

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 543.422.3:543.62

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Х. А. Мирзаева, З. М. Шихахмедова, М. А. Бабуев

Дагестанский государственный университет

Изучено комплексообразование меди (II) с галлином. Установлены оптимальные условия комплексообразования и рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплекса. Установлено, что при комплексообразовании ион меди (II) реагирует с галлином в соотношении 1:1 с вытеснением двух протонов водорода. Величина коэффициента молярного поглощения равна $1,1 \cdot 10^4$. Прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией меди в растворе наблюдается в пределах от 4 до 30 мкг/мл. Изучена избирательность реакции. Разработана методика экспрессного фотометрического определения меди в алюминиевых сплавах без предварительного отделения. Разработанный метод сопоставим с атомно-абсорбционным и в отсутствие ААС может быть альтернативой последнему.

The complexation of copper (II) with gallium is studied. The optimal conditions of complexation were established and spectrophotometric characteristics of the complex are calculated. It is found that the complexation of copper ion (II) reacts with gallium in a 1:1 ratio with the displacement of two hydrogen protons. The coefficient of molar absorption comes to $1,1 \cdot 10^4$. Straight-line relationship between optical density and concentration of copper in solution is in the range from 4 to 30 mg/ml. The selectivity of the reaction is studied. The technique of the express photometric determination of copper in aluminum alloys without the preliminary separation is developed. It is comparable to the atomic absorption and in the absence of AAS can be an alternative to the latter.

Ключевые слова: комплексообразование; медь; галлий; алюминиевый сплав; методика определения; спектрофотометрия.

Keywords: complexation; copper; gallium; aluminum alloy; method of determination; spectrophotometry.

Медь является матрицей для латуней, бронз и легирующей добавкой в сплавах на основе алюминия. Она входит также в состав почв, природных, сточных, морских и других видов вод в малых количествах. В этой связи актуален поиск новых, более чувствительных, селективных и эффективных в экономическом отношении методик определения в различных по составу и содержанию меди объектах.

Для определения меди предложено большое число хелатообразующих органических соединений различных классов, среди которых важное место занимают оксиазосоединения. Широкое их применение обусловлено следующими преимуществами: высокая чувствительность, большая контрастность реакции, отсутствие влияния буферных смесей различного состава, стабильность оптической плотности комплексов во времени [1].

В данной работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие меди с азокрасителем – галлином в растворе с целью выявления возможного применения данной реакции для определения меди фотометрическим методом. Галлий предложен для фотометрического определения галлия и других металлов, а также для экстракционно-фотометрического определения алюминия [2–4]. Данные по его применению в качестве фотометрического реагента на медь в научной литературе отсутствуют.

На основании электронных спектров светопоглощения реагента и его комплексов с медью в зависимости от pH (рис. 1, 2) установлены оптимальные условия комплексообразования и рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплекса. Взаимодействие галлия с медью наблюдается в области pH 2.0–5.0 с максимальным выходом комплекса при pH 3.2–4.4 (рис. 1).

В условиях комплексообразования максимальное светопоглощение галлия наблюдается при 540 нм, а максимум комплекса смещен bathochromно до 580–590 нм. Отсюда контрастность реакции составляет 40–50 нм. Высокая контрастность сводит к минимуму влияние избытка реагента, увеличивает точность и воспроизводимость результатов.

Окраска раствора комплекса развивается практически мгновенно при сливании компонентов и создании оптимального pH и остается постоянной в течение длительного времени (более суток). Температурный режим от 20 до 80°C практически не влияет на интенсивность окраски. Для количественного связывания меди в комплекс необходим 2–3-кратный избыток реа-

гента.

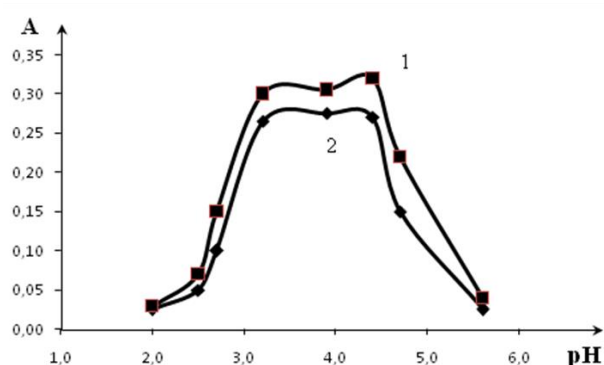


Рис. 1. Зависимость светопоглощения комплекса меди от pH: 1 – 590 нм; 2 – 600 нм; $C_{Cu} = 3.0 \cdot 10^{-5} M$; $C_{Гн} = 6.0 \cdot 10^{-5} M$; $l = 1$ см

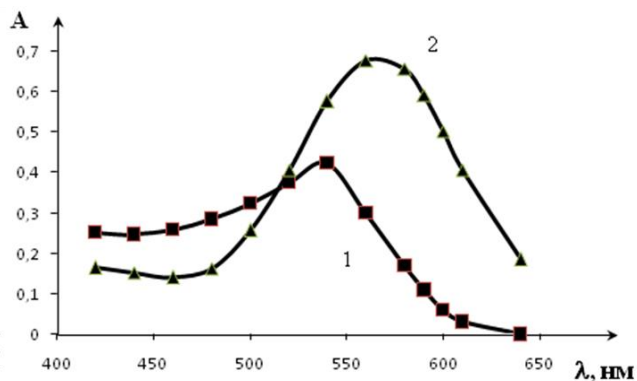
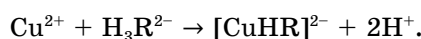


Рис. 2. Спектры поглощения галлиона (1) и его комплекса с медью (2); $C_{Cu} = 3.0 \cdot 10^{-5} M$; $C_{Гн} = 6.0 \cdot 10^{-5} M$; pH = 3.2

Стехиометрия комплекса изучена методом изомолярных серий [5]. Излом при соотношении $Cu:Гн = 1:1$ свидетельствует о взаимодействии одного иона меди с одной молекулой галлиона.

Методом Астахова определено число ионов водорода, вытесняемых при комплексообразовании [5]. Тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ от pH равен 2. Следовательно,

при комплексообразовании ион меди (II) вытесняет два протона водорода. Исходя из приведенных исследований, а также литературных данных по ионному состоянию меди (II) и реагента [1, 3] реакцию комплексообразования в растворе можно записать следующим образом:



Прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией меди в растворе наблюдается в пределах от 4 до 30 мкг/мл. Величина коэффициента молярного поглощения, характеризующая чувствительность, равна $1.1 \cdot 10^4$.

Одной из практически значимых характеристик фотометрических реакций является избирательность. Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование показало, что определению не мешают большинство ионов, сопутствующих меди в объектах (табл. 1).

К одному из преимуществ изучаемой реакции можно отнести отсутствие влияния таких маскирующих веществ, как трилон Б, винная и лимонная кислоты, которые могут увеличить допустимый избыток ионов посторонних металлов при адаптации метода к конкретным объектам. Так, например, мешающее влияние Ni^{2+} , Mn^{2+} , W (III) и 50-кратные количества железа возможно устранить введением трилона Б и лимонной кислоты.

Таблица 1. Мешающее влияние некоторых ионов металлов и маскирующих веществ на определение меди

Посторонний компонент	Соотношение $C_{Me:X}$	A ($\lambda = 580$ нм)	Мешает (+) Не мешает (-)
0	1:0	0.221	
0	1:0	0.232	
Магний	1:1	0.239	–
	1:100	0.240	
Марганец	1:1	0.183	+
Олово	1:10	0.223	–
Вольфрам	1:1	0.321	+
Цинк	1:1	0.242	–
	1:50	0.236	
Кадмий	1:10	0.225	–
Никель	1:1	0.238	–
	1:10	0.242	
Кобальт	1:1	0.292	–
Железо	1:1	0.215	+

	1:50	0.085	
Алюминий	1:1	0.249	–
	1:100	0.231	
Комплексен III	1:100	0.219	–
Винная кислота	1:100	0.236	–
Лимонная кислота	1:100	0.228	–

Анализ экспериментальных данных, полученных в работе, указывает на перспективность применения реакции взаимодействия меди с галлином для разработки фотометрических методов анализа различных объектов на содержание меди без предварительного разделения.

Такие аналитические характеристики комплекса, как контрастность ($\Delta\lambda = 40\text{--}50$ нм), устойчивость окраски во времени и при изменении температуры, высокая чувствительность ($\varepsilon = 1.1 \cdot 10^4$) и избирательность к меди, позволили разработать экспрессный фотометрический метод определения меди в алюминиевых сплавах, который по точности сопоставим с атомно-абсорбционным и более чем в 5 раз чувствительнее широко применяемого метода, основанного на светопоглощении синего аммиакатного комплекса меди.

Определение меди в алюминиевом сплаве. Методика апробирована на модельных растворах и при анализе стандартного образца алюминиевого сплава А1352. Состав образца по паспортным данным (в %) приведен в табл. 2.

Таблица 2. Состав образца А1352

Компонент сплава	Содержание	Компонент сплава	Содержание
Хром	0.45	Олово	0.288
Свинец	0.070	Кремний	16.90
Марганец	0.375	Титан	0.42
Железо	0.85	Цинк	1.85
Медь	1.96	Магний	1.02
Никель	1.95		

Избирательность цветной реакции меди с галлином указывает на то, что определению меди в данном образце не мешают практически все сопутствующие элементы, за исключением Mn и Ni. Для устранения мешающего влияния последних использованы реакции маскирующего комплексообразования с комплексом III и цитратом натрия.

Таблица 3. Результаты определения меди в СО-А 1352 разработанным и атомно-абсорбционным методом ($n = 5$, $P = 0.95$)

Метод анализа	Найдено Cu, %	Среднее	Содержание Cu, % по паспорту	Погрешность		S_r	$\omega \pm \delta$
				Δ_a	Δ_o , %		
Фотометрический Cu – Гн	1.81	1.87	1.86	0.01	0.54	0.09	1.86 ± 0.21
	1.93						
	1.88						
	1.96						
	1.79						
Атомно-абсорбционный	1.85	1.87	1.86	0.01	0.54	0.02	1.86 ± 0.05
	1.90						
	1.92						
	1.83						
	1.84						

Выполнение анализа. Точную навеску сплава, в котором содержание меди не менее 0.01 г, растворяли в 5 мл HNO_3 (пл. 1,4), 10 мл HCl (пл. 1,19), 2 мл 30%-ного H_2O_2 , избыток которого разрушали нагреванием. Нерастворимый остаток отфильтровывали фильтром «белая лента», собирая фильтрат и промывные воды в стакан. Полученный раствор переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Для получения фотометрируемого раствора аликвоту 5–10 мл переносили в мерную колбу объемом 50 мл, вводили по 2 мл ($1.5 \cdot 10^{-3}$ М) раствора галлиона, 10 мл спирта, 10 мл трилона Б (0.1 М) и 2 мл 10%-ного лимоннокислого натрия. Установив pH 3.2, раствор доводили до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность раствора измеряли при 580 нм на фоне раствора реагента. Содержание меди определяли по предварительно построенному градуировочному графику.

Для оценки разработанного метода по метрологическим параметрам параллельно раствор образца анализировали атомно-абсорбционным методом на ААС-1N. Полученные результаты

обработаны и сведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, разработанный метод сопоставим с атомно-абсорбционным и в отсутствие ААС может быть альтернативой последнему.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.552.11.70.18) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.М., Симонова Л.Н. Медь (аналитическая химия металлов). М.: Наука. 1990. 279 с.
2. Каранович Г.Г., Ионова Л.А., Подольская Б.Л. Фотометрическое определение галлия с галлионом // Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13, № 3. С. 439–442.
3. Мирзаева Х.А., Иванова Н.И. Экстракционно-фотометрическое исследование ионных ассоциатов папаверина и хинина с галлионом // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 3. С. 16–19.
4. Мирзаева Х.А., Татаев О.А., Худайнетова М.А. Фотометрическое определение титана в алюминиевых сплавах с галлионом в водно-органических средах // Резервы повышения качества контроля химического состава материалов. ИДНТП. 1987. С. 86.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.

Поступила в редакцию 24.09.2012 г.
Принята к печати 28.09.2014 г.