

УДК 543.258

## Сочетание экстракции с гальваностатической кулонометрией для определения меди в виде меркаптохинолинов

О. В. ШЛЯМИНА, Г. К. БУДНИКОВ

Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского государственного университета,  
ул. Кремлевская, 18, Казань 420008 (Россия)

E-mail: Shlyamina@mail.ru

(Поступила 31.01.05; после доработки 13.04.05)

### Аннотация

Найдены условия кулонометрического определения меди (II) в экстракте титрованием электрогенерированным бромом. В качестве комплексообразующего реагента предложен 8-меркаптохинолин, образующий с ионами меди комплексное соединение состава  $\text{CuR}_2$ . Экстракцию проводили в хлороформе при pH 6. Способ апробирован на искусственных смесях и образцах поверхностных вод. Нижняя граница определяемых концентраций при силе тока генерации  $1 \cdot 10^{-3}$  А и времени, равном 10 с, составляет  $5 \cdot 10^{-7}$  М.

### ВВЕДЕНИЕ

8-Меркаптохинолин (МХ), или тиооксин, как аналитический реагент используется достаточно широко. За счет имеющихся в его структуре гетероциклического атома азота и сопряженного с хинолиновым ядром атома серы центральный атом может образовывать дативные  $\pi$ -связи с атомом серы и  $\pi$ -электронной системой хинолинового ядра, а также пятичленный цикл с металлами, что значительно повышает устойчивость комплексных соединений МХ с ионами металлов [1].

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

Тиооксиновая реакция на медь используется для фотометрического определения микроколичеств меди в различных промышленных и природных объектах, однако в кулонометрии ее не применяли. Вместе с тем кулонометрия как безэталонный метод может быть привлекательна в качестве альтернативного способа определения индивидуальных

загрязнителей и оценки их общего содержания в природоохранных объектах.

В настоящей работе исследуется возможность использования МХ для экстракционно-кулонометрического определения меди (II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрогенерацию брома и кулонометрическое титрование проводили на потенциостате П-5827 М. В качестве рабочего электрода использовали гладкую платиновую пластинку площадью поверхности  $432 \text{ мм}^2$ . Вспомогательный электрод состоял из платиновой спирали. Катодная камера, в которую помещали вспомогательный электрод, отделялась от анолита полупроницаемой перегородкой. Кулонометрическое титрование проводили в гальваностатическом режиме ( $I = 5 \text{ мА}$ ). Конечную точку устанавливали амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами ( $\Delta E = 300 \text{ мВ}$ ).

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

Использовали полярограф ПУ-2 и ячейку с ртутным капаящим и хлорсеребряным

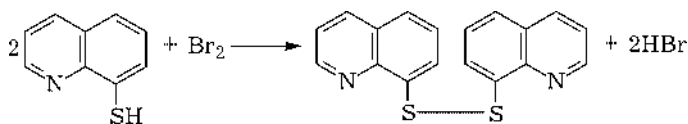


Схема 1.

электродами. Фоном служил 0.1 М сульфатно-аммиачный буфер. Растворенный кислород удаляли аргоном.

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

Использовали реактивы квалификации «х. ч.»: KBr,  $(C_4H_9)_4NBr$ ,  $H_2SO_4$ , динатриевую соль ЭДТА,  $NaClO_4$ ,  $CaAc_2$ ,  $NH_4Ac$  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 перегоняли над  $P_2O_5$  и затем очищали активированным углем (5 г на 1 л ацетонитрила). Для экстракции использовали хлороформ квалификации «ч. д. а.».

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

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

Методика кулонометрического титрования состояла в следующем. В ячейку вместимостью 50 мл вводили 20 мл фонового электролита, опускали электроды и включали генераторную цепь. По достижению определенной величины индикаторного тока в ячейку вносили аликвоту исследуемого раствора и одновременно включали секундомер. Конечную точку титрования фиксировали после установления первоначального индикаторного тока, отключали секундомер и генераторную цепь.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что бром электрогенерируется 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  $NaClO_4$  [2].

Количество брома, участвующего в электрохимической реакции как исходного меркаптохинолина, так и его комплекса с Cu(II), определяли кулонометрическим титрованием. Установлено, что на реакцию с 8-меркаптохинолином расходуется два электрона, а это соответствует двум атомам брома.

8-Меркаптохинолин в реакциях чаще всего выступает как восстановитель, окисляясь, как правило, до 8,8'-дихинолилдисульфида. Однако не исключено и более глубокое окисление [1], что зависит от условий протекания реакции, главным образом, от pH. Реальный окислительно-восстановительный потенциал пары 8,8'-дихинолилдисульфид/8-меркаптохинолин в растворах 1 М кислот составляет +0.44 В относительно нормального водородного электрода [3]. Такие окислители, как Fe(III), V(V),  $Cr_2O_7^-$  и др., окисляют 8-меркаптохинолин до дисульфида. Однако с увеличением кислотности раствора реальный потенциал соответствующей редокс-

ТАБЛИЦА 1

Результаты кулонометрического титрования 8-меркаптохинолина ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Взято, $10^{-4}$ г	Найдено, $10^{-4}$ г	$S_r$
1.0	$0.9 \pm 0.1$	0.07
1.5	$1.4 \pm 0.2$	0.09
2.0	$1.9 \pm 0.1$	0.06

ТАБЛИЦА 2

Результаты кулонометрического определения меди (II) в модельных растворах ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

pH	Взято, мкг	Найдено, мкг	$S_r$
5	6.4	$6.6 \pm 0.1$	0.02
5	14.0	$15.7 \pm 0.2$	0.05
5	25.3	$19.2 \pm 0.2$	0.03
5	27.6	$21.2 \pm 0.3$	0.01
6	25.3	$23.9 \pm 0.1$	0.02
6	27.6	$27.7 \pm 0.5$	0.01
9	25.3	$24.6 \pm 0.3$	0.04
9	27.6	$27.3 \pm 0.5$	0.02

ТАБЛИЦА 3

Результаты определения меди (II) ( $X \pm \delta$ ) в различных водах Карабашского медносульфидного месторождения ( $n = 0.5$ ,  $P = 0.95$ ), мг/л

Место отбора пробы	рН	Метод определения			
		Кулонометрический	Фотометрический	Полярнографический	ААС
р. Сак-Елга	3.25	$9.7 \pm 0.2$	$9.12 \pm 0.11$	$9 \pm 2$	<5.0
р. Сак-Елга	2.50	$15.6 \pm 1$	$13.40 \pm 0.09$	$15.0 \pm 0.8$	$16 \pm 2$
Аргазинское водохранилище	5.92	$2.07 \pm 0.08$	$1.97 \pm 0.15$	$2.0 \pm 0.5$	<5.0

пары будет увеличиваться, а при окислении тиооксина могут получаться другие продукты. С учетом этого можно предположить, что электрогенерированный бром вначале окисляет 8-меркаптохинолин до дисульфида (схема 1), который затем, возможно, будет далее реагировать с образованием дибромпроизводного. В литературе приводятся сведения о возможности получения 8,8'(4,4'-дихлор)дихинолилдисульфида [4]. Возможно, что и бром также присоединяется в положение 4, при этом тоже расходуется два атома брома. В итоге две молекулы МХ взаимодействуют с четырьмя атомами брома, что соответствует экспериментальным данным. Не исключаются и другие, альтернативные варианты.

Оценена возможность определения тиооксина кулонометрическим титрованием электрогенерированным бромом. Результаты определения в чистых растворах по методу "взято – найдено" приведены в табл. 1.

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

Кулонометрическое титрование комплекса  $\text{Cu(II)}$  с МХ электрогенерированным бромом проходит с достаточной скоростью и хорошей воспроизводимостью. По результатам титрования определено, что на одну молекулу комплекса расходуется четыре атома брома. По-видимому, в этом случае протекает реакция бромирования.

Проверена возможность определения ионов  $\text{Cu(II)}$  кулонометрическим титрованием. Для этого к 25 мл пробы прибавляли 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 экстрагировали двумя последовательными порциями по 2.5 мл хлороформа. Из экстракта брали аликвоту (0.2–0.5 мл), помещали в кулонометрическую ячейку и титровали по приведенной выше методике. Найдено, что в присутствии ЭДТА эквивалентные количества  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  не мешают.

Результаты кулонометрического определения меди (II) в модельных растворах приведены в табл. 2. Минимально определяемая концентрация меди (II) составляет  $5 \cdot 10^{-7}$  М при силе тока генерации  $1 \cdot 10^{-3}$  А и времени, равном 10 с.

Методику применили для анализа природных вод в районе г. Карабаш (Челябинская обл.), где расположены горно-обогатительный комбинат и рудники, на которых ведется добыча медной руды. Полученные кулонометрические данные сопоставимы с результатами, найденными с помощью фотометрии, полярнографии и атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. А. Банковский, Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных, Рига, Зинатне, 1978.
- 2 И. Ф. Абдуллин, Г. К. Будников, *Защит. лаб.*, 64 (1998) 1.
- 3 Ю. И. Усатенко, В. И. Супрунович, *ДАН СССР*, 153 (1963) 622.
- 4 B. Riegel, G. R. Lappin, C. J. Albisetti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1229.