

УДК 543.4:541.49:54.412.2

ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С АРСЕНАЗО I, АРСЕНАЗО III И ХЛОРФОСФОНАЗО III

В. М. Иванов, Н. В. Ермакова

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия комплексообразования эрбия (III) с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфоназо III. Показано, что удвоение числа функционально-аналитических группировок в органическом реагенте повышает контрастность и чувствительность реакции и снижает рН комплексообразования. Определены цветометрические характеристики комплексов эрбия. Вычислены уравнения градуировочных графиков и молярные коэффициенты некоторых цветометрических функций в диапазоне содержаний 2,5–60 мкг эрбия в 25 мл раствора. Показано, что использование цветометрических функций позволяет увеличить чувствительность на 1,5–2,0 порядка по сравнению с фотометрическим методом.

Для определения микрограммовых количеств редкоземельных элементов (РЗЭ) наиболее часто используют фотометрические методы с органическими реагентами. Электронное строение РЗЭ обуславливает их координацию с донорными атомами азота и кислорода, а разнообразие функционально-аналитических групп с этими атомами объясняет большой ассортимент органических реагентов на РЗЭ. Среди последних чаще всего используют азосоединения гетероциклического ряда типа ПАН, ПАР, ПААФ [1], моно- и бис-азосоединения ряда хромотроповой кислоты, содержащие в качестве диазосоставляющей фениларсоновую или фенилфосфоновую кислоты [2].

Для объективного выбора аналитического реагента целесообразно сопоставление всех характеристик как самих реагентов, так и их комплексов с ионами РЗЭ. Большую информацию о свойствах дают оптические методы, в том числе и предлагаемые в последние годы спектроскопия диффузного отражения (СДО) и цветометрия.

Метод СДО позволяет предварительно концентрировать ионы на матрицах различной природы (модифицированных органическими реагентами, используемыми для фотометрического определения в растворах или содержащих функциональные группы). В этом случае после сорбции ионов их проявляют фотометрическими реагентами и определяют методом СДО. Сочетание концентрирования сорбцией и определения методом СДО позволяет повысить чувствительность в 20–50 раз.

Еще больше возможностей дает цветометрия, позволяющая выявить различие в координатах цвета для последующего определения, а также в сочетании с концентрированием сорбцией и использованием наиболее чувствительных цветометрических функций повысить чувствительность на 1,5–2,0 порядка.

Цель данной работы – выбор оптимальных условий комплексообразования РЗЭ (на примере эрбия) с арсеназо I, его бисазоаналогом арсеназо III и аналогом последнего хлорфосфоназо III, определение цветометрических характеристик комплексов и выбор самых чувствительных из них.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор эрбия готовили растворением навески Er_2O_3 «ч.д.а.» в 2 мл конц. HNO_3 при нагревании и последующем разбавлении во-

дой. Концентрация металла составила 2,08 мг/мл (определено комплексонометрическим титрованием в присутствии ПАР). Растворы меньшей концентрации готовили соответствующим разбавлением водой (кислотность раствора составляла 0,07–0,10 М по HNO_3). Водные растворы арсеназо I (0,05%-й), арсеназо III и хлорфосфоназо III (0,1%-е) готовили по точной навеске препаратов «ч.д.а.», а затем разбавляли водой. Оптимальную кислотность создавали буферными растворами, приготовленными из смесей HCl , CH_3COONa , CH_3COOH и NH_3 .

Аппаратура. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 ($l = 1$ см), диффузное отражение и цветометрические функции – на колориметре Спектротон (ОКБА «Химвавтоматика», Чирчик) ($l = 0,5$ см), рН растворов контролировали стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-74.

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили раствор эрбия (10 мкг/мл), 0,01%-й раствор реагента, создавали необходимую кислотность и разбавляли водой до метки. После перемешивания контролировали рН и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, диффузное отражение, цветометрические функции).

Результаты и их обсуждение

Состояние реагентов в растворах. Фосфорная и мышьяковая кислоты близки по константам диссоциации: $pK_1 = 2,15$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,0$ для H_3PO_4 и $pK_1 = 2,25$; $pK_2 = 6,77$; $pK_3 = 11,53$ для H_3AsO_4 . Разности $pK_3 - pK_2$ для них практически совпадают: 4,79 и 4,76 соответственно, что в совокупности объясняет сходство распределения их молекулярных и ионных форм. Арилазогруппу можно рассматривать как сильный негативирующий заместитель, усиливающий кислотные свойства этих кислот. Поскольку арсеназо I является шестисоставной кислотой, а арсеназо III и хлорфосфоназо III – восьмисоставными, последовательные константы диссоциации можно сравнивать только для сульфогрупп (pK_1 , pK_2) или для арсеназо III и хлорфосфоназо III ($pK_3 - pK_8$), поскольку они относятся к диссоциации протонов одинаковых функциональных групп. По константам диссоциации сульфогрупп арсеназо I и хлорфосфоназо III сильнее арсеназо III. Характерно, что арсеназо III почти по всем константам более слабая кислота по сравнению с хлорфосфоназо III (кроме

pK_7) (табл. 1). По последовательности диссоциации реагенты можно расположить в следующий ряд:

Группа	Арсенazo I	Арсенazo III	Хлорфосфо- назо III
-SO ₃ H	pK_1, pK_2	pK_1, pK_2	pK_1, pK_2
-As(P)O ₃ H ₂	pK_3	pK_3, pK_4	pK_3, pK_4
As(P)O ₃ H	pK_4	pK_5, pK_6	pK_5, pK_6
-OH	pK_5, pK_6	pK_7, pK_8	pK_7, pK_8

Можно сравнивать также pK_5 арсенazo I с pK_7 для бисазореагентов, а pK_6 арсенazo I соответственно с pK_8 для двух других реагентов. Эти константы различаются внутри одного порядка. Судя по константам диссоциации остатков кислот, хлорфосфоназо III более сильная кислота. Это должно привести к комплексообразованию в более кислой среде, т.е. способствовать повышению селективности реакции, но комплексы с хлорфосфоназо III должны быть менее устойчивы, чем с арсенazo III. Близость констант диссоциации реагентов обуславливает сходство их диаграмм состояния (рис. 1). Ни для одного из реагентов нельзя выделить единственную форму, ответственную за образование комплекса. В простейшем случае для арсенazo I при оптимальном pH 6–8 [8] существуют две формы: H_3R^{3-} и H_2R^{4-} . Для арсенazo III при pH 1,5–3,5, оптимальном для взаимодействия с РЗЭ [2], сосуществуют как минимум три формы: H_7R^- , H_6R^{2-} и H_5R^{3-} . Однако при pH 2,9–3,1 реагент находится почти полностью (60%) в форме H_6R^{2-} , что позволяет считать ее ответственной за комплексообразование с эрбием. Хлорфосфоназо III взаимодействует с РЗЭ при pH 2–4 [9]. При такой кислотности реагент находится преимущественно в трех формах: H_6R^{2-} , H_5R^{3-} и H_4R^{4-} , причем приписать роль комплексообразующей одной из них не представляется возможным. При сравнении констант диссоциации реагентов и соответствующих неорганических кислот видно, что они сильно отличаются по величине. Однако между диаграммами состояния можно выявить определенное сходство. Так, область pH начала образования формы H_3R^{3-} для арсенazo I (диссоциации первого протона арсоногруппы), а также этой же формы для хлорфосфоназо III (pK_3) близки к первым константам диссоциации мышьяковой и фосфорной кислот. То же можно сказать о pK_2 мышьяковой кислоты и pK_4 арсенazo I или pK_5 арсенazo III. Некоторые аномалии ждут своего объяснения.

Таблица 1

Константы диссоциации реагентов [3–7]

pK_n	Арсенazo I	Арсенazo III	Хлорфосфо- назо III
pK_1	0,07	0,64	0,03
pK_2	1,16	2,52	1,06
pK_3	2,72	3,50	2,04
pK_4	7,17	4,86	2,80
pK_5	10,54	6,96	5,38
pK_6	12,2	8,43	7,17
pK_7	–	9,68	10,21
pK_8	–	12,14	11,01

Оптические характеристики комплексов. Спектр поглощения комплекса эрбия с арсенazo I имеет один максимум при 560 нм (pH 7,3). Максимум светопоглощения реагента в этих условиях находится при 505 нм, изобестическая точка – при 535 нм. Несмотря на достаточно большую контрастность, спектры довольно сильно перекрываются, что делает необходимым учет поглощения реагента при всех измерениях. Спектры поглощения комплексов эрбия с арсенazo III и хлорфосфоназо III имеют по два узких максимума при 605 ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$) и 655 ($\epsilon = 5,2 \cdot 10^4$) нм для арсенazo III; 610 ($1,5 \cdot 10^4$) и 670 ($3,1 \cdot 10^4$) нм для хлорфосфоназо III. Целесообразнее использовать второй максимум, так как оптическая плотность в нем выше и контрастность больше. Для хлорфосфоназо III эти преимущества несколько уменьшаются, так как при 650 нм реагент поглощает довольно сильно. Поскольку спектры светопоглощения арсенazo III и его комплекса с эрбием практически не перекрываются, его использовать гораздо удобнее. Контрастность реакций комплексообразования у обоих реагентов (100 и 115 нм для арсенazo III и хлорфосфоназо III соответственно) выше, чем для реакции с арсенazo I (55 нм) (табл. 2).

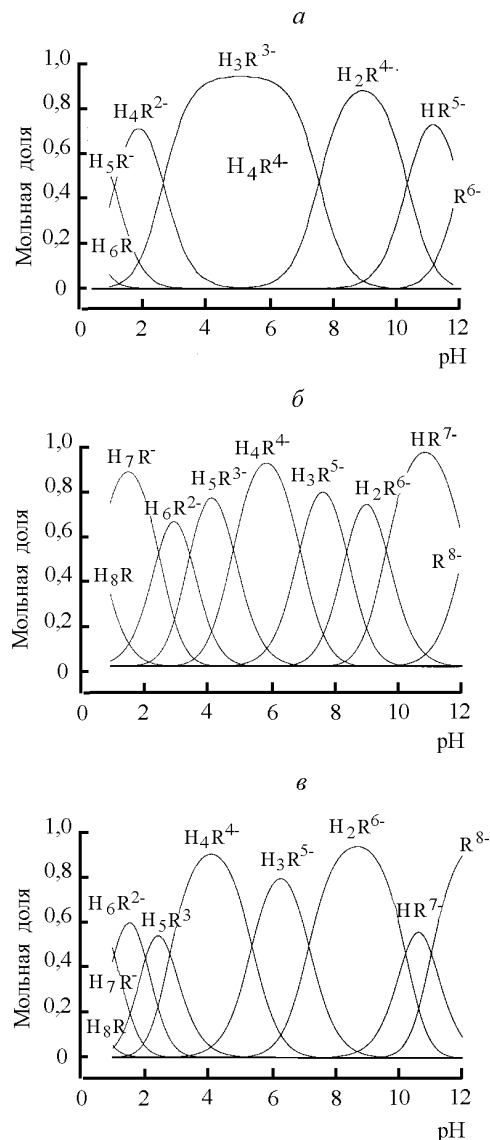


Рис. 1. Диаграмма состояния арсенazo I (а), арсенazo III (б) и хлорфосфоназо III (е)

Т а б л и ц а 2

Химико-аналитические характеристики и оптимальные условия образования комплексов эрбия

Характеристика	Арсенazo I	Арсенazo III	Хлорфосфо- назо III
λ_{max} реагента, нм	505	540	570
λ_{max} комплекса, нм	560	655	670
$\Delta\lambda$, нм	55	115	100
$\text{pH}_{\text{опт}}$	6,0–8,5	2,5–4,5	2,0–5,0
$\epsilon_{\text{K}} \times 10^{-4}$	$2,4 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,3$
$\epsilon_{\text{P}} \times 10^{-3}$	3,7	3,0	7,7
$\epsilon_{\text{K}}/\epsilon_{\text{P}}$	5,9	17,0	4,2

Влияние pH. Для комплексов эрбия с арсеназо I зависимость оптической плотности от pH представляет собой кривую с широким плато при pH 6,0–8,5. В более кислой среде комплекс не образуется, в щелочной среде оптическая плотность резко возрастает из-за диссоциации реагента, что делает работу в этой области неудобной. Зависимость $A - \text{pH}$ для бисазосоединений имеет колоколообразную форму с плато при pH 2,5–4,5 и 2,0–5,0 для комплексов с арсеназо III и хлорфосфоназо III соответственно. Видно, что оптимальный интервал pH при переходе к бисазосоединениям смещается в кислую область (рис. 2).

Соотношение компонентов в комплексах определяли обработкой кривых насыщения при 3-кратном избытке арсеназо I и 5-кратном избытке бисазосоединений. На светопоглощение равновесной концентрации реагентов вводили соответствующие поправки. Для всех реагентов получено соотношение эрбия к реагенту 1:2. Вполне возможно, что в случае бисазосоединений реакционноспособна только одна половина молекулы, включающая остаток кислоты, азогруппу и одну оксигруппу. На это же указывает определение числа вытеснившихся при комплексообразовании протонов, найденное билогарифмической обработкой кривых $A - \text{pH}$ в области прямолинейной зависимости.

Градуировочные графики прямолинейны в диапазонах содержаний эрбия 10–60, 10–40 и 2,5–20 мкг для комплексов с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфоназо III соответственно в 25 мл раствора, содержащего по 5 мл 0,01%-х растворов реагентов. Оптимальную кислотность создавали смесями HCl и CH_3COONa (бисазосоединения), CH_3COOH и NH_3 (арсеназо I). Уравнения градуировочных графиков имеют вид ($n = 5$):

$$\begin{aligned} \text{арсеназо I} & \quad A = 0,174 + (5,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} c, \\ \text{арсеназо III} & \quad A = 0,029 + (1,3 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} c, \\ \text{хлорфосфоназо III} & \quad A = 0,206 + (7,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} c, \end{aligned}$$

где c – содержание эрбия, мкг в 25 мл раствора.

Молярные коэффициенты поглощения комплексов и реагентов в максимумах светопоглощения комплексов вычислены из градуировочных графиков (табл. 2). Наиболее чувствительным реагентом является арсеназо III: $\epsilon_{\text{K}} = (5,2 \pm 0,1) \cdot 10^4$, $\epsilon_{\text{P}} = 3,0 \cdot 10^3$, соотношение этих величин (17,0) также самое большое среди изученных комплексов.

Различные характеристики комплексов и оптимальные условия их образования приведены в табл. 2. Видно, что по контрастности арсеназо III также превосходит изученные реагенты. Высокую контрастность реакций с бисазосоединениями можно объяснить тем, что в комплексообразовании участвует только одна половина молекулы, при этом вторая ее половина переходит из азоидной формы в хинонгидразонную [10].

Интересно сравнить молярный коэффициент поглощения комплексов эрбия с наиболее чувствительным из изученных нами реагентов арсеназо III с аналогичными комплексами других РЗЭ (для эрбия данные отсутствовали) [2] (в скобках после элемента приведен порядковый номер в Периодической системе, величины $\epsilon \cdot 10^{-4}$ при 655 нм и pH 2,9–3,1): Y (39; 5,5); La (57; 4,5); Ce (58; 4,7); Gd (64; 5,8); Tb (65; 6,2); Er (68; 5,2); Yb (70; 4,9); Lu (71; 4,3). Никакой закономерности между изменением ϵ и ионным радиусом нет. По молярным коэффициентам поглощения комплекс эрбия с арсеназо III уступает аналогичному комплексу с ПАР [11]: $6,67 \cdot 10^4$ и $5,73 \cdot 10^4$ на фоне ТРИС и ацетатно-аммиачного буферных растворов соответственно. Контрастность реакций комплексообразования выше в случае арсеназо III (115 нм) по сравнению с ПАР (95 нм), однако отношение молярных коэффициентов комплексов и реагентов выше для ПАР (18), чем для арсеназо III (17). В то же время, поскольку ПАР взаимодействует с эрбием в более щелочной среде ($\text{pH}_{\text{опт}} = 8,0-9,5$), чем с арсеназо III, последний должен быть селективнее.

Приведенные данные показывают, что при выборе оптимальных реагентов для фотометрического определения необходимо сравнивать как условия комплексообразования, так и химико-аналитические характеристики в соответствии с целью работы.

Цветометрические характеристики комплексов эрбия. В последнее время наряду с оптической плотностью все чаще применяют цветометрические функции: коэффициент диффузного отражения R, координаты цвета в системе хуз X,Y,Z, светлоту L, координаты цвета A,B в системе CIELAB, насыщенность цвета S, желтизну G, цветовой тон T, белизну W [11–13]. Литературные данные показывают, что использование цветометрических функций позволяет повысить чувствительность на 1,5–2 порядка по сравнению с фотометрическим методом [12, 13]. В связи с этим мы изучили цветометри-

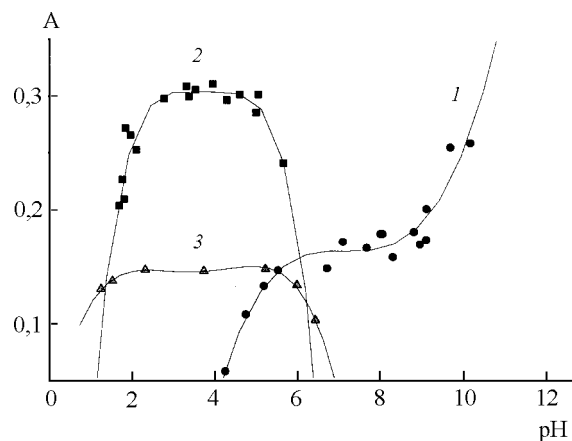


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплексов эрбия с арсеназо I (1), арсеназо III (2) и хлорфосфоназо III (3) от pH; c_{Er} , мкг: 1 – 20; 2 – 20; 3 – 10

Т а б л и ц а 3

Цветометрические характеристики комплексов эрбия (уравнение прямой $CF=a+ex10^6$, $l=0,5$ см)

Цветометрические характеристики	Арсенazo I		Арсенazo III		Хлорфосфоназо III	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
ϵ	0,172	0,022	0,029	0,052	0,206	0,032
R	0,867	-0,021	0,838	-0,041	0,707	-0,019
X	75,91	-0,86	58,75	-1,11	53,30	0,577
Y	69,58	-0,095	48,79	0,156	50,66	1,21
Z	64,46	0,075	-	-	-	-
L	86,61	0,506	75,32	0,096	-	-
A	15,90	0,33	28,05	-2,91	9,42	-1,6
B	13,88	-1,47	-11,6	0,268	14,13	1,24
<i>x</i>	0,362	-0,0025	0,328	0,00401	-	-
<i>y</i>	0,331	-0,00303	0,272	0,0026	0,279	0,0038
S	-	-	30,05	-2,60	16,92	-1,81
T	-	-	341,09	-3,84	306,14	-4,62
W	77,58	-0,46	61,61	1,74	71,17	1,49
G	43,37	-2,76	-1,06	-2,26	-26,85	1,93

ческие функции комплексов эрбия при оптимальных условиях комплексообразования. Большинство цветотметрических функций линейно зависит от содержания эрбия. Для них вычислены уравнения прямых и найдены молярные коэффициенты, аналогичные молярным коэффициентам поглощения (табл. 3). Однако для некоторых функций пропорциональность нарушается, хотя причины такого отклонения пока не ясны. Как видно из табл.3, молярные коэффициенты всех функций, кроме R, *x* и *y*, на 1,5–2,0 порядка выше ϵ . Для изученных реагентов они убывают в последовательности:

арсенazo I G>B>Y>X>Z>L>W>A
 арсенazo III T>A>S>G>W>X>B>Y>L
 хлорфосфоназо III T>G>S>A>W>B>Y>X

Закономерности изменения этих величин пока не понятны. Так, хотя молярные коэффициенты большинства цветотметрических функций максимальны для арсенazo III (как и ϵ), в некоторых случаях чувствительность выше для

хлорфосфоназо III (Y, *y*, T) и даже для арсенazo I (L, B, G), причем иногда почти на порядок.

Поскольку все измерения проводили при толщине слоя 0,5 см, была изучена зависимость цветотметрических функций от толщины кюветы.

Все цветотметрические функции, кроме цветового тона T, пропорциональны толщине слоя, однако коэффициенты пропорциональности не соотносятся с молярными коэффициентами этих функций. Так, эффект при увеличении толщины слоя в 2 раза не пропорционален увеличению сигнала. Кроме того, знак изменения цветотметрической функции не всегда совпадает со знаком ее молярного коэффициента. Причина этих аномалий, по-видимому, объясняется сложными нелинейными связями между цветотметрическими функциями [13].

Из сказанного следует, что все измерения цветотметрических характеристик нужно проводить при одной и той же толщине слоя, а не пересчитывать на 1 см, как это делали в фотометрии в соответствии с объединенным законом светопоглощения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-32830).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
2. Саввин С.Б. Арсенazo III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М., 1966
3. Спицын П.К., Шварев В.С. // ЖАХ. 1970. 25. С. 1502.
4. Jancar L., Cernocka H., Sulova R. // Scripta fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brno. 1996. Chemistry. 26. P. 43.
5. Клыгин А.Е., Павлова В.К. // ЖАХ. 1950. 4. С. 167.
6. Budesinsky B. // Talanta. 1969. 16. P. 1277.
7. Фадеева В.И., Алимарин И.П., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1963. № 5. С.44.
8. Саввин С.Б. // Успехи химии. 1963. 32. С.195.
9. Немодрук А.А., Новиков Ю.П., Лукин А.М., Калинина И.Д. // ЖАХ. 1961. 16. С. 292.
10. Немодрук А.А. // ЖАХ. 1964. 19. С.790.
11. Иванов В.М., Бурмаа Даидэндэв, Фигуровская В.Н. // ЖАХ.
12. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1997. 52. С. 858.
13. Иванов В.М., Ершова Н.И., Фигуровская В.Н. // ЖАХ.

Поступила в редакцию 30.03.99