

Методика позволяет определять золото и палладий в горных породах с нижним пределом обнаружения  $10^{-6}$  % (0.01 г/т) и растворах, содержащих  $10^3$ — $10^4$ -кратные избытки цветных металлов и железа с нижним пределом обнаружения 0.1 мкг/см<sup>3</sup>.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено порівняння сорбції хлоридних комплексів Au (III), Pt (IV) та Pd (II), а також  $K[Au(CN)_2]$  з водних розчинів полівінілпіридиноним і полістирольними макропористими сорбентами з різними функціональними групами. Встановлено оптимальні умови сорбції і десорбції благородних металів. Розроблено метод сорбційно-атомно-емісійного визначення Au (III) та Pd (II) в розчинах, що містять  $10^3$ — $10^4$ -кратні надлишки кольорових та важких металів.

**SUMMARY.** Au (III), Pt (IV) and Pd (II) chloric complexes as well as  $K[Au(CN)_2]$  comparison sorption from aqueous solutions on polyvinylpyridine and polystyrene macroporous sorbents with different functional groups has been carried out. Optimal conditions of noble metal's sorption and desorption have been established. Sorption-atomic-desorption method of Au (III) and Pd (II) determination

in solutions, containing  $10^3$ — $10^4$ -fold surpluses of colored and heavy metals, was developed.

1. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984.
2. Саладзе К.М., Копылова-Валова Д.В. Комплексообразующие иониты ("комплекситы"). -М.: Химия, 1980.
3. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. -М.: Химия, 1981.
4. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С. и др. // Журн. аналит. химии. -1995. -**50**, № 7. -С. 795—798.
5. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Комозин П.Н. и др. // Там же. -1995. -**50**, № 6. -С. 610—613.
6. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кузенко С.В. // Там же. -1997. -**52**, № 1. -С. 11—16.
7. *Пробоотбирание* и анализ благородных металлов / Под ред. И.Ф. Барышникова. -М.: Металлургия, 1978.
8. Бимшиш Ф. / Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2.
9. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Лычакова С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 2. -С. 144—147.
10. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. // Там же. -1982. -**37**, № 3. -С. 499—519.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступила 15.12.2005

УДК 543.062:546.56

**Й.С. Балог, М.М. Рушак**

## **ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ (I) АСТРАФЛОКСИНОМ**

Досліджено умови утворення комплексів купруму (I) з хлорид-йонами та астрафлосином. При рН 4–9 комплекси екстрагуються ароматичними вуглеводнями та естерами ацетатної кислоти. При 562 нм молярний коефіцієнт світлопоглинання в толуені становить  $0.81 \cdot 10^5$  дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення купруму (I) в стічних водах.

Для визначення мікрокількостей елементів широко застосовуються екстракційно-фотометричні методи, які базуються на утворенні йонних асоціатів (ЙА) їх галогенідних комплексів з основними барвниками. Для фотометричного і екстракційно-фотометричного визначення купруму (I) запропоновано велику кількість органічних реагентів [1, 2]. Відносно мало описано робіт в літературі для визначення купруму (I) з використанням основних барвників [3—7].

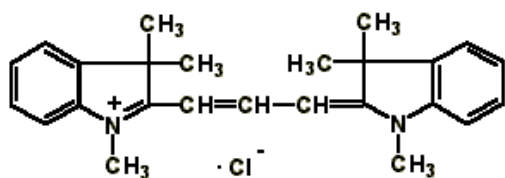
Метою даної роботи є дослідження умов утворення та екстракції ЙА купруму (I) з хлорид-йонами та N,N'-диметиліндокарбоціаніном (астра-

флосином) і розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення купруму (I).

Запропонований реагент синтезовано і очищено за загальною методикою, яка застосовується для синтезу симетричних карбоціанінів [8] в Інституті органічної хімії НАН України в Києві.

Формула астрафлосину (хлорид 1,3,3-триметил-2[5-(1,3-дигідро-1,3,3-триметил-2Н-індол-2-іліден)-1,3,3-тридєніл]-3Н-індолю або скорочена назва — N,N'-диметиліндокарбоціаніну хлорид чи хлорид АФ). Хлорид АФ – кристалічна речовина темно-фіолетового кольору, розчинна в спиртах, ацетоні, диметилформаміді, воді і не розчин-

© Й.С. Балог, М.М. Рушак, 2007



на у вуглеводнях і  $\text{CCl}_4$ . Максимум світлопоглинання у водних розчинах спостерігається при 538 нм ( $\epsilon = 1.41 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Константи протонізації і гідролізу барвника дорівнюють:  $pK_{\text{пр}} = -1.82$ ,  $pK_{\text{Г}} = 13.55$  [9, 10].

На відміну від трифенілметанових і родамінових барвників АФ має високу стійкість до протонізації та інтенсивність забарвлення в кислих середовищах. Його водні розчини стійкі на протязі 2 місяців. Це дозволило застосувати АФ для підвищення чутливості визначення купруму (І) шляхом екстракції його ЙА з хлоридних розчинів.

Вихідний  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин купруму (ІІ) готували з  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Розчини з меншою концентрацією отримували відповідним розведенням вихідного розчину в день експерименту. 2 %-й розчин аскорбінової кислоти (відновник) готували розчиненням наважки сухої речовини. Потрібну концентрацію хлорид-іонів у розчині створювали додаванням 3 М розчинів хлоридів лужних та лужно-земельних металів ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ), які готували розчиненням наважок відповідних солей кваліфікації х.ч. Водний розчин барвника АФ ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) готували з точної наважки хлоридної солі препарату. Кислотність водної фази регулювали додаванням амонійно-ацетаних буферних сумішей (рН 3—11) і стандартних розчинів сульфатної кислоти (рН 0.5—2.5). Оптичну густина розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2 МП; спектри поглинання знімали за допомогою спектрофотометра СФ-46; рН розчинів контролювали йономером ЕВ-74 зі скляним електродом.

У пробірці з притертими корками вводили 0.2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М розчину  $\text{CuSO}_4$ , необхідну для відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  кількість 2 %-го розчину аскорбінової кислоти (АК), певну кількість 3 М розчинів хлоридів лужних та лужно-земельних металів, 0.5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М розчину барвника, створювали необхідну кислотність середовища, розводили водою до 5 мл і екстрагували рівним об'ємом органічного розчинника на протязі 1 хв. Після розділення фаз екстракти центрифугували і вимірювали оптичну густина органічного шару. Паралельно проводили контрольний дослід.

Встановлено, що купрум (І) з хлорид-іонами і АФ утворює ЙА, які екстрагуються органічни-

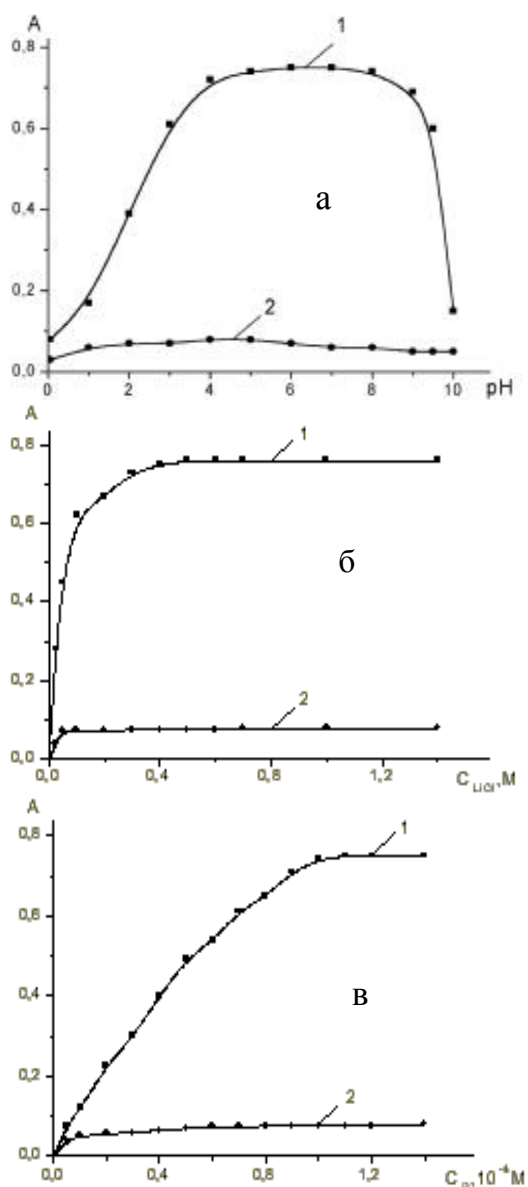


Рис. 1. Вплив кислотності середовища (а), концентрацій  $\text{LiCl}$  (б) та барвника (в) на оптичну густина екстрактів ЙА  $\text{Cu}$  (І) з АФ (1 — йонний асоціат; 2 — контрольний дослід).  $C_{\text{Cu(І)}} = 4 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{АФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{\text{LiCl}} = 0.3$  М;  $C_{\text{АК}} = 0.2$  %;  $V_{\text{В}} = V_{\text{О}} = 5$  мл; екстрагент — толуен;  $\lambda_{\text{еф}} = 540$  нм;  $l = 0.3$  см; КФК-2МП.

ми розчинниками. В якості екстрагентів були апробовані різноманітні органічні розчинники — ароматичні і аліфатичні вуглеводні, їх галогенпохідні, спирти, прості та складні ефіри. Найкращі результати отримані при використанні бензену, толуену, *n*-ксилену та амілацетату.

З'ясовані оптимальні умови утворення та екстракції ЙА купруму (І). Максимальна екстракція забарвленого ЙА спостерігається при рН водного

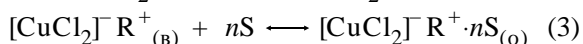
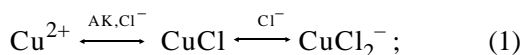
**Спектрофотометричні характеристики екстрактів ЙА купруму (I) з АФ**

Екстрагент	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon \cdot 10^5$ , дм <sup>3</sup> /моль·см	$A_K/A_R$
Бензен	563	1.05	25.3
Толуен	562	0.81	13.5
Амілацетат	552	0.84	6.4
<i>n</i> -Ксилен	562	0.65	12.0

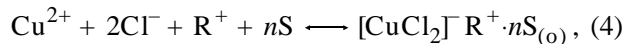
розчину, рівному 4–9 (рис.1, а). З цього випливає, що немає необхідності спеціально регулювати кислотність середовища. Оптимальна концентрація відновника (аскорбінової кислоти) складає 0.2 %. Оптимальні концентрації хлорид-йонів і барвника АФ (рис. 1, б, в) у водному розчині відповідно рівні 0.3–1.5 М і  $(1–1.5) \cdot 10^{-4}$  М.

При вивченні висолуючої дії хлоридів лужних та лужно-земельних металів встановлено, що катіони металів по зменшенню їх висолуючої дії можна розташувати в ряди, які відповідають зростанню їх йонних радіусів ( $Li^+ > Na^+ > K^+$  та  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$ ). Таким чином, йони літію та магнію висолуюють краще, ніж йони з більшими йонними радіусами.

Різними фотометричними методами (зсуву рівноваг, ізомоларних серій) встановлено, що в екстрагованих ЙА співвідношення компонентів  $Cu^+$ : СГ:  $R^+ = 1:2:1$ . Можна вважати, що ЙА має склад  $[CuCl_2]^- R^+$ , де  $R^+$  — катіон барвника АФ. Реакцію утворення і екстракції можна виразити рівняннями:



або в загальному вигляді:



де S — органічний розчинник.

Напрямок рівноваг (1) у бік утворення комплексного аніону  $CuCl_2^-$  доведено нами експериментально, а також теоретичними розрахунками, враховуючи літературні дані:  $E_{Cu^{2+}/CuCl}^0 = +0.54$  В,  $E_{AK/ДГАК}^0 = (0.01–0.33)$  В (в інтервалі рН 9–1),  $ДР_{CuCl} = 1.2 \cdot 10^{-6}$  і  $K_{1,2(CuCl_2^-)} = 5.35$ .

Максимуми поглинання екстрактів ЙА купруму (I) з АФ знаходяться при 552–563 нм (таблиця). Значення умовних молярних коефіцієнтів світлопоглинання ( $\epsilon_{ум}$ ) розраховували для кожної

екстракційної системи на основі спектрів світлопоглинання екстрактів ЙА купруму (I) з АФ за формулою  $\epsilon_{ум} = \Delta A / C \cdot l$  ( $\Delta A$  — різниця оптичних густин екстрактів ЙА і контрольного досліді без  $Cu(I)$ ,  $C$  — концентрація  $Cu(I)$ , моль·дм<sup>-3</sup>,  $l$  — товщина кювети, см). Значення  $\epsilon_{ум}$  характеризує ступінь вилучення купруму (I) для різних органічних розчинників. Максимальне значення  $\epsilon_{ум}$  досягається при вилученні бенzenом, однак через меншу токсичність для визначення купруму (I) в подальшому в якості екстрагента нами було запропоновано толуен. На рис. 2 наведені спектри поглинання комплексів при вилученні бенzenом, толуеном, *n*-ксиленом і амілацетатом.

Рівновага екстракції забарвлених ЙА встановлюється за 60 с, забарвлення стійке на протязі 2.5 год. Лінійна залежність оптичної густини від концентрації купруму (I) спостерігається в межах 0.01–5 мкг/мл.

На основі отриманих даних розроблена методика екстракційно-фотометричного визначення купруму (I). Селективність визначення оцінювали фактором селективності, тобто відношенням кількості стороннього елемента, введеного у вигляді відповідних солей до кількості купруму (I), при якому відхилення оптичної густини екстрактів не перевищує 5 %. Досліди показали, що визначенню не заважають 500–1000-кратні кількості лужних і лужно-земельних елементів, 100–200-кратні кількості Al (III), Co (II), Ni (II), Mn (II), Cd (II), Zn (II), Ag (I), Fe (II). В присутності надлишку аскорбінової кислоти також не заважають визначенню купруму (I) 10–50-кратні кількості Au (III), Tl (III), Fe (III), Cr (VI), оскільки вони від-

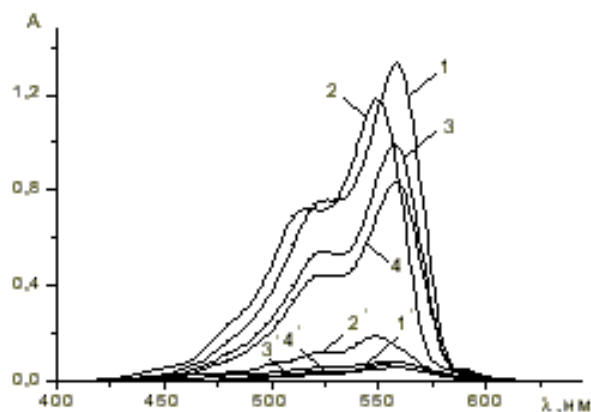


Рис. 2. Спектри поглинання екстрактів ЙА  $Cu(I)$  з АФ: 1 — бензен; 2 — амілацетат; 3 — толуен; 4 — *n*-ксилен; 1'–4' — контрольні досліді.  $C_{Cu(I)} = 4 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{LiCl} = 0.3$  М;  $C_{АФ} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{AK} = 0.2$  %;  $V_B = V_0 = 5$  мл;  $l = 0.3$  см; СФ-10.

новлюються АК. Визначенню Cu (I) не заважають фосфати, сульфати, ацетати і нітрати. Як видно, екстракція і наступне фотометричне визначення купруму (I) у вигляді ЙА з хлорид-іонами і АФ в присутності аскорбінової кислоти характеризуються високою вибірковістю.

До аліквоти досліджуваного розчину, що містить 0.05—4.0 мкг Cu (I), додавали 0.5 мл 2 %-го розчину аскорбінової кислоти, 0.5 мл 3 М розчину LiCl, 0.5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М розчину барвника АФ і дистильовану воду до загального об'єму 5 мл. Розчин перемішували, додавали 5 мл толуену і екстрагували на протязі 60 с. Органічну фазу ретельно відділяли, центрифугували і вимірювали оптичну густину при  $\lambda = 540$  нм в кюветах з  $l = 0.3$  см відносно екстракту контрольного досліджу. Вміст купруму (I) знаходили по градуувальному графіку, побудованому аналогічно.

Методика застосована для визначення купруму (I) в стічних водах гальванічного виробництва.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы условия образования комплексов меди (I) с хлорид-ионами и астрафоксином. При pH 4–9 комплексы экстрагируются ароматическими углеводородами и сложными эфирами уксусной кислоты. При 562 нм молярный коэффициент светопоглощения в толуоле составляет  $0.81 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Разработана методика экстракционно-фотометрического определения меди (I) в сточных водах.

Ужгородський національний університет

**SUMMARY.** The conditions of copper (I) complexation with chloride ions and Astra Phloxine were studied. By pH 4–9 the complexes were extracted by aromatic hydrocarbons and acetic esters. The molar absorptivity in toluene at 562 nm wavelength is  $0.81 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The extraction-photometric method of copper (I) determination in waste water were developed.

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
2. Подчайнова В.А., Симонова Л.Н. Медь. Аналитическая химия элементов. -М.: Наука, 1990.
3. Киш П.П., Бусев А.И., Погойда И.И. // Завод. лаборатория. -1973. -**39**, № 11. -С. 1302—1304.
4. А.с. № 460243 (СССР), МКИ C01g3/00; B01d11/04; G01n21/24. // Открытия. Изобрет. -1975. -№ 6. -С. 44.
5. Yamamoto Koichi, Motomizu Shoji. // Anal. Sci. -1989. -**5**, № 2. -Р. 195—200.
6. Yamamoto Koichi, Motomizu Shoji. // Ibid. -1989. -**5**, № 6. -Р. 745—749.
7. Киш П.П., Студеняк Я.И., Базель Я.Р. // Завод. лаборатория. -1992. -**58**, № 12. -С. 9—11.
8. Hater F. The cyanine dyes and related compounds. -New York; London: John Wiley & Sons, Inc., 1964. -Р. 95—96.
9. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 3. -С. 481—490.
10. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. // Там же. -2002. -**57**, № 2. -С. 144—150.

Надійшла 15.11.2005