплексов Tb–Cu–поданд может быть представлена на примере с L2 следующим образом:



На рис. 3 приведены спектры люминесценции монометалльных комплексов Tb (1,4,7) и Cu (2,5,8), а также разнометалльных комплексов Tb–Cu (3,6,9) с подандами L1 (а), L2 (б), L3 (в). Концентрации всех компонентов и условия регистрации спектров идентичны. Из их рассмотрения можно сделать следующие выводы:

- интенсивность люминесценции монометалльных комплексов Tb со всеми подандами очень низкая;

- люминесценция комплексов Cu характеризуется молекулярными полосами практически одинаковой интенсивности с максимумом при 440 нм;

- в спектрах разнометалльных комплексов за счет сенсibilизации ионами меди наблюдаются интенсивные линии Tb, соответствующие переходам с уровня 5D_4 на подуровни 7F_j ($j=6, 5, 4, 3$) основного уровня. Из них наибольшей интенсивностью характеризуются линии, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{\text{макс}}=490$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{\text{макс}}=545$ нм);

- интенсивность СЧП-линий Tb и, главным образом, аналитической с максимумом при 545 нм, изменяется в ряду подандов L1–L3: наибольшая — в случае комплексов с L1 и L2 и заметно ниже — для комплекса с L3.

Резкое возрастание интенсивности всех линий, соответствующих *ff*-люминесценции Tb (III) в результате сенсibilизации ее ионами меди

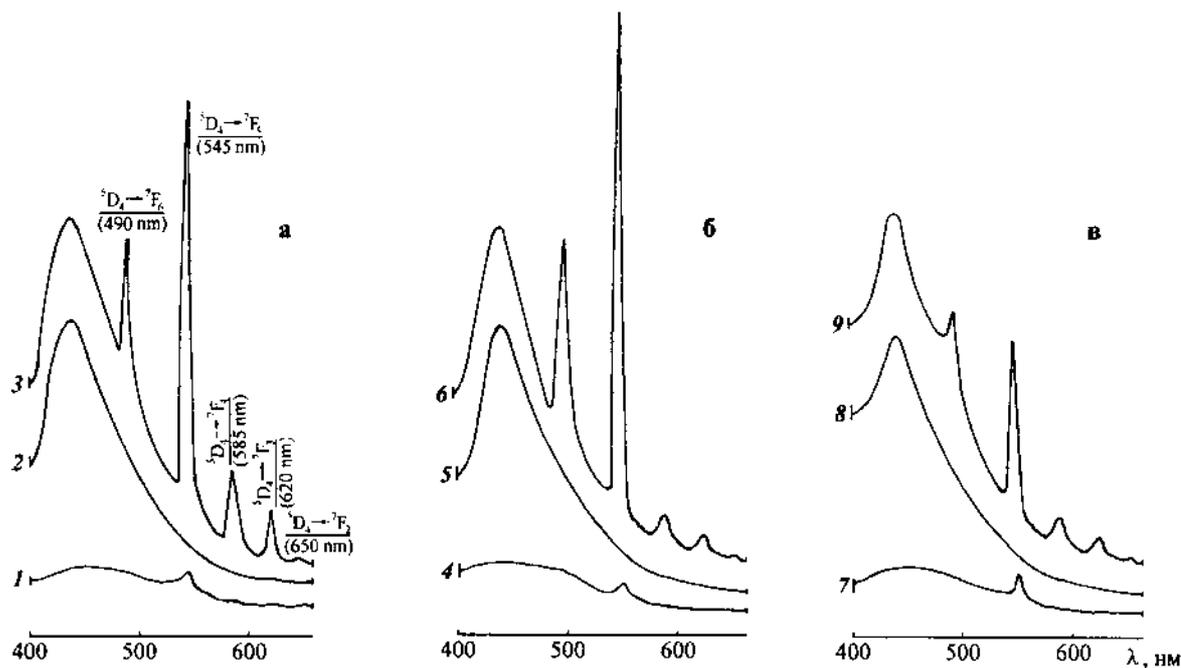


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов монометалльных комплексов Tb (1,4,7), Cu (2,5,8) и Tb–Cu (3,6,9) с подандами L1 (1–3), L2 (4–6) L3 (7–9). $C_{\text{Tb,Cu,L1,L2,L3}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, pH 6.2.

Т а б л и ц а 1

Интенсивность люминесценции ($I_{1,2}$, отн.ед.) растворов комплексов тербия (Tb·L) в отсутствие (I_1) и в присутствии (I_2) ионов меди (Tb·Cu·L) и ее относительное изменение (I_2/I_1)

Комплекс	I , отн.ед. при λ , нм							
	490		545		585		620	
	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1	$I_{1,2}$	I_2/I_1
Tb·L1	1.5	12	3	25	—	—	—	—
Tb·Cu·L1	18		75	25	1	—	2	—
Tb·L2	1.5	19	4	29	1	8	3	9
Tb·Cu·L2	28		116	29	8		12	
Tb·L3	2	6.0	6	7.5	—	—	—	—
Tb·Cu·L3	12		45	7.5	7	—	5	—
Tb·L4	3	2.7	6	5.0	—	—	—	—
Tb·Cu·L4	8		30	5.0	8	—	5	—

(табл. 1), может быть результатом не меж-, а скорее внутримолекулярного их взаимодействия, что является косвенным подтверждением образования разнометалльного комплекса, в котором тербий находится в окружении атомов кислорода, а медь координируется атомами азота гидразиновых фрагментов. Образование моно- и разнометалльных комплексов Tb и Cu со всеми поддандомами подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

1000-кратные количества ионов Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) в условиях получения разнометалльного комплекса Tb–Cu сенсibiliзирующего действия на люминесценцию Tb не оказывают и не мешают определению меди.

Исследование влияния органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, диоксан, ДМФА и ДМСО) на интенсивность свечения тербия в разнометалльных комплексах показало, что все они, за исключением ацетона, в интервале концентраций от 5 до 70 % об. усиливают люминесценцию от нескольких раз до порядка величины и более (ДМСО). При этом для большинства растворителей оптимальным является содержание их 30–40 % об., при котором наблюдается максимальное значение I , обусловленное вытеснением из внутренней координационной сферы комплекса молекул воды, тушащих

люминесценцию ионов лантанидов.

Изучена возможность определения микроколичеств меди по сенсibiliзированной ею люминесценции Tb в разнометалльном комплексе с поддандом L2. В качестве объектов использованы искусственные смеси, в которых медь определяли способом "введено–найдено" (табл. 2). При этом реагентом служил комплекс Tb·L2. Градуировочный график прямолинеен в участке концентраций меди 0.01–0.5 мкг/мл.

В каждую из трех пробирок помещали по 1 мл искусственной смеси металлов (100–150 мкг). Затем в первую пробирку вносили 0.2 мл раствора соли меди (1 мкг/мл Cu) — "введено", а в две другие — 0.4 мл этого же раствора ("введено" + I добавка) и 0.6 мл ("введено" + II добавка) соответственно. После этого во все три пробирки прибавляли по 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора (рН 6.2), по 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора комплекса Tb·L2, по 4 мл ДМСО, бидистиллят из расчета общего объема раствора 10 мл. Содержимое пробирок перемешивали, контролируя по рН-метру значения рН 6.2–6.3. Через 30 мин растворы поочередно переносили в кварцевую кювету и регистрировали интенсивность люминесценции тербия в участке спектра 530–570 нм. Введенное содержание меди рассчитывали по формуле для метода добавок [6].

Правильность результатов при определении меди подтверждена анализом металлсодержащих стандартных образцов (МСО). Для определения содержания меди в МСО в качестве лиганда использовали комплексы Tb как с L1, так и L2, в которых наблюдается интенсивная сенсibiliзация люминесценции тербия ионами меди.

Определение меди в МСО проводили следующим образом. В три пробирки помещали по 1.0 мл пробы, затем в одну из них вносили количество соли меди, приблизительно равное ее содержанию в пробе (I добавка), а в другую — в два раза больше (II добавка). После этого во все три

Т а б л и ц а 2

Результаты определения 0.2 мкг меди в 10 мл модельного раствора (содержание каждого элемента — 20 мкг, $n=5$, $P=0.95$)

Модельный раствор	Найдено Cu, мкг	s_r
Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II)	0.20 ± 0.01	0.06
Ni (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III), Pb (II)	0.22 ± 0.01	0.04
Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II)	0.21 ± 0.02	0.07

Т а б л и ц а 3

Результаты определения меди в металлсодержащих стандартных образцах (МСО) ($n=5$, $P=0.95$)

Образец (Me, мг/мл; фон – 1 М HNO ₃)	Найдено Cu с лигандом			
	[Tb-L1]		[Tb-L2]	
	Cu, мг/мл	s_r , %	Cu, мг/мл	s_r , %
МСО 0242:2001 (PM ПК-1) Al – 1.00; Cd – 0.100; Cu – 1.00; Na – 0.100	1.012 ± 0.048	4.71	1.018 ± 0.053	5.28
МСО 0244:2001 (PM-24) Fe (II) – 1.00; Co – 1.00; Cu – 1.00; Ni – 1.00	0.998 ± 0.035	3.46	1.008 ± 0.028	2.81
МСО 0248:2001 (PM-28) Cd – 0.100; Fe – 1.00; Cu – 1.00; Pb – 2.00; Zn – 0.100	1.000 ± 0.047	4.71	1.008 ± 0.043	4.25

пробирки прибавляли по 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора (рН 6.2), по 1 мл раствора комплекса Tb с L1 (или L2) ($1 \cdot 10^{-3}$ М) и бидистиллят из расчета общего объема раствора 10 мл. Далее устанавливали содержание меди в этих образцах, как описано выше. Результаты определения приведены в табл. 3.

Найденные содержания меди при использовании в качестве лиганда каждого из двух комплексов тербия — Tb-L1 и Tb-L2 — хорошо согласуются с указанными в аттестате. Относительная погрешность определения находится в пределах 2.8—5.3 %. Нижняя граница определяемых концентраций меди разработанным методом — 0.01 мкг/мл.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сенсibiлізацію йонами купруму люмінесценції тербію у різнометальних комплексах з подандами, які містять гідразидогрупи та різне число етерних атомів кисню. Встановлено, що максимальна сенсibiлізація спостерігається у різнометальних комплексах з подандами, що містять 2 та 3 атоми кисню. Співвідношення компонентів Tb : Cu : Lig становить 1:1:1. Інші d-метали сенсibiлізуючої дії не проявляють. З використанням цих аналітичних форм проведено визначення купруму у штучних сумішах із 1000-кратним надлишком Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III). Правильність визначення купруму розробленим методом підтверджено аналізом металовмісних стандартних зразків.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

SUMMARY. The sensitization by copper ions of terbium luminescence in mixed-metal complexes with podands containing hydrazido-groups and different number of oxygen ether-atoms was investigated. It was established, that maximal sensitization is observed in mixed-metal complexes with podands containing 2 and 3 oxygen atoms. The ratio of components is Tb : Cu : Lig = 1:1:1. Other d-metals do not demonstrate sensitized action. With using these analytical forms the copper determination in artificial mixtures with 1000-fold amounts of Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III) was carry out. The accuracy of determining copper by this method was verified by the analysis of metalcontaining standard samples.

1. Нові державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарського питного водопостачання". -МОЗ, 1996.
2. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -Л.: Химия, 1985.
3. Головина А.П., Иванова И.М. // Журн. аналит. химии. -1985. -**40**, № 6. -С. 1010—1015.
4. Cui Wancang, Liang Lanfang, Shi Huiming // Фэнъси хуасюэ = Anal. Chem. -1989. -**17**, № 8. -P. 746—751.
5. Kim Hye-Seon, Choi Hee-Seon // Talanta. -2001. -**55**, № 1. -P. 163—167.
6. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
7. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Городнюк В.П. и др. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 10. -С. 1049—1053.

Поступила 19.12.2005