

Оригинальная статья / Original article

УДК 550.4.01:546.74:54.412. 2

<http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-3-385-394>

Изучение комплексообразования меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфонатриевой солью в присутствии третьих компонентов

© В.И. Марданова, С.Р. Гаджиева, Ф.М. Чырагов

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

Резюме: В данной статье представлено исследование комплексообразования меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфонатриевой солью (R) в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ), трифенилгуанидина (ТФГ) и неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-114 (ТХ-114), проведенное спектрофотометрическим методом. Установлены оптимальные условия комплексообразования Cu-R: pH=3, максимум светопоглощения комплекса находится при длине волны 538 нм. Выход комплекса Cu-R максимален при концентрации компонента R $8 \cdot 10^{-3}$ М; комплекса Cu-R-ДФГ – при концентрации компонента R $8 \cdot 10^{-5}$ М и компонента ДФГ $1 \cdot 10^{-3}$ М; Cu-R-ТФГ – при концентрации $8 \cdot 10^{-5}$ М компонента R и $8 \cdot 10^{-4}$ М компонента ТФГ. Максимальный выход комплекса Cu-R-ТритонX-114 получен при концентрации компонентов $8 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. В присутствии третьих компонентов максимум светопоглощения находится при длине волны 512 нм (pH=1) для комплекса Cu-R-ТХ-114, при длине волны 491 нм (pH=2) – для Cu-R-ДФГ, при длине волны 572 нм (pH=2) – для Cu-R-ТФГ. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно- (Cu:R=1:2) и смешаннолигандных (Cu:R:X=1:2:2) соединений. Определен интервал подчинения закону Бера, мг/мл: для комплексов Cu-R – 0,12–2,32; для Cu-R-ТХ-114, Cu-R-ДФГ и Cu-R-ТФГ – 0,07–2,32. Спектрофотометрическим методом найдена константа устойчивости комплексов: $8,75 \pm 0,05$ (Cu-R), $9,59 \pm 0,05$ (Cu-R-ТХ-114), $9,85 \pm 0,05$ (Cu-R-ДФГ), $9,92 \pm 0,04$ (Cu-R-ТФГ). Определен молярный коэффициент поглощения комплексов: 10400 (Cu-R), 15000 (Cu-R-ТХ-114), 15500 (Cu-R-ДФГ), 16000 (Cu-R-ТФГ). Константы гидролиза иона никеля равны: $\lg K_{\text{гид}}=7,5$; $\lg K_{\text{гид}}=12,7$; $\lg K_{\text{гид}}=13,9$. Определены коэффициенты уравнения градуировочного графика по методу наименьших квадратов. При оптимальных условиях комплексообразования Cu-R титровали раствором третьих компонентов (ТритонX-114, ДФГ и ТФГ) кондуктометрическим методом. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ. Определению меди(II) практически не мешают щелочные, щелочно-земельные и некоторые переходные элементы: Ca (II), Ba (II), Mn (II), Cr (III), Sn (IV), Ga (III), In (III), Zr (IV). Предложенная экспресс-методика отличается высокой чувствительностью и селективностью, применима для определения меди в пищевых крупах.

Ключевые слова: медь(II), тритон X-114, азосоединения, разнолигандный комплекс, дифенилгуанидин, трифенилгуанидин

Информация о статье: Дата поступления 12 февраля 2019 г.; дата принятия к печати 5 сентября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 сентября 2019 г.

Для цитирования: Марданова В.И., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Изучение комплексообразования меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфонатриевой солью в присутствии третьих компонентов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, N 3. С. 385–394. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-385-394

Component complexation study of copper (II) and 2,7-bis(azo-2-hydroxy-3-sulpho-5-nitrobenzene)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonate salt

© Vusala İ. Mardanova, Sevinjh R. Hajiyeva, Famil M. Chyragov

Baku State University, Baku, Azerbaijan

Abstract: This article presents a study on the complexation of copper (II) with 2,7-bis(azo-2-hydroxy-3-sulfo-5-nitrobenzene)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonosodium salt (R) in the presence of diphenylguanidine (DPG), triphenylguanidine (TPG) and non-ionic SAA Triton X-114 (TX-114), carried out by spectrophotometric method. The optimal conditions for the Cu-R complexation are established as follows: pH=3 with the maximum light absorption of the complex occurring at a wavelength of 538 nm. The yield of the Cu-R complex reaches a maximum at the R component concentration of $8 \cdot 10^{-3}$ M, while the highest value for Cu-R-DPG complex is observed at concentrations of $8 \cdot 10^{-5}$ and $1 \cdot 10^{-3}$ M for the R and DPG components, respectively. The maximum of Cu-R-TPG is noted with concentrations of the R and TPG components comprising $8 \cdot 10^{-5}$ and $8 \cdot 10^{-4}$ M, respectively. The maximum yield of the Cu-R-TritonX-114 complex was obtained at a component concentration of $8 \cdot 10^{-5}$ and $8 \cdot 10^{-4}$ M, respectively. All complexes are formed immediately following the mixing of the component solutions and differ in stability. In the presence of a third component, the maximum absorption is observed at a wavelength of 512 nm (pH=1), 491 nm (pH=2) and 572 nm (pH=2) for the Cu-R-TX-114, Cu-R-DPG and Cu-R-TPG complex, respectively. The reaction ratio of components in the composition of homogeneous (Cu:R =1:2) and mixed ligand (Cu:R:X= 1:2:2) compounds is established. The interval of obedience to Beer's law equal to 0.12–2.32 mg/mL was determined for Cu-R complexes. For Cu-R-TX-114, Cu-R-DPG and Cu-R-TPG, the determined interval comprised 0.07–2.32 mg/mL. The following values of stability constant for the complexes was established using the spectrophotometric method: 8.75 ± 0.05 (Cu-R), 9.59 ± 0.05 (Cu-R-TX-114), 9.85 ± 0.05 (Cu-R-DPG) and 9.92 ± 0.04 (Cu-R-TPG). The molar absorption coefficient of the complexes was determined as equal to 10400 (Cu-R), 15000 (Cu-R-TX-114), 15500 (Cu-R-DPG) and 16000 (Cu-R-TPG). The $\log K_{hyd} = 7.5$, $\lg K_{hyd} = 12.7$ and $\lg K_{hyd} = 13.9$ constants of the nickel ion hydrolysis were obtained. The coefficients of the calibration curve equation are determined by the method of least squares. Under optimal complexation conditions, Cu-R was titrated with a component solution (TritonX-114, DPG and TPG) using the conductometric method. The effect of impurity ions and masking substances was studied. The determination of copper (II) is practically unhindered by alkaline, alkaline-earth and some transition elements, such as Ca (II), Ba (II), Mn (II), Cr (III), Sn (IV), Ga (III), In (III) and Zr (IV). The proposed express technique is characterised by its high sensitivity and selectivity, as well as being applicable for the determination of copper in food cereals.

Keywords: copper (II), Triton X-114, azo compounds, mixed ligand complex, diphenylguanidine, triphenylguanidine

Information about the article: Received February 12, 2019; accepted for publication September 5, 2019; available online September 30, 2019.

For citation: Mardanova V.I., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M. Component complexation study of copper (II) and 2,7-bis(azo-2-hydroxy-3-sulpho-5-nitrobenzene)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonate salt. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019, vol. 9, no. 3, pp. 385–394. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-385-394

ВВЕДЕНИЕ

Медь является необходимым элементом для всех высших растений и животных. В растениях медь принимает активное участие в синтезе хлорофилла, поэтому ее можно увидеть в составе минеральных удобрений. Также важную роль медь играет в метаболизме животных и человека: она входит в большинство окислительных ферментов, влияющих на белковый и углеродный обмен и тем самым усиливающих энергию дыхания. Этот металл является важнейшим компонентом белка церулоплазмин, который ускоряет окисление полиаминов в плазме крови человека. Медь стимулирует выработку гормонов гипофиза, тем самым нормализуя работу эндокринной системы организма. Можно еще говорить о бактерицидных, органолептических и других свойствах меди. Ее физиологическую роль нельзя переоценить. По рекомендации ВОЗ суточная норма меди, необходимая для

нормального функционирования организма, составляет 1,5 мг. В наибольшем количестве этот элемент содержат такие продукты, как орехи, макаронные изделия, морепродукты, злаковые, печень крупнорогатого скота.

Однако хорошо известна и токсичность ионов металла. Увеличение накопления меди(II) в биологических объектах (в связи с загрязнением почвы, воды, воздуха) вызывает серьезные опасения. Попадая по пищевой цепочке или непосредственно из окружающей среды в организм человека, медь может вызвать отравление. Интоксикация медью может привести к серьезным поражениям печени (болезнь Вильсона, болезнь Боткина), почек, радужной оболочки глаз. Избыток меди провоцирует развитие таких заболеваний, как диабет, атеросклероз, болезнь Альцгеймера и других нейродегенеративных нарушений. Поэтому определение степени концентрации меди в биологических объектах очень

важно. На сегодняшний день существует большая потребность в разработке простого, чувствительного, избирательного и недорогого метода определения меди в экологических, биологических, почвенных и промышленных образцах для непрерывного мониторинга ее уровня [1–6]. Известно, что за счет улучшения аналитических параметров реакции смешаннолигандные комплексы нашли широкое применение в спектрофотометрическом определении элементов [7–13].

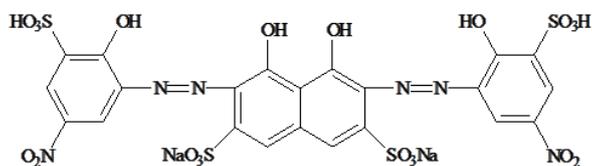
В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексообразование меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-дигидроксинифталиин-3,6-дисульфонатриевой солью (R) в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ), трифенилгуанидина (ТФГ)

и неионогенного поверхностно активного вещества Тритон X-114 (ТХ-114).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lamda 40 (PerkinElmer) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. Кислотность буферных растворов измеряли на иономере PHS-25, настроенном стандартными буферными растворами, удельную электропроводность – на кондуктометре PHS-25.

Растворы и реагенты. Реагент R (схема) синтезирован по методике, представленной в работе [14], его состав и строение определены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



В работе использовали $1 \cdot 10^{-1}$ М этанольный раствор реагента и водно-этанольные растворы (3:7) ДФГ, ТФГ и ТХ-114, которые готовили растворением их точной навески; раствор меди(II) готовили из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворением точной навески в воде. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы. Все синтезированные реагенты имеют классификацию не ниже ч.д.а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения констант диссоциации реагента проводили рН-метрическое титрование в водной среде с учетом поправки по Бейтсу (табл. 1). Объем $4 \cdot 10^{-3}$ М титруемых растворов составлял 50 мл. Ионную силу ($\mu=0,1$) поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KCl. Титрантом служил $8 \cdot 10^{-2}$ М раствор КОН, свободный от уголекислоты. Для

расчета констант диссоциации реагента использовали следующее уравнение [15]:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]\{\alpha C_R + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{(1-\alpha)C_R - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

где a – точка нейтрализации; C_R – общая концентрация титрованной многоосновной кислоты.

Константы диссоциации реагента следующие: $pK_1 = 3,64 \pm 0,07$; $pK_2 = 4,17 \pm 0,05$; $pK_3 = 7,49 \pm 0,04$; $pK_4 = 8,08 \pm 0,06$ (рис. 1) [12].

Из графиков, представленных на рис. 1, видно, что реакционноспособной формой реагента в условиях комплексообразования Cu-R является H_4R , содержание которой при $\text{pH} = 3$ составляет $\alpha_{\text{H}_4\text{R}} = 96,06\%$. Методом Астахова [16] установлено, что зависимость $\lg(\Delta A/\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)$ от pH в области $\text{pH} = 2-3$ имеет тангенс угла наклона, равный 2.

Таблица 1

Мольные доли молекулярных и ионных форм реагента в зависимости от pH

Table 1

Mole parts of the molecular and ionic forms of reagent (R) at different pH

Процент нейтрализации	pH						
	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha_{\text{H}_4\text{R}}$	100	20,66	0,56	0,01	–	–	–
$\alpha_{\text{H}_3\text{R}^-}$	–	79,34	12,8	1,41	0,11	–	–
$\alpha_{\text{H}_2\text{R}^{2-}}$	–	–	86,63	96,06	71,26	–	–
$\alpha_{\text{HR}^{3-}}$	–	–	–	2,52	24,43	47,6	–
$\alpha_{\text{R}^{4-}}$	–	–	–	–	–	52,4	100

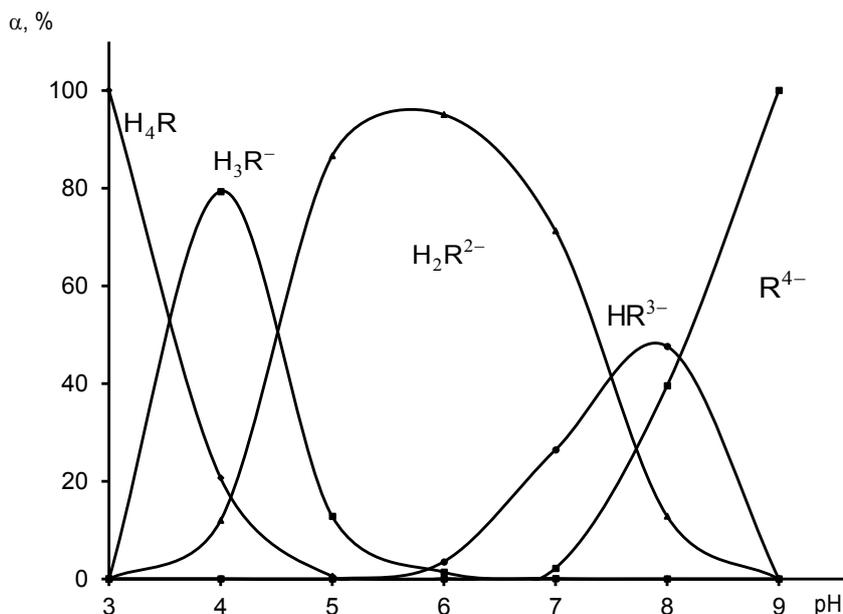
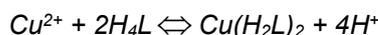


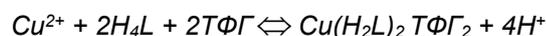
Рис. 1. Распределение форм реагента в растворе

Fig. 1. Distribution diagram of (R) forms in solution

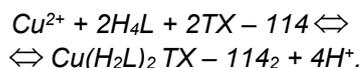
Это показывает, что при взаимодействии меди(II) с реагентом вытесняются два протона:



Из рис. 1 также видно, что реакционноспособной формой реагента в присутствии и в отсутствии ДФГ и ТФГ является в основном H_4L . Методом Астахова [16] установлено, что зависимость $\lg \Delta A / (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)$ от pH в области pH = 1–2 имеет тангенс угла наклона, равный 2. Константы гидролиза иона никеля равны $\lg K_{\text{зуд}} = 7,5$; $\lg K_{\text{зуд}} = 12,7$; $\lg K_{\text{зуд}} = 13,9$ [17]. На основе этих данных можно представить схему комплексообразования:



В комплексе Cu-R-ТритонX-114 зависимость $\lg \Delta A / (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)$ от pH в области pH = 0–1 также имеет тангенс угла наклона, равный 2. На основании этих данных можно представить схему комплексообразования:



В ходе эксперимента установлено, что R (в воде) при pH = 3 имеет полосу поглощения с максимумом $\lambda = 474$ нм. В этих условиях он образует комплекс с медью(II) (максимум поглощения при 538 нм). Исследование полученного

комплекса в присутствии ДФГ, ТФГ и ТХ-114 в широком интервале pH показало, что под влиянием третьего компонента образуется разнолигандный комплекс: Cu-R-ТритонX-114 с максимальным светопоглощением $\lambda = 512$ нм, комплекс Cu-R-ДФГ – с максимальным светопоглощением $\lambda = 491$ нм, комплекс Cu-R-ТФГ $\lambda = 572$ нм.

Изучение зависимости оптической плотности комплексов меди(II) от уровня pH раствора показало, что при взаимодействии с ДФГ, ТФГ и неионогенного поверхностно-активного вещества ТХ-114 оптимальные условия комплексообразования сдвигаются в более кислую среду – pH = 2,2 и pH = 1 соответственно (рис. 2).

Окраска реагента и комплексов зависит от pH среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта R-ТХ-114, R-ДФГ и R-ТФГ. В зависимости от природы функциональных групп, включенных в органическую молекулу, ароматическое ядро является положительным, а другое заряжено отрицательно и в конечном итоге выведено из комплексного взаимодействия. В результате в световом спектре наблюдается батохромный сдвиг.

Под влиянием третьих компонентов у всех образующихся смешаннолигандных комплексов проявляется: в комплексе Cu-R-ТФГ – батохромный эффект, в комплексах Cu-R-ТритонX-114 и 3-Cu-R-ДФГ – гипсохромный эффект (рис. 3).

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандного комплексов.

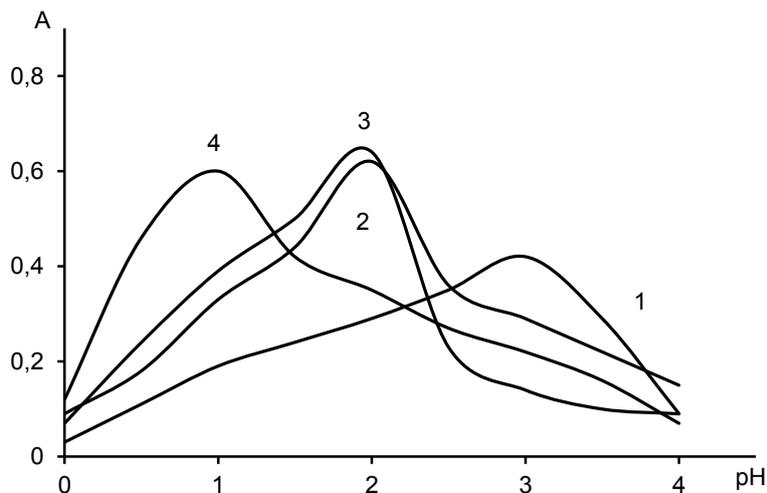


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплексов меди(II) от pH в присутствии и в отсутствие третьих компонентов при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне контрольного опыта: 1 – Cu-R; 2 – Cu-R-ТритонХ-114; 3 – Cu-R-ТФГ; 4 – Cu-R-ДФГ. $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{R}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Fig. 2. Optical density of solution of copper (II) complexes versus pH in the presence and absence of third components at λ_{opt} against the background of control: 1 – Cu-R; 2 – Cu-R-TritonX-114; 3 – Cu-R-TPhG; 4 – Cu-R-DPhG; $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{R}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

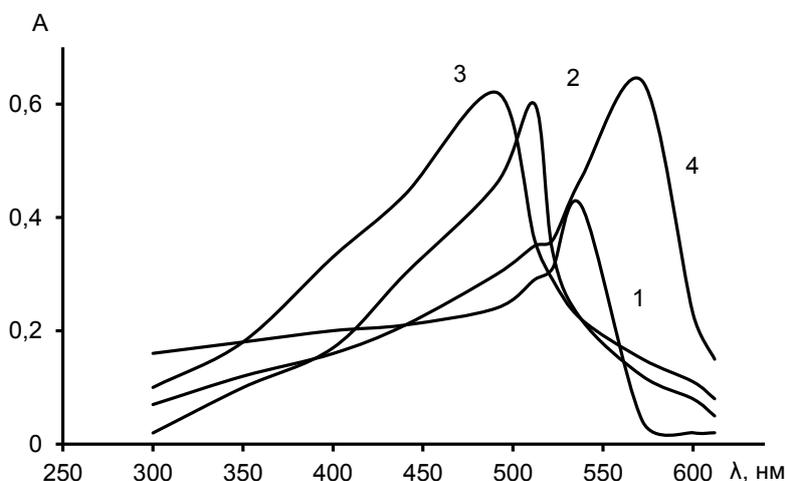


Рис. 3. Спектры поглощения растворов комплексов меди(II): 1 – Cu-R; 2 – Cu-R-ТритонХ-114; 3 – Cu-R-ДФГ; 4 – Cu-R-ТФГ; $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{R}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Fig. 3. Absorbance spectra of copper(II) complexes: 1 – Cu-R; 2 – Cu-R-TritonX-114; 3 – Cu-R-DPhG; 4 – Cu-R-TPhG; $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{R}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Выход комплекса Cu-R максимален при концентрации $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ДФГ, Cu-R-ДФГ – при $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ДФГ, Cu-R-ТФГ – при $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ТФГ, Cu-R-ТритонХ-114 – при $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов, но при этом различаются устойчивостью.

Константы устойчивости и соотношения компонентов в составе образующихся комплексов

установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика – Барбанеля и сдвига равновесия [18].

Метод Старика – Барбанеля позволяет точно оценить стехиометрические коэффициенты и может быть применен к любой стехиометрической реакции независимо от устойчивости концентрации взаимодействующих веществ. Для определения состава комплекса с помощью этого

метода использовали серию растворов, изменяя концентрацию реагента $C_{Me} = const$. Затем строили зависимость в $A/C_R - A/A_{max}$ ($C_{Me} = const$) координатах.

Если уравнение реакции $Me + nR \rightleftharpoons MeR_n$, то n вычисляется в соответствии со следующим выражением:

$$n = 1/(1 - A/A_{max}); A/C_R = max.$$

На рис. 4 показан состав для компонентов комплекса Cu-R, найденный методом Старика – Барбанеля.

Исследование показало, что соотношение компонентов в комплексе Cu-R составляет 1:2, а в разнолигандных комплексах – 1:2:2.

Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения меди(II), а также другие аналитические характеристики реагентов приведены в табл. 2.

Определены коэффициенты уравнения градуировочного графика по методу наимень-

ших квадратов [19]. При комплексообразовании меди(II) зависимость $A = f(c)$ выражается следующими линейными уравнениями:

$$- \text{ для Cu-R} - A = (0,12 \pm 0,02)c + (4,95 \pm 0,12)10^{-2};$$

$$- \text{ для Cu-R-ТритонХ-114} - A = (0,29 \pm 0,01)c + (3,01 \pm 0,12)10^{-2};$$

$$- \text{ для Cu-R-ДФГ} - A = (0,35 \pm 0,01)c + (2,84 \pm 0,12)10^{-2};$$

$$- \text{ для Cu-R-ТФГ} - A = (0,42 \pm 0,02)c + (2,15 \pm 0,12)10^{-2}.$$

Возрастание угла наклона (α) линейных уравнений с увеличением молярных коэффициентов поглощения комплексов.

При оптимальных условиях комплексообразования Cu-R титровали раствором третьих компонентов (ТритонХ-114, ДФГ и ТФГ) кондуктометрическим методом [20] (табл. 3).

Результаты показывают, что чем меньше удельная электропроводность, тем больше устойчивость комплексов. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование меди(II) с R в отсутствие и в присутствии третьих компонентов. Установлено, что в присутствии третьих компонентов избирательность реакций комплексообразования значительно увеличивается (табл. 4).

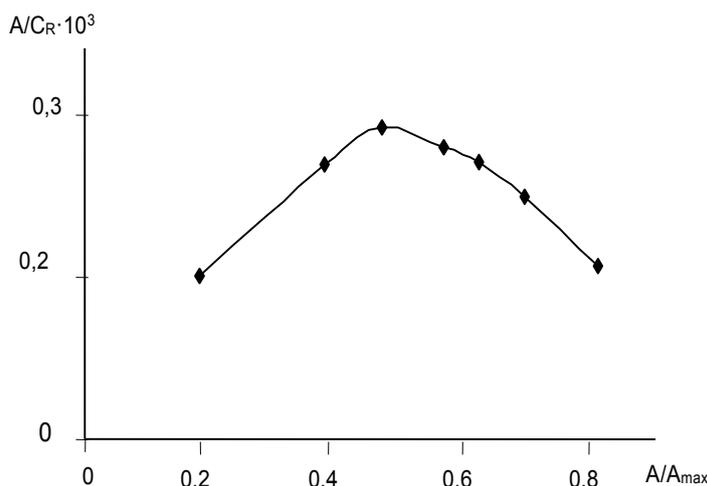


Рис. 4. Определение состава комплекса Cu-R методом Старика – Барбанеля

Fig. 4. Determination of Cu-R complex composition by Staryk-Barbenel's method

Таблица 2

Основные характеристики комплексов меди(II)

Table 2

Main characteristics of the copper(II) complexes

Комплекс	pH _{opt}	λ_{max} , нм	ϵ	Состав комплекса	Подчинение закону Бера, мкг/мл	Lg β
Cu-R	3	538	10400	1:2	0,12–2,32	8,75±0,05
Cu-R-ТХ-114	1	512	15000	1:2:2	0,07–2,32	9,59±0,05
Cu-R-ДФГ	2	491	15500	1:2:2	0,07–2,32	9,85±0,05
Cu-R-ТФГ	2	572	16000	1:2:2	0,07–2,32	9,92±0,04
Cu-1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой-ЦТМАВr [11]	2,8–10,5	490	14700	1:1	0,63–6,39	–

Таблица 3

Результаты кондуктометрического титрования раствора Cu-R
 раствором третьего компонента (ТритонX-114, ДФГ, иТФГ ($m \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$))

Table 3

Result of the conductometric titration of the Cu-R solution
 with solution of third component (TritonX-114, DFG, and TFG ($m \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))

Комплекс	V_{Ni} , мл									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
R	1,95	1,92	1,90	1,88	1,87	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84
R-TX-114	1,81	1,79	1,77	1,75	1,73	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
R-ДФГ	1,77	1,74	1,72	1,68	1,65	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
R-ТФГ	1,70	1,64	1,62	1,58	1,55	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53

Таблица 4

Допустимые соотношения посторонних ионов к меди(II) при его определении
 в виде однородно- и смешаннолигандных комплексов ($C_{Cu}=2 \cdot 10^{-5}$, погрешность 5%)

Table 4

Valid ratios of foreign ions to copper(II) in determining copper(II)
 in the form of mono- and mixed-ligand complexes ($C_{Cu}=2 \cdot 10^{-5}$, error 5%)

Посторонние ионы	CuR	CuR-ТритонX-114	CuR-ДФГ	CuR-ТФГ
Na ⁺	*	*	*	*
K ⁺	*	*	*	*
Ca ⁺²	625	*	*	*
Ba ⁺²	43	*	*	*
Cd ⁺²	813	813	1792	1792
Zn ⁺²	609	1016	1523	1523
Mn ⁺²	172	859	1800	1800
Mg ⁺²	375	*	*	*
Cr ⁺³	17	654	850	850
Al ⁺³	422	856	664	856
Fe ⁺³	18	220	220	220
Co ⁺⁴	19	1040	780	1040
Ni(II)	18	90	90	181
Pb ⁺⁴	64	128	64	128
V ⁺⁵	159	425	300	425
F ⁻	100	*	*	*
EDTA	4562	*	*	*

* Посторонние ионы не мешают определению ионов меди(II).

Методика анализа. Навеску образца фа- соли и зерен овса массой 300 и 400 г соответ- ственно после высушивания помещают в гра- фитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 550–750 °С до полного разложения органиче- ских веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃ в чашке из стек- лоуглерода и трижды обрабатывают 4–5 мл HCl при 60–70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть рас- твора переводят в мерную колбу емкостью

25 мл, добавляют 2 мл 1·10⁻³ М раствора реа- гента, 2 мл 10⁻²М раствора трифенилгуанидина и доводят объем до метки раствором pH = 2. Оптическую плотность раствора измеряют на приборе КФК-2 при λ = 540 нм на фоне кон- трольного опыта в кювете с толщиной слоя 1 см. Содержание меди находят по предварительно построенному градуированному графику.

Результаты, полученные авторами по пред- ставленной методике, сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (ААС). Из табл. 5 видно, что данные хорошо согласуют- ся между собой.

Таблица 5

Результаты определения меди(II) в пищевых крупах(n=5; P=0,95)

Table 5

Results of copper(II) determination in food grain (n = 5; P = 0.95)

Анализируемый объект	Найдено Cu, % масс.	
	R+ТФГ	ААС
Зерна овса	$(7,04 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(7,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
Фасоль	$(6,56 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(6,48 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения меди спектрофотометрическим методом использован азопроизводный хромотроповой кислоты. Структура реагента изучена методом ЯМР- и ИК-спектроскопии, а чистота проверена бумажной хроматографией. Определены константы диссоциации реагента.

Комплексообразование меди с реагентом в присутствии третьих компонентов (ТХ-114,ДФГ и ТФГ) исследовано спектрофотометрическим методом: определены оптимальные условия комплексообразования и характеристики комплексов (pH_{opt} , λ_{opt} , молярные коэффициенты поглощения, состав комплексов, интервал подчинения закону Бера, константы устойчивости). Определено, что в присутствии третьего компонента некоторые аналитические параметры реакции увеличиваются. Методом

наименьших квадратов определены коэффициенты в уравнениях градуировочных графиков.

При оптимальных условиях комплексообразования Cu-R титровали раствором третьих компонентов (ТХ-114,ДФГ и ТФГ) кондуктометрическим методом. Результаты показывают, что чем меньше удельная электропроводность, тем больше устойчивость комплексов.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на реакции комплексообразования. Установлено, что реакции с модифицированными формами реагентов характеризуются более высокой избирательностью. Разработаны высокоточные, воспроизводимые и правильные методики определения меди(II) в объектах окружающей среды (например, таких как зерна овса и фасоль).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ahmed M.J., Zannat T. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in same real environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazone // Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry. 2012. Vol. 13. Issue 1. P. 22–35.
2. Javad S.K., Ali S.K., Hameed S.M. Spectrophotometric determination of micro amount of copper(II) in different environmental and vital samples by new organic reagent // Iraqi National Journal of Chemistry. 2001. Vol. 43. P. 299–309.
3. Turkoglu O., Soylak M. Spectrophotometric determination of copper in natural waters and pharmaceutical samples with chloro(phenyl) glyoxime // Journal of the Chinese Chemical Society. 2005. Vol. 52. P. 575–579.
4. Kumar B.N., Kanchi S., Bisetty K., Jyothi N.V.V. Analytical and biological evaluation of Schiff's bases spectrophotometric analysis of copper(II) in water and soil samples // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2014. Vol. 1. Issue 1. P. 1–7. DOI: 10.4172/jreac.1000106
5. Tekale P., Tekale S., Lingayat S., Pabrekar P.N. Extractive Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 1-phenyl-1-hydrazonyl-2-oximino propane-1,2-dione // Science Research Reporter. 2011. Vol. 1. Issue 2. P. 83–87.
6. Tehrani M.B., Shamsa F.S., Shams S., Farahani M.M. Spectrophotometric Determination of Copper in Serum using 6-(2-Naphthyl)-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione // Asian Journal of Chemistry. 2010. Vol. 22. Issue 1. P. 21–26.
7. Сулхнеджат Р.Н. Новая фотометрическая методика определения меди(II) в природных объектах // Вестник Бакинского университета. 2012. N 2. С. 30–34.
8. Karnad S., Rao B.M. Spectrophotometric determination of copper using o-vanillinidine-2-amino-4-ethylbenzothiazole as a chromogenic reagent // Der Pharmacia Lettre. 2015. Vol. 7. No. 10. P. 281–284.
9. Ali K.J., Mohamed L.A., Ali F.J., Alshukri H.N. New spectrophotometric determination of copper(II) using an organic reagent derived from imidazole and 4-aminoantipyrine and applied onto different samples // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences JCPS. 2015. Vol. 8. Issue 2. P. 201–207.
10. Махмудов К.Т. Исследование комплексообразования меди(II) с азопроизводными дибензоилацетона // Вестник Бакинского университета. 2011. N 4. С. 36–43.
11. Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67 N 4. С. 364–372.
12. Kocharekar A.R., Thakkar N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) and its applications in pharmaceutical samples and alloys // Journal of Scientific & Industrial Research. 2004. Vol. 63. P. 283–286.
13. Vadiraj K.T., Belagali S.L. Spectrophotometric determination of copper (II) in industrial effluent samples using sulfanilic acid as a ligand system // Bulgarian Chemical Communications. 2014. Vol. 46. Issue 3. P. 447–451.
14. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981. 248 с.
15. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 416 с.
16. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д. // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. N 6. С. 2069–2076.
17. Назаренко В.А., Антонович В.П., Навская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
18. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа: 5-е изд., перераб. Л.: Химия, 1986. 432 с.
19. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике: 6-е изд., испр. Л.: Химия, 1971. 824 с.
20. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.

REFERENCES

1. Ahmed M.J., Zannat T. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in same real environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazine. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*. 2012, vol. 13, issue 1, pp. 22–35.
2. Javad S.K., Ali S.K., Hameed S.M. Spectrophotometric determination of micro amount of copper(II) in different environmental and vital samples by new organic reagent. *Iraqi National Journal of Chemistry*. 2001, vol. 43, pp. 299–309.
3. Turkoglu O., Soylak M. Spectrophotometric determination of copper in natural waters and pharmaceutical samples with chloro(phenyl) glyoxime. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2005, vol. 52, pp. 575–579.
4. Kumar B.N., Kanchi S., Bisetty K., Jyothi N.V.V. Analytical and biological evaluation of Schiff's bases spectrophotometric analysis of copper(II) in water and soil samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2014, vol. 1, issue 1, pp. 1–7. DOI: 10.4172/jreac.1000106
5. Tekale P., Tekale S., Lingayat S., Pabrekar P.N. Extractive Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 1-phenyl-1-hydrazonyl-2-oximino propane-1,2-dione. *Science Research Reporter*. 2011, vol. 1, issue 2, pp. 83–87.
6. Tehrani M.B., Shamsa F.S., Shams S., Farahani M.M. Spectrophotometric Determination of Copper in Serum using 6-(2-Naphthyl)-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione. *Asian Journal of Chemistry*. 2010, vol. 22, issue 1, pp. 21–26.
7. Sulkhnedzhat R.N. New photometric method for the determination of copper (II) in natural objects. *Vestnik Bakinskogo universiteta*. 2012, no. 2, pp. 30–34. (In Russian)
8. Karnad S., Rao B.M. Spectrophotometric determination of copper using o-vanillidine-2-amino-4-ethylbenzothiazole as a chromogenic reagent. *Der Pharmacia Lettre*. 2015, vol. 7, no. 10, pp. 281–284.
9. Ali K.J., Mohamed L.A., Ali F.J., Alshukri H.N. New spectrophotometric determination of copper(II) using an organic reagent derived from imidazole and 4-aminoantypyrine and applied onto different samples. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences JPCS*. 2015, vol. 8, issue 2, pp. 201–207.
10. Makhmudov K.T. Study of the complexation of copper (II) with azo derivatives of dibenzoylacetone *Vestnik Bakinskogo universiteta*. 2011, no. 4, pp. 36–43. (In Russian)
11. Samarina T.O., Ivanov V.M., Figurowskaya V.N. Optical and colorimetric characteristics of transition metal complexes with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid in the presence of surfactants. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2012, vol. 67, no. 4, pp. 364–372. (In Russian)
12. Kocharekar A.R., Thakkar N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) and its applications in pharmaceutical samples and alloys. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2004, vol. 63, pp. 283–286.
13. Vadiraj K.T., Belagali S.L. Spectrophotometric determination of copper (II) in industrial effluent samples using sulfanilic acid as a ligand system. *Bulgarian Chemical Communications*. 2014, vol. 46, issue 3, pp. 447–451.
14. Borodkin V.F. *Khimiya krasitelei* [Chemistry of dyes]. Moscow: Khimiya Publ., 1981, 248 p.
15. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. *Kompleksy*. [Complexones]. Moscow: Khimiya Publ., 1970, 416 p.
16. Astakhov K.V., Verinikin V.B., Zimin V.I., Zvereva A.D. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1961, vol. 6, no. 6, pp. 2069–2076. (In Russian)
17. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Navskaya E.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh* [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow: Atomizdat Publ., 1979, 192 p.
18. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodom analiza* [Practical Guide for Photometric and Spectrophotometric Analysis]. Leningrad: Khimiya Publ., 1986, 432 p.
19. Batuner L.M., Pozin M.E. *Matematicheskie metody v khimicheskoi tekhnike* [Mathematical methods in chemical engineering]. Leningrad: Khimiya Publ., 1971, 824 p.
20. Khudyakova T.A., Kreshkov A.P. *Teoriya i praktika konduktometricheskogo i khronokonduktometricheskogo analiza* [Theory and practice of conductometric and chronoconductometric analysis]. Moscow: Khimiya Publ., 1976, 304 p.

Критерии авторства

Марданова В.И., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Марданова В.И., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Vusala İ. Mardanova, Sevinjh R. Hajiyeva, Famil M. Chyragov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Vusala İ. Mardanova, Sevinjh R. Hajiyeva, Famil M. Chyragov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Марданова Вусала Исмаил,
к.х.н.,
Бакинский государственный университет,
✉ e-mail: vusala_chem@mail.ru

Гаджиева Севиндж Рафик,
д.х.н., профессор,
Бакинский государственный университет,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Чырагов Фамиль Муса,
д.х.н., профессор,
Бакинский государственный университет,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

AUTHORS' INDEX

Vusala I. Mardanova,
Ph.D. (Chemistry), Researcher,
Baku State University,
✉ e-mail: vusala_chem@mail.ru

Sevinjh R. Hajiyeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Baku State University,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Famil M. Chyragov,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Baku State University,
e-mail: fidan_chem@rambler.ru