

УДК 546:543.56

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РЕДОКС-РЕАКЦІЙ У СИСТЕМІ КУПРУМ-ЦІАНІНОВИЙ БАРВНИК

Рушак М.М., Балог Й.С.

Теоретичні обґрунтування.

В аналітичній хімії відомо багато методів визначення Купруму, проте, як правило, всі дослідження стосуються одно- та двовалентних форм [1]. Необхідність розробки нових чутливих і селективних методик визначення Купруму (III) пояснюється науковими дослідженнями останніх десятиріч явища надпровідності і, зокрема, купрумвмісних метало-оксидних надпровідників. Виявилось, що дана високотемпературна кераміка має здатність до надпровідності при формальному ступені окиснення Купруму, який дещо відрізняється від +2 і знаходиться в діапазоні від +2,05 до +2,25 [2]. Зрозуміло, що це можливо лише при наявності в метало-оксидних надпровідниках тривалентного Купруму, і здатність до надпровідності у таких сполук буде прямо пропорційна його кількості.

В літературі описані методики визначення Cu (III) безпосередньо у надпровідниках.

Описана методика йодометричного визначення Купруму (його загального вмісту) та відношень Cu (III) / Cu(II) і Cu (I) / Cu (II) в надпровідникові V-Va-Cu-O [3]. При визначенні загального вмісту Купруму пробу розчиняють у льодяній CH_3COOH ; при визначенні суми Cu (III) і Cu (II), а також Cu (II) в присутності Cu (I) проби розчиняють в суміші 1,2 М KI і 0,6 М HCl. Кислоту нейтралізують розчином аміаку, додають CH_3COOH і титрують йод, що виділився, стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Час аналізу однієї проби приблизно 30 хвилин. Однак чутливість такого методу складає лише 1,5–2 мг Купруму, що явно недостатньо,

порівняно з вимогами для визначення мікрокількостей елементів в надпровідниках.

Відома методика фотометричного визначення Купруму(III) у високотемпературній надпровідниковій кераміці з допомогою органічного реагента тірона [4]. Кольорова реакція Cu(III) з тіроном відбувається у водному розчині при pH = 5-7 в присутності надлишку EDTA. Закон Бера виконується для вмісту Купруму(III) 0,5 – 2,5 мг в 50 мл розчину. Методика характеризується недостатньо низькою межею визначення Купруму(III) – 10 мкг/мл.

Описаний також спосіб визначення, який передбачає використання в якості реагента метилової червоної [5]. Досліджувану пробу розчиняють в нітратній кислоті, додають надлишок реагента метилового червоного в присутності 30 – 40 об. % ацетону і проводять кількісне визначення Купруму(III) фотометричним методом по послабленню забарвлення реагента. За допомогою цього способу можливе визначення Купруму до 0,1 мг, а межа виявлення складає 2,5 мкг в аліквотній частині розчину. Таким чином, чутливість цього методу також є недостатньою в світлі сучасних вимог до чутливості методик аналізу надпровідникових матеріалів.

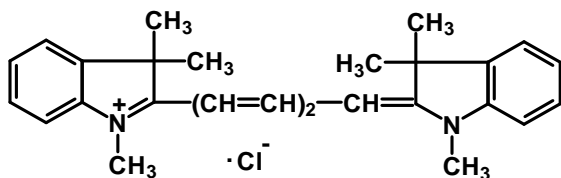
Перспективним напрямком для вирішення проблеми визначення мікрокількостей Купруму (III) в об'єктах надпровідників є використання реакції взаємодії Купруму (III) з катіоном карбоціанінового барвника. Ця реакція носить окисно-відновний характер і в результаті її перебігу Cu (III) відновлюється до Cu (II), а барвник знебарвлюється внаслідок переходу в окиснену форму. Таким чином про

кількість Купруму (III) можна судити по зменшенню інтенсивності забарвлення розчину барвника

Авторами вже були досліджені особливості взаємодії Купруму (III) з такими основними барвниками карбоціанінового ряду, як N,N'-диметилноксіндодикарбоціанін (ДНОДК) та N,N'-диметиліндотрикарбоціанін (ДІТК) [6, 7]. Розроблено методику визначення Cu (III) в зразках надпровідників систем Y-Sr-Cu-O і Y-Ba-Cu-O [8].

Дана робота присвячена дослідженню умов проведення реакції взаємодії Купруму (III) з карбоціаніновим барвником N,N'-диметиліндодикарбоціанін хлоридом (ДІДК).

Формула барвника:



Барвник являє собою кристали темно-синього кольору. Молекулярна маса рівна 418,5. В дослідженнях використовували $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин даного барвника, який готували розчиненням точної наважки N,N'-диметиліндодикарбоціанін хлориду у водно-етанольній суміші (співвідношення 99:1).

Для досліджень використовували стандартний розчин тривалентного Купруму у вигляді дителуратокупрату Калію $K_5[Cu\{TeO_4(OH)_2\}_2]$, приготування якого було проведено за описаною методикою [9].

Вибір оптимальних умов дослідження.

Для встановлення оптимальних умов перебігу реакції було досліджено ряд факторів.

Було досліджено вплив кислотності середовища на процес взаємодії Cu(III) з катіоном основного барвника. На рис.1 зображено залежність зміни оптичної густини розчину ДІДК в присутності Cu(III) від кислотності середовища. Необхідну кислотність середовища створювали за

допомогою амоніачно-ацетатних буферних систем, розчинів сульфатної кислоти, калій гідроксиду.

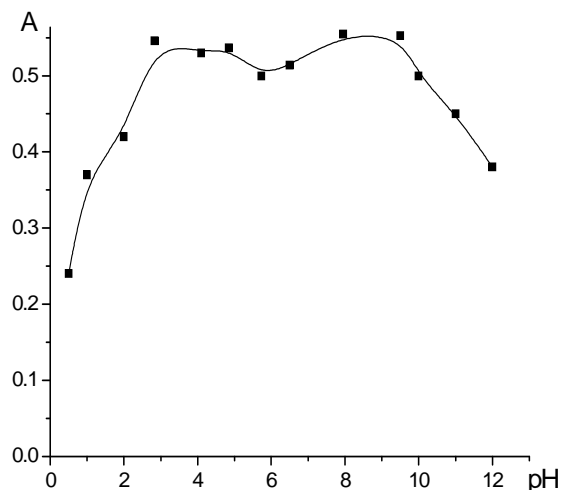


Рис.1. Залежність оптичної густини розчину барвника ДІДК від кислотності середовища в присутності Cu(III).

$C_{Cu(III)} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ДІДК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; амоніачно-ацетатна буферна суміш ($V=1.5$ мл); водно-ацетоновий розчин; $V_{АЦЕТОНУ} = 1$ мл; $V_{ЗАГ} = 5$ мл; $\lambda = 590$ нм; $l = 0,5$ см; КФК-2МП.

Як випливає з рис.1 максимальна оптична густина розчину ДІДК в присутності $4 \cdot 10^{-5}$ М Cu(III) зберігається в широкому інтервалі pH 3-10. Робочою кислотністю середовища при подальших дослідженнях було обрано pH = 8,0.

Реакція взаємодії Cu(III) з катіоном ціанінового барвника ефективна у водно-ацетоновому розчині. Було досліджено вплив співвідношення розчинників (H_2O -ацетон) на оптичну густина розчину ДІДК в присутності Cu(III). Результати представлені на рис.2.

Як випливає з рис.2 оптимальними співвідношеннями води до ацетону є 4:1 або 3,5:1,5. В подальших дослідженнях використовували співвідношення 4:1.

Для з'ясування залежності оптичної густини розчину ДІДК від концентрації Купруму (III) було побудовано калібрувальний графік.

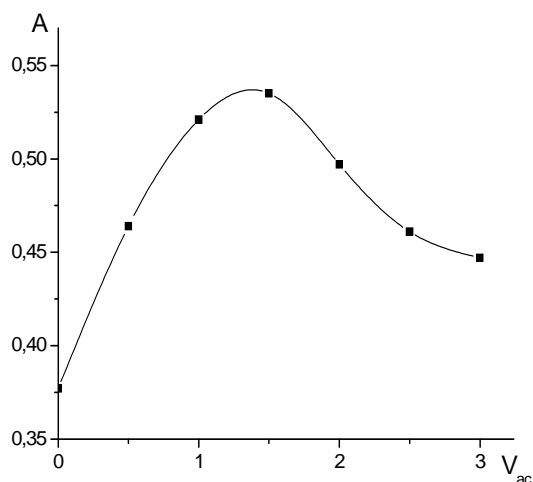


Рис.2. Вплив співвідношення розчинників (H_2O -ацетон) на оптичну густину розчину барвника ДІДК в присутності $Cu(III)$.

$C_{Cu(III)} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ДДК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш ($V=1.5$ мл); водно-ацетоновий розчин; $V_{ЗАГ} = 5$ мл; $\lambda = 590$ нм; $l = 0,5$ см; КФК-2МП.

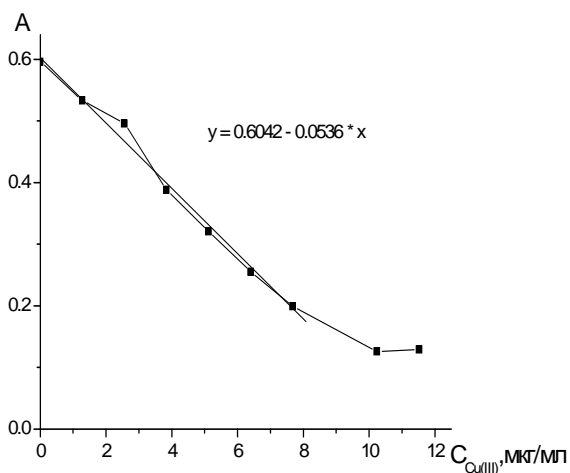


Рис.3. Залежність оптичної густини розчину барвника ДІДК від концентрації $Cu(III)$.

$C_{ДДК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш ($V=1.5$ мл); водно-ацетоновий розчин; $V_{АЦЕТОНУ} = 1$ мл; $V_{ЗАГ} = 5$ мл; $\lambda = 590$ нм; $l = 0,5$ см; КФК-2МП.

Для цього до розчину барвника з постійною його концентрацією ($2 \cdot 10^{-5}$ М) додавали 1 мл ацетону, необхідну кількість амоніачно-ацетатної буферної суміші для створення робочого рН середовища, розрахований об'єм дистильованої води і різну концентрацію $Cu(III)$, щоб загальний об'єм системи був рівний 5 мл та знімали покази оптичної густини. Результати представлені на рис.3. Як випливає з рис.3 прямолінійна залежність оптичної густини розчину від концентрації Купруму (III) виконується в інтервалі концентрацій $Cu(III)$ від 0,6 до 7,7 мкг/мл.

Для прямолінійного відрізка було розраховано рівняння прямої, яке має наступний вигляд:

$$y = 0,6042 - 0,1073 \cdot x$$

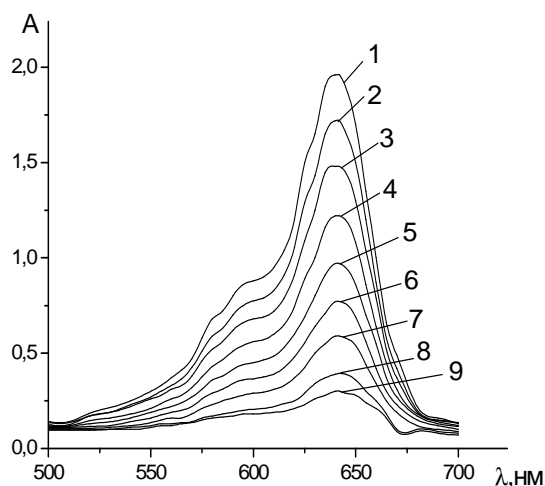


Рис.4. Електронні спектри поглинання розчину ДІДК в присутності $Cu(III)$.

$C_{ДДК} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 8,0; амоніачно-ацетатна буферна суміш ($V=1.5$ мл); водно-ацетоновий розчин; $V_{АЦЕТОНУ} = 1$ мл; $V_{ЗАГ} = 5$ мл; $l = 0,5$ см; СФ-46.

1 – 0,0 мкг/мл $Cu(III)$; 2 – 1,3 мкг/мл $Cu(III)$; 3 – 2,6 мкг/мл $Cu(III)$; 4 – 3,8 мкг/мл $Cu(III)$; 5 – 5,1 мкг/мл $Cu(III)$; 6 – 6,4 мкг/мл $Cu(III)$; 7 – 7,7 мкг/мл $Cu(III)$; 8 – 10,2 мкг/мл $Cu(III)$; 9 – 11,5 мкг/мл $Cu(III)$.

Були також досліджені спектрофотометричні характеристики розчину ДІДК в присутності Cu(III). Відповідні результати представлені на рис.4.

Як впливає з рис. 4 максимум світлопоглинання розчинів ДІДК в присутності Cu(III) спостерігається при $\lambda_{\text{макс}}=642$ нм.

Виходячи з даних, які отримали при побудові спектрів поглинання, були розраховані межі визначення Cu(III) за даною методикою. При $A_{\text{мін}} = 0,001$ нижня межа визначення становить 0,013 мкг/мл Cu(III).

Селективність перебігу реакції Cu(III) з катіонами карбоціанінових барвників, і, зокрема, ДІДК пояснюється можливістю визначати Купрум (III) в присутності Купруму (II), а також інших компонентів метало-

оксидних надпровідників (Y^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

Таким чином, досліджено реакцію взаємодії Купруму (III) з основним карбоціаніновим барвником N,N'-диметиліндокарбоціаніном (ДІДК) у водно-ацетоновому середовищі і встановлено оптимальні умови перебігу цієї реакції. Визначенню Купруму (III) будуть заважати сильні відновники, які здатні відновити Cu(III) до Cu(II), а також сильні окисники, які за даних умов досліду також здатні вступати в реакцію взаємодії з катіоном карбоціанінового барвника. Отже, дану реакцію можна використати для визначення мікрокількостей Купруму (III) в зразках об'єктів надпровідників.

Література

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с. (Аналитическая химия элементов).
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. - 2000. - Т.69, N1. - С. 3-40.
3. Saito Y., Noji T., Hirokawa K. et al. Determination of valence of copper and oxygen deficiency in super conducting $Sr_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$ // Jap. J. Appl. Phys. -1987. - Pt 2. - V.26, N5. - P. L838-L2839.
4. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б. Фотометрическое определение меди(III) в высокотемпературной сверхпроводящей керамике с применением тирона // Журн.аналит.химии. -1989. -Т.44, №10. -С.1888-1890.
5. А.с. 1579225 СССР, МКИ G01 N31/32. Способ определения меди (III) в тройных оксидах иттрия, бария и меди / В.В.Кузнецов, Э.К.Захаров, О.В.Бирюкова, Л.П.Злотникова. Заявлено 10.11.88.
6. Балог Й.С., Рушак М.М. Спектрофотометричне вивчення реакції Купруму(III) з ціаніновим барвником і її використання в аналітичній хімії // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2002. – N 7. – С.98-101.
7. Рушак М.М., Балог Й.С., Когутич Н.В. Аналітична хімія Купруму(III). Особливості спектрофотометричного визначення Купруму(III) з використанням основних барвників // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2003. – N 9. – С. 18-23.
8. Патент 67657А (Україна), МКИ G 01 N 31/22. Спосіб фотометричного визначення купруму (III) / Балог Й.С., Рушак М.М., Базель Я.Р., Сливка В.Ю., Зимомря І.І. (Україна); Заявл.04.11.2003. Опубл.15.06.2004. Бюл.№6.
9. Бланк А.Б., Гайдук О.В., Друзенко Т.В. и др. Определение состава сверхпроводящих композитов YBaCuO/Ag // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т.51, N5. – С. 547-552.

THE INVESTIGATION AND ANALYTICAL MEANING OF REDOX-REACTION IN SYSTEM COPPER-CYANINE DYE

Rushchak M.M., Balogh I.S.

The reaction between copper(III) and N,N'-dimethylindodicarbocyanine khloride (DIDC) has been examined. The absorbance of the DIDC in solution is proportionate to 0,6-7,7 mg/cm³ Cu(III) at a reagent concentration of 2·10⁻⁵M ($\lambda_{\text{макс}} = 642$ nm). A spectrophotometric procedure will be developed for determination of copper(III) in superconductors.