

УДК: 543:422.3.272.81.:547.97:544.032.732

4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1 — РЕДОКС-РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ(II)

© 2008 А. Н. Чеботарев¹, И. С. Ефимова¹

Изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе ртуть(II) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1; определены химико-аналитические характеристики и состав образующихся комплексов, при различных рН. Установлено влияние поверхностно-активных веществ и органических растворителей различной природы на чувствительность исследуемой реакции, которая предлагается в качестве новой аналитической формы на ртуть(II).

Ртуть является одним из основных и наиболее токсичных загрязнителей окружающей среды, что обусловлено способностью разных ее форм адсорбироваться и накапливаться в объектах живой и неживой природы [1]. Существует большое количество спектрофотометрических методов определения содержания ртути(II) в водах различных категорий, основанные на реакциях комплексообразования металла (М) с органическими реагентами (ОР). Большинство таких реакций, согласно теории Льюиса, протекает по кислотно-основному механизму, что свойственно многим металлам-комплексообразователям и, как следствие, обладают малой селективностью [2]. Так, широко распространенная реакция определения ртути(II) с дитизоном, в фазе хлороформа, является мало избирательной и требует проведение дополнительных приемов пробоподготовки [3].

Особый интерес представляют реакции комплексообразования сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) химической системы. Резко сужает круг М и ОР способных принимать участие в таких реакциях без введения вспомогательных веществ, их относительная величина ОВП, которая обуславливает начало взаимного окисления-восстановления, с изменением химического сродства новых форм ОР и М, способствующее образованию устойчивого комплексного соединения (КС) определенной стехиометрии. Преимущество таких реакций в химическом анализе, проявляется в увеличении их избирательности [4, 5].

Наряду с селективностью, одной из важных метрологических характеристик является чувствительность используемых реакций, которая может быть повышена за счет введения в исследуемые системы дополнительных компонентов: поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы и структуры [6, 7], а также частичная замена воды на органические растворители [8, 9].

В данной работе в качестве редокс-реагента на ртуть(II), нами предложен кислотный азокраситель — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин - КАН), с высокой устойчивостью собственной окраски, как в твердом состоянии, так и в растворе. Ранее авторами [10] была предпринята попытка использования указанного азокрасителя в качестве редокс-реагента на хром(VI).

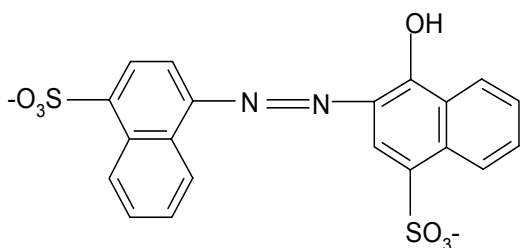
Исходя из выше изложенного, цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей взаимодействия Hg(II) с КАН в водных и водно-органических растворах и установление основных химико-аналитических характеристик исследуемой химической реакции, а также влияние ПАВ и органических растворителей с различными физико-химическими свойствами на химико-аналитические характеристики.

Объекты исследования. Кармоазин — кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 458 г/моль (Н-форма), устойчив на воздухе и мало гигроскопичен, хорошо растворим в воде и органических растворителях, термически устойчив ($t_{пл}$ 125-130 °С). Установлено, что в интервале кислотности среды (рН 2÷7), максимум светопоглощения реагента

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра аналитической химии, 65026, Одесса, ул. Дворянская, 2

остается постоянным ($\lambda_{\text{макс}}=530$ нм, $\varepsilon_{\text{макс}}=1,5 \cdot 10^4$), что свидетельствует об неизменности его структуры в указанном диапазоне pH.

Исходные водные растворы используемых компонентов, с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л готовили растворением точной навески веществ (х.ч.) в дистиллированной воде, а растворы более низких концентраций – последующим разбавлением. Для создания и поддержания необходимой кислотности использовали уксусно-ацетатные буферные растворы [11].



В качестве третьего компонента в системе ртуть(II)—кармоазин, использовали наиболее широко распространенные в химическом анализе представители ПАВ различных классов: неионогенный (твин-80), анионный (тетрадецилсульфат натрия - ТДСНа) и катионный (цитилпиридиний хлорид - ЦПСИ), а также ряд диполярных растворителей (метанол - МеОЛ, диметилкетон - ДМК,

ацетонитрил - АН, диметилацетамид - ДМАА, диметилформаид - ДМФА, диметилсульфоксид - ДМСО), выбор которых основывался на свойствах, определяющих их поведение в растворах.

Желатин (Ж), как полидисперсная смесь полипептидов в водном растворе образует длинные цепочки собственных молекул с поперечными водородными связями, в среде которых жесткая фиксация сочетается с оптимальной кинетической лабильностью и стабильностью образующихся комплексных соединений [12]. Учитывая отмеченное, состояние и поведение желатина в водных растворах, с определенными допущениями, можно рассматривать как полимерного неионогенного ПАВ.

Известно [9], что молекулы многих органических растворителей, в частности диполярных, не являются индифферентными в химических системах. Так, частичная замена воды на органический растворитель, в значительной мере влияет на нарушение целостности гидратной оболочки металла и изменение активности воды. При этом, в зависимости от величины их дипольного момента, диэлектрической проницаемости и донорного числа, возможно вхождение молекул растворителя во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Аппаратура и методики исследования реакции комплексообразования в системе Hg(II)-КАН. Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, смешивали в разных мольных соотношениях Hg(II):КАН, в интервале pH 2÷7. Светопоглощение полученных растворов комплексов регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в видимой области спектра, при толщине поглощающего слоя $l=1$ см, через 10-15 минут после сливания компонентов реакции. Редоксметрическое титрование растворов Hg(II) раствором КАН, проводили на иономере ЭВ-74, с использованием платинового электрода в качестве индикаторного. Для этого, в колбы на 100 мл вносили 8 мл Hg(II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, добавляли 30 мл уксусно-ацетатной буферной смеси с заданным значением pH и доводили общий объем до 100 мл. Полученные растворы Hg(II) переносили в стаканы и титровали раствором КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение

Проведены эксперименты по исследованию взаимодействия КАН с различными представителями p- d- и f-элементов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Установлено, что данный реагент не вступает в реакции комплексообразования с ионами металлов, без предварительной стадии взаимного окисления-восстановления. Выступая восстановителем, кармоазин способен вступать в реакции взаимодействия с элементами переменной валентности в высших степенях окисления, с последующим их связыванием в прочные комплексы с его окисленной формой. В работе [13] показано, что из числа известных редокс-пар с КАН способны реагировать: $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, согласно их величинам ОВП. Автором [14] отмечено, что изменение степени окисления ионов металлов в процессе реакции с некоторыми ОР, часто оказывается достаточным чтобы препятствовать их взаимодействию с другими ОР, что в свою очередь приводит к увеличению селективности рассматриваемых реакций.

Результаты спектрофотометрических исследований реакции комплексообразования в системе Hg(II)-КАН в зависимости от pH среды, представлены на рис. 1.

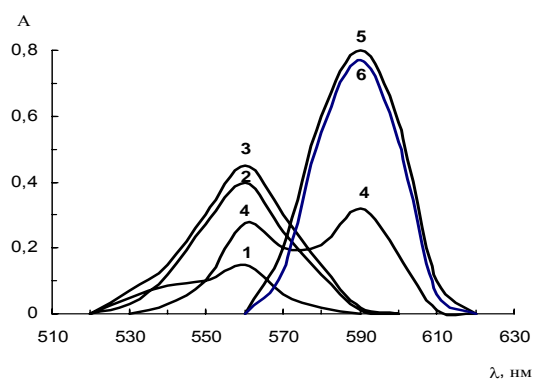


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов ртути(II) с кармоaziном в зависимости от кислотности среды: 1 – pH 2; 2 – pH 3; 3 – pH 4; 4 – pH 5; 5 – pH 6; 6 – pH 7 ($C_{\text{Hg(II)}} = C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Из рис.1. следует, что в интервале pH 2÷4 (кривые 1, 2, 3) образуется только одно соединение КС(I) с $\lambda_{1\text{макс}}=560$ нм; при pH 5 (кривая 4) образуется смесь комплексов с $\lambda_{1\text{макс}}=560$ нм и $\lambda_{2\text{макс}}=590$ нм. А в интервале pH 6÷7 (кривые 5, 6) образуется второе соединение КС(II) с $\lambda_{2\text{макс}}=590$ нм. Наблюдаемые различия в электронных спектрах полученных комплексов в зависимости от pH, можно объяснить с позиции мономерного гидролиза ионов Hg(II) в разбавленных водных средах [15]. По нашему мнению, наличие максимума светопоглощения $\lambda_{1\text{макс}}=560$ нм, обусловлено взаимодействием катионной гидроксоформы HgOH^+ и КАН с образованием КС(I), а наличие вто-

рой полосы с $\lambda_{2\text{макс}}=590$ нм, связано с образованием КС(II) и является результатом взаимодействия молекулярной гидроксоформы $\text{Hg}(\text{OH})_2$ и КАН.

На рис.2 представлены кривые окислительно-восстановительного титрования водных растворов Hg(II) раствором КАН, при оптимальных значениях pH комплексообразования КС(I) (pH 4) и КС(II) (pH 6).

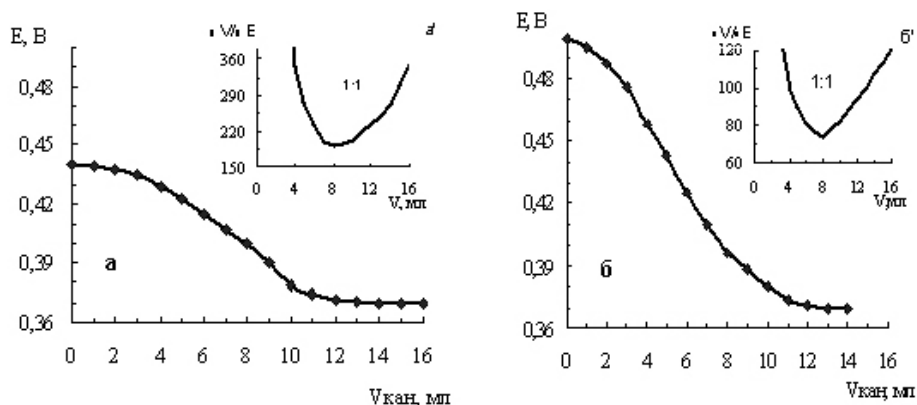


Рис. 2. Редокс-метрическое титрование водного раствора ртути(II) раствором кармоaziна: а – pH 4; б – pH 6.

В обоих случаях, в процессе титрования наблюдается заметное снижение потенциала системы от 0,44 В до 0,37 В (pH 4) и от 0,50 В до 0,37 В (pH 6). При этом формы интегральных кривых титрования, свидетельствуют об участии в окислительно-восстановительном процессе относительно слабых окислителя - ионов Hg(II) и восстановителя – ионов КАН, что и обуславливает размытость точки эквивалентности на потенциометрических кривых. Как следует из кривых титрования построенных по методу Грана (рис. 2а', 2б') точка эквивалентности, и в одном и в другом случае, приходится на 8 мл раствора КАН, заданной концентрации, что отвечает соотношению Hg(II):КАН=1:1. При этом, ион Hg(II) восстанавливается до Hg(I), а КАН окисляется до азоксисоединения – кармоазона (КОН) [16], с последующим их связыванием в прочный комплекс состава 1:1. При этом одинаковые значения потенциала 0,37 В в конечной точке титрования с образованием соответствующего комплекса, свидетельствует об идентичном электронном окружении ионов Hg(I) в обоих случаях. Однако, наблюдаемые различия в $\lambda_{1\text{макс}}$ и

$\lambda_{2\text{макс}}$ полученных комплексов, по всей вероятности, связаны с различным лигандным окружением иона Hg(I).

На основании сравнительного анализа химико-аналитических характеристик образующихся комплексов (КС(I) и КС(II)), полученных спектрофотометрическим методом с использованием известных классических подходов [17] (Остромысленского-Жоба, Бента-Френча, насыщения, Асмуса) в качестве основной аналитической формы выбран комплекс с лучшими показателями, а именно: КС(II). Так, для КС(I): $\Delta\lambda_{1\text{макс}}=30$ нм; $\varepsilon_{1\text{макс}}=0,80\cdot 10^3$; $\Delta E_1=0,07$ В, а для КС(II): $\Delta\lambda_{2\text{макс}}=60$ нм; $\varepsilon_{2\text{макс}}=1,5\cdot 10^3$; $\Delta E_2=0,13$ В.

При изучении влияния ПАВ на химико-аналитические характеристики КС(II) установлено, что максимальный аналитический сигнал с учетом оптимальных условий и выполнения основного закона светопоглощения, наблюдается при следующих условиях:

$$C_{\text{Hg(II)}}=C_{\text{КАН}}=5\cdot 10^{-5} \div 1\cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } C_{\text{твин-80}}=1\cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } C_{\text{ж}}=0,15\%; C_{\text{ТДСNa}}=1\cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

Таблица 1. Сравнительные химико-аналитические характеристики КС(II) в присутствии ПАВ (P=0,95; n=3)

Система	$\lambda_{2\text{макс}}$, нм	$\varepsilon_{2\text{макс}} \cdot 10^{-3}$	C_{min} , мг/мл
Hg(I)-КОН	590	1,5±0,1	0,014
Hg(I)-КОН – Ж	600	2,0±0,1	0,010
Hg(I)-КОН – твин-80	590	1,7±0,1	0,012
Hg(I)-КОН - ТДСNa	560, 590	1,0±0,1	0,020

Установлено, что при введении ЦПСI в реакционную систему, происходит нарушение гомогенности ее водных растворов, вследствие образования ассоциатов между положительно заряженными ионами ПАВ и отрицательными сульфогруппами КАН. При введении ТДСNa, наблюдаются две полосы $\lambda_{1\text{макс}}=560$ нм и $\lambda_{2\text{макс}}=590$ нм (табл.1), что, по-видимому, вызвано смещением равновесия комплексообразования, за счет изменения кислотности среды вызванное присутствием ТДСNa и, как следствие, образования смеси КС(I) и КС(II). Максимальная чувствительность исследуемой аналитической формы достигнута при введении в реакционную систему желатина, что сопровождается сдвигом $\lambda_{2\text{макс}}$ в длинноволновую область спектра на 10 нм. Наблюдаемый эффект, с нашей точки зрения, связан с внедрением ионов ртути в разветвленную структуру полисвязей желатина, что приводит к нарушению целостности гидратной оболочки, обеспечивающее их беспрепятственное взаимодействие с лигандом. Используемый прием позволяет увеличить молярный коэффициент светопоглощения и снизить минимальный предел определения Hg(II) до 0,010 мг/мл.

В табл.2 представлены результаты исследования влияния диполярных растворителей на химико-аналитические характеристики КС(II) при замене ≈25 об. % водной фазы на органический растворитель в интервале концентраций: $C_{\text{Hg(II)}}=C_{\text{КАН}}=2,5\cdot 10^{-5} \div 1\cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2. Сравнительные химико-аналитические характеристики КС(II) в присутствии органических растворителей (P=0,95; n=3)

	Система	$\lambda_{2\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	C_{min} , мг/мл
1	Hg(I)-КОН-МеОЛ	590	1,4±0,1	0,013
2	Hg(I)-КОН-ДМК	595	1,6±0,1	0,012
3	Hg(I)-КОН-АН	590	2,0±0,1	0,010
4	Hg (I)-КОН-ДМАА	600	1,7±0,1	0,011
5	Hg(I)-КОН-ДМФА	590	1,0±0,1	0,020
6	Hg(I)-КОН- ДМСО	600	4,6±0,1	0,005

Из табл. 2. видно, что максимальная чувствительность исследуемой реакции, достигнута при введении в реакционную систему ДМСО и проявляется в увеличении чувствительности примерно в 2,3 раза, и сопровождается сдвигом $\lambda_{2\text{макс}}$ в длинноволновую область спектра на 10 нм, аналогично желатину. Наблюдаемый эффект обусловлен наибольшими значениями дипольного момента, диэлектрической проницаемости, и величиной донорного числа присущих молекулам ДМСО, а также наличие в молекуле данного органического растворителя атома серы, средство

к которому у ртути значительно больше, чем к атомам кислорода или азота используемых растворителей. Все это обуславливает способность в значительной мере влиять на ближайшее окружение иона ртути и возможность вхождения молекул ДМСО во внутреннюю координационную сферу за счет вытеснения молекул воды.

Важным аргументом в пользу участия молекул ДМСО в формировании состава координационной сферы исследуемого комплекса, является увеличение начальных и конечных значений ОВП реакционной системы. Так, наблюдаемые изменения ОВП процесса комплексообразования в водно-диметилсульфоксидной фазе в два раза больше по сравнению с водной фазой: $\Delta E_{H_2O-DMCO} = 0,090$ В, а $\Delta E_{H_2O} = 0,043$ В, при $C_{Hg(II)} = C_{KAN} = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В целом, нами выявлены и изучены три возможные аналитические формы с различными пределами определения ртути(II): I — Hg(I)-KOH, II — Hg(I)-KOH-Ж, III — Hg(I)-KOH-ДМСО, которые могут быть использованы при разработке спектрофотометрических методик определения ртути(II).

С учетом требований к ПДК ртути(II) в сточных водах промышленных производств [18], в качестве простой, экономически доступной и экспрессной спектрофотометрической методики в дальнейшем может быть предложена новая аналитическая форма Hg(I)-KOH-ДМСО с пределом определения 0,005 мг/мл Hg(II).

Селективность наиболее чувствительной аналитической формы — Hg(I)-KOH-ДМСО, оценена по влиянию на величину аналитического сигнала посторонних ионов, отображающих химический состав сточных вод большинства производств. Найдены соотношения Hg(II): мешающий ион при которых не наблюдается влияние последних на основную реакцию: K^+ (1:1000); Na^+ (1:1000); Mg^{2+} (1:10000); Zn^{2+} (1:5000); Mn^{2+} (1:2000); Cu^{2+} (1:50); Cd^{2+} (1:80); Ni^{2+} (1:75); Co^{2+} (1:50); Al^{3+} (1:5000); Fe^{3+} (1:100); Cr^{3+} (1:10); Ce^{4+} (1:100); F^- (1:15000); Cl^- (1:10000); NO_3^- (1:1000); HCO_3^- (1:1000); SO_4^{2-} (1:1000); HPO_4^{2-} (1:1000); CrO_4^{2-} (1:12000); MoO_4^{2-} (1:9000); WO_4^{2-} (1:10000). Как видно, из представленных результатов, определенное влияние на спектрофотометрические характеристики реакции могут оказывать ионы Cr^{3+} , вследствие образования собственного гидроксида при значении pH комплексообразования Hg(II) с KAN, что приводит к помутнению реакционной смеси.

Таким образом, в данной работе, изучены особенности реакции комплексообразования в окислительно-восстановительной системе ртуть(II) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1; определены химико-аналитические характеристики и природа образования комплексов в широком интервале pH. Установлено влияние поверхностно-активных веществ и органических растворителей различной природы на чувствительность исследуемой реакции, а также выявлены основные три аналитические формы, одна из которых может быть использована при разработке достаточно экспрессной и селективной спектрофотометрической методики определения Hg(II) в сточных водах промышленных производств.

Литература

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. -М.: Химия. -1996. 320 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал. -1998. -№1. -С. 28—36.
3. Гладышев В.П., Левицкая С.А. Аналитическая химия ртути. -М.: Мир. 1971. 324 с.
4. Сергеев Г.М., Шляпунова М.А., Позднякова М.А. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение низких концентраций серы(IV), селена(IV), теллура(IV) и мышьяка(III) // Журн. аналит. химии. -2007. -Т.62. -№5. -С. 465-472.
5. Семенов В.Н., Наумов А.В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди и тиомочевины // Журн. аналит. химии. -2001. -Т.46. -№3. -С. 427-431.
6. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. -2000. -Т.55. -№7. -С. 679-686.
7. Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А. Взаимодействие меди(II) и титана(IV) с пирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестн. Моск. Ун-та. -Сер. 2. Химия. -2003. -Т.44. -№5. - С. 304-312.

8. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Е.Р. Влияние органических растворителей на комплексообразование цинка и меди с хромазуолом // Журн. аналит. химии. -1981. -Т. XXXVI. -Вып. 4. -С. 657-662.
9. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. - Л.: Химия. -1990. -240 с.
10. Кравцова Н.М. Колориметрическое определение хрома кармоазинным методом. // Труды комиссии по аналитической химии. -1958. -Т.8 (XI). -С.161-167.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия. -1971г. - 452с
12. Шорманов В.К., Булатников Г.Г. Фотометрическое определение коллагена. // Журн. аналит. химии. -2006. -Т.61. -№.4. -С. 351-355.
13. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Тез. докл. XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Одесса. - 2007. - С. 247-248.
14. Марченко З. Фотометрическое определение элементов -М.: Мир. -1971. - 501 с.
15. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М: Атомиздат. -1979. -192 с.
16. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир. -1974.-1132 с.
17. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.: Химия. -1964. - 379 с.
18. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: -1992. - 169 с.

Поступила в редакцию 18 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. N. Chebotarev, I. S. Efimova. 4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 — the redox-reagent for spectrophotometric determination of Mercury (II).

Peculiarities of complex-formation in oxidation-reduction system mercury (II) - 4-sulfo-2 (4`-sulфонафталин-1`-азо) нафтол-1 are studied; chemical-analytical characteristics and composition of formed complexes are determined at various pH. Influence of surfactants and organic solvents of the various nature on the sensitivity of investigated reaction which is offered as the new analytical form for mercury (II) is established.