

УДК 543.23

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) ПО КАТАЛИТИЧЕСКОМУ ДЕЙСТВИЮ НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОМ

С.Е. Працкова*, Е.И. Агеенко

(ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», кафедра аналитической и физической химии; *e-mail: se_pratskova@mail.ru)

Предложена методика кинетического определения меди(II) по каталитическому действию на реакцию восстановления железа(III) тиосульфат-ионом, с последующим фотометрическим детектированием разрушения роданида железа(III). Подобраны оптимальные условия реакции. Предел определения меди(II) 0,06 мкг/см³; относительная погрешность определения 4%. Результаты характеризуются хорошей сходимостью и правильностью. Методика применима для количественного определения меди(II) в воде.

Ключевые слова: медь, кинетические методы анализа, спектрофотометрия, сточные воды.

Среди загрязнителей, поступающих в окружающую среду, наибольшую опасность представляют тяжелые металлы, к которым относится медь [1]. К возможным источникам загрязнения биосферы соединениями меди относят прежде всего предприятия цветной металлургии (аэрозольные выбросы, промышленные стоки, загрязняющие поверхностные воды) и машиностроения (гальванические ванны меднения). Поэтому защита окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль объектов окружающей среды. Хронические отравления солями меди сопровождаются расстройствами нервной системы, печени, почек. Избыток меди приводит к дефициту цинка и молибдена [2, 3]. Медь оказывает не только негативное влияние, она участвует в клеточном дыхании и усвоении железа [4]. Дефицит меди приводит к развитию заболеваний органов дыхания, опорно-двигательного аппарата, крови, патологиям иммунной системы [5].

Для определения меди(II) большое распространение получили спектрофотометрические методы анализа с применением органических реагентов [6] в сочетании с концентрированием определяемого элемента [7]. Снижения предела обнаружения и повышения селективности можно добиться при использовании кинетико-каталитических методов анализа [8].

Цель работы заключалась в том, чтобы изучить оптимальные условия определения микроколичеств меди(II) без предварительного выделения и концентрирования, а также установить

интервал определяемых концентраций и метрологических характеристик метода.

Экспериментальная часть

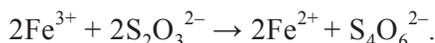
Реагенты и растворы. Для получения стандартного раствора меди (1250 мкг/см³) 0,4860 г CuSO₄·5H₂O растворяли в мерной колбе емкостью 100 см³ и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор хлорида железа(III) (0,23 моль/дм³) готовили растворением 31,1080 г FeCl₃·6H₂O в дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой, в мерной колбе вместимостью 500 см³. Для приготовления раствора тиосульфата натрия (0,004 моль/дм³) 0,4690 г Na₂S₂O₃·5H₂O растворяли в дистиллированной воде (с добавлением для стабилизации 0,1 г карбоната натрия) в мерной колбе емкостью 500 см³. Раствор роданида калия (0,145 моль/дм³) готовили растворением 3,5160 г KSCN в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 250 см³. Готовили раствор бромид калия (0,2 М в 0,1 М растворе H₂SO₄), растворы гидроксида натрия (1 моль/дм³) и соляной кислоты (1:2). Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением дистиллированной водой. Все используемые реактивы имели квалификацию «ч.д.а.» или «х.ч.».

Аппаратура. Для фотометрического отслеживания хода реакции использовали спектрофотометр «ПЭ-5300В», для осуществления контроля кислотности растворов применяли рН-метр «рН-150МИ». Кулонометрическое ти-

трование проводили с помощью потенциостата «П-5827 М».

Результаты и их обсуждение

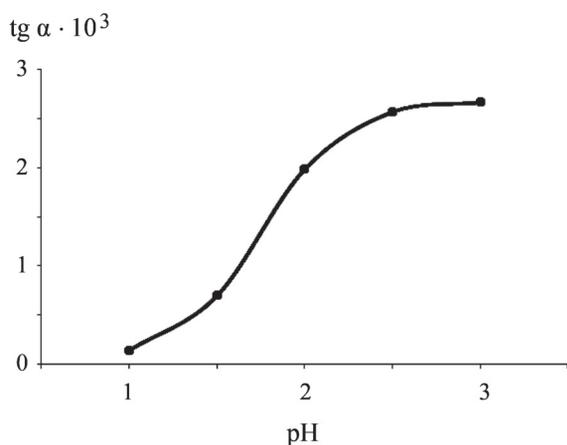
Реакция между ионами железа(III) и тиосульфата, катализируемая солями меди, протекает по уравнению:



Индикация железа осуществляется добавлением к раствору роданида калия. В ходе реакции окрашенный комплекс железа(III) с роданид-ионом разрушается. Скорость реакции определяется по уменьшению значений оптической плотности.

Влияние кислотности среды. Для изучения влияния среды на скорость реакции снимали кинетические кривые $A = f(t)$ при разных значениях pH, где A – оптическая плотность, t – время ($C(\text{Cu}^{2+}) = 1,5 \text{ мкг/см}^3$; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{FeCl}_3) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C(\text{KSCN}) = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\lambda = 450 \text{ нм}$, $l = 10 \text{ мм}$, pH 1,0–3,5). Величину pH среды создавали растворами соляной кислоты (1:2) и гидроксида натрия (1 М). Строили график зависимости тангенса угла наклона кинетических кривых от pH среды (рисунок).

Оптимальное значение кислотности среды для количественного определения ионов меди(II) составляет 2,5–3,0. В сильнокислых средах (pH 1,0–1,5) происходит уменьшение скорости реакции восстановления вследствие неустойчивости тиосульфат-иона. При pH 3,5 происходит разрушение роданидного комплекса железа(III) и осаждение последнего в виде гидроксида.



Зависимость тангенса наклона кинетических кривых от pH ($C(\text{Cu}^{2+}) = 1,5 \text{ мкг/см}^3$; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{FeCl}_3) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C(\text{KSCN}) = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $\lambda = 450 \text{ нм}$, $l = 10 \text{ мм}$, pH 1,0–3,5

Влияние концентрации реагентов. Для установления оптимальных значений концентрации реагентов эти значения последовательно варьировали и фиксировали изменение оптической плотности во времени. Полученные кинетические данные представляли в виде кинетических кривых в координатах $\lg(A_0/A) - t$, где A_0 – оптическая плотность в начальный момент времени. Оптимальные концентрации реагентов после разбавления были следующими: $8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (тиосульфат натрия), $3,45 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (хлорид железа(III)) и $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (роданид калия). Было отмечено, что скорость реакции сильно зависит от концентрации ионов Fe^{3+} , поэтому при анализе реальных объектов необходимо предварительно определять концентрацию железа(III) и учитывать его содержание в пробе при добавке хлорида железа(III).

Градуировочные графики. Кинетические методы анализа основаны на корреляции между аналитическим сигналом и концентрацией определяемого вещества. Выделяют четыре метода обработки кинетических данных: метод тангенсов; метод фиксированного времени; метод фиксированной концентрации (или любой другой пропорциональной величины); метод, основанный на продолжительности индукционного периода [8]. Последний метод невозможно применять в условиях данной методики.

В целях выбора наиболее оптимального метода построения градуировочного графика проводили серию измерений. Анализ полученных результатов (табл. 1) позволяет сделать вывод, что предпочтительнее использовать метод тангенсов, так как интервал линейности концентрации меди шире (0,06–3,50 мкг меди(II)/см³) по сравнению с результатами других методов.

Изучение мешающего влияния посторонних ионов. Для изучения мешающего влияния некоторых ионов, содержащихся в воде, на определение меди снимали кинетические кривые и определяли по методу тангенсов заведомо известное количество меди в присутствии мешающего иона. Если введенное количество постороннего иона не приводит к погрешности определения более 5%, то можно считать, что данный ион не оказывает мешающего влияния. Результаты представлены в табл. 2. Ионы Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} являются мешающими, так как уменьшают точность определения меди. Аквакомплексы никеля(II), кобальта(II) и хрома(III) обладают собственной окраской, хром(VI) окисляет тиосульфат-ионы.

Т а б л и ц а 1

Сравнение методов построения градуировочного графика

Метод	Коэффициент аппроксимации	Интервал линейности концентрации, мкг/см ³
Метод тангенсов	0,995	0,06–3,50
Метод фиксированного времени	0,953	0,06–0,75
Метод фиксированной величины	0,951	0,35–2,00

Т а б л и ц а 2

Количество посторонних ионов, оказывающих мешающее влияние на определение меди(II)

Соль	Ион	$C(\text{иона})/C(\text{Cu}^{2+})_{\text{введено}}$
KCl	K ⁺	640
NaCl	Na ⁺	420
CaCl ₂	Ca ²⁺	50
MnCl ₂ ·4 H ₂ O	Mn ²⁺	25
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	25
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	Zn ²⁺	20
MgSO ₄ ·7 H ₂ O	Mg ²⁺	20
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18 H ₂ O	Al ³⁺	20
NiSO ₄ ·7 H ₂ O	Ni ²⁺	12
CoCl ₂ ·6 H ₂ O	Co ²⁺	10
CrCl ₃ ·6 H ₂ O	Cr ³⁺	10
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ⁶⁺	9

Остальные ионы участвуют в конкурирующих реакциях с анионами, находящимися в воде.

Оценка метрологических характеристик методики. Для оценки метрологических характеристик предлагаемой методики проводили анализ серии растворов с одинаковым содержанием ионов меди(II). Предел обнаружения равен 0,06 мкг/см³, относительная ошибка составляет 4%, правильность – 0,074 мкг/см³, повторяемость – 0,195 мкг/см³ ($n = 6, P = 0,95$).

Предлагаемая методика. В мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 10,0 см³ 0,004 М раствора тиосульфата натрия, 2,5 см³ 0,0069 М раствора хлорида железа(III) и 4,0 см³ 0,145 М рас-

твора роданида калия, значение pH доводят до 2,5–3,0 (контроль осуществляют с помощью pH-метра). Затем вносят 25 см³ исследуемой воды и доводят общий объем раствора дистиллированной водой до метки. После перемешивания раствор переносят в кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность через равные промежутки времени в течение 10 мин при длине волны 450 нм относительно раствора, содержащего вместо исследуемой пробы дистиллированную воду. По данным измерений строят график в координатах $\lg(A_0/A) - t$ (время в с), где A_0 – оптическая плотность в начальный момент времени, и измеряют тангенс угла наклона

Т а б л и ц а 3

Результаты определения меди(II) различными методами в воде Аргазинского водохранилища ($n = 5$; $P = 0,95$)

Использованный метод и количество найденной меди (мг/л)		
Кинетическое определение	Кулонометрия	Фотометрия
$1,97 \pm 0,06$	$2,05 \pm 0,07$	$1,93 \pm 0,12$

прямой. Концентрацию меди определяют по градуировочному графику, построенному в координатах тангенс угла наклона прямой – концентрация меди. Для построения градуировочного графика проводят несколько измерений с разными объемами стандартного раствора сульфата меди (концентрация меди в растворе после всех разбавлений должна находиться в пределах от 0,06 до 3,5 мкг/см³).

Методику применяли для анализа воды из Аргазинского водохранилища (Челябинская обл.). Полученные данные сопоставлены с результатами, найденными с помощью фотометрии и ку-

лонометрии (табл. 3). Результаты определений, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой.

Таким образом, предлагаемая методика обладает достаточным пределом обнаружения, хорошими показателями правильности и повторяемости для кинетического определения меди(II) в воде различного происхождения.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

Настоящая статья не содержит исследований с участием людей в качестве объектов изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Р.Р. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2012. № 81. С. 1.
2. Каркищенко Н.Н. // Биомедицина. 2013. № 2. С. 12.
3. Angelova M. // Trakia Journal of Sciences. 2011. Vol. 9. № 1. С. 88.
4. Семенова Е., Кунина М., Стуклов Н. // Здоровье женщины. 2014. № 3. С. 40.
5. Парахонский А.П. // Естественно-гуманитарные исследования. 2015. № 10. С. 72.
6. Турабов Н.Т., Тоджиев Ж.Н. // Universum: химия и биология. 2018. № 5 (47). С. 11.
7. Кулиев К.А. // Вестн. Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2017. Vol. 79. № 1 (71). С. 248.
8. Cerdà V., González A., Danchana K. // Talanta. 2017. Vol. 167. С. 733.

Поступила в редакцию 01.03.2021

Получена после доработки 04.03.2021

Принята к публикации 10.03.2021

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER(II) BY CATALYTIC ACTION ON THE REACTION OF IRON(III) REDUCTION WITH THIOSULPHATE ION

S.E. Pratskova*, E.I. Ageenko

(Chelyabinsk State University, Department of Analytical and Physical Chemistry;

*e-mail: se_pratskova@mail.ru)

A method is proposed for the kinetic determination of copper(II) by its catalytic effect on the reduction of iron(III) with thiosulfate ion, followed by photometric detection of the destruction of iron(III) thiocyanate. Optimal reaction conditions were selected. Copper(II) determination limit is 0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$; relative accuracy is 4%. The results are characterized by good convergence and accuracy. The technique is applicable for the quantitative determination of copper(II) in water.

Key words: copper, kinetic methods of analysis, spectrophotometry, waste water.

Сведения об авторах: Працкова Светлана Евгеньевна – доцент кафедры аналитической и физической химии. ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», канд. хим. наук (se_pratskova@mail.ru); Агеенко Егор Игоревич – аспирант, ассистент кафедры аналитической и физической химии. ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (ag-40@mail.ru).