

УДК 543.4: 54.412 2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА (III), ТЕРБИЯ (III) И ЭРБИЯ (III) В ГАЛОГЕНИДАХ И СУЛЬФАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Н. В. Ермакова, Дашдэндэв Бурмаа, В. М. Иванов, В. Н. Фигуровская

*(кафедра аналитической химии)*

Найдены оптимальные условия комплексообразования (максимумы светопоглощения, оптимальный pH взаимодействия, диапазон линейности градуировочного графика, молярные коэффициенты поглощения) лантана (III), тербия (III) и эрбия (III) с гетероциклическим азосоединением [2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом] и бисазопроизводными хромотроповой кислоты (на примере арсеназо III и сульфохлорфенола С). Изучено влияние электролитов на образование комплексов. Методика применена для фотометрического определения редкоземельных элементов в хлоридах и сульфатах щелочных металлов, допированных РЗЭ. Правильность методов проверена независимыми методами.

В последние годы все большее применение в различных областях находят лазеры. В настоящее время создано множество разных типов лазеров, работающих на кристаллах [1]. Для улучшения их характеристик часто используют добавки, позволяющие получать более короткий и сфокусированный световой импульс. В качестве таких активаторов часто используют редкоземельные элементы (РЗЭ) [2], небольшое количество которых способно активировать кристаллы фторидов кальция, бария, калия и др. Делаются попытки создания лазеров, работающих на кристаллах галогенидов и сульфатов щелочных металлов с добавками РЗЭ. В связи с этим важной аналитической задачей является быстрое и точное определение малых количеств РЗЭ в этих материалах. Использование методов атомно-абсорбционной или эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, имеющих достаточную чувствительность, в данной ситуации не подходит, поскольку щелочные металлы при высоких температурах улетучиваются и дают высокий сигнал фона. В этом случае наиболее подходящим является метод спектрофотометрии, позволяющий определить РЗЭ с необходимой точностью при помощи относительно недорогого и доступного оборудования. Как известно, в фотометрии для определения РЗЭ в качестве органических реагентов наиболее часто используют гетероциклические азосоединения (в частности, 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол как самый чувствительный среди них) [3], а также бисазопроизводные хромотроповой кислоты (арсеназо III и его аналоги) [4].

Цель данной работы – определение лантана, тербия и эрбия в галогенидах и сульфатах щелочных металлов с помощью 5-Вг-ПААФ, арсеназо III и сульфохлорфенола С, а также сравнение двух классов азосоединений на примере изученных реагентов с позиций правильности и воспроизводимости результатов.

### Экспериментальная часть

*Растворы и реагенты.* Исходный раствор лантана (III) готовили из  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  «ч.д.а.» Исходные растворы

тербия (III) и эрбия (III) готовили растворением их оксидов «ч.д.а.» в конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  (1:1) соответственно. Растворы нагревали на песчаной бане до растворения оксидов и разбавляли водой до метки в мерных колбах. Концентрацию металлов определяли комплексонометрическим титрованием в присутствии ПАР. Растворы меньших концентраций готовили соответствующим разбавлением. Растворы 5-Вг-ПААФ (*Sigma*, Япония), арсеназо III (*Chemapol*) и сульфохлорфенола С готовили растворением точной навески в ацетоне (5-Вг-ПААФ) или воде (производные хромотроповой кислоты). Раствор ОП-7 (НПАВ) готовили растворением навески в воде. Для поддержания pH в случае 5-Вг-ПААФ применяли ацетатно-аммиачный буферный раствор с рассчитанной ионной силой. При использовании арсеназо III и сульфохлорфенола С необходимое значение pH поддерживали 0,02 М универсальным буферным раствором с добавлением 0,1 М NaOH. Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

*Аппаратура.* Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветках ( $l = 1$  см), pH растворов контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 на универсальном иономере ЭВ-74.

*Построение градуировочных графиков.* В случае 5-Вг-ПААФ в мерные колбы емкостью 25 мл вводили 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора 5-Вг-ПААФ, 1,5 мл ацетона, 0,5 мл (или 1,5 мл для тербия) НПАВ (0,2 мг/мл), 5–25 мкг РЗЭ с интервалом в 5 мкг, 5 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 6, 1 мл 1 М (или 3,5 мл (для тербия) и 5,0 мл (для эрбия) 0,1 М) раствора аммиака. При использовании бисазопроизводных хромотроповой кислоты в колбы емкостью 25 мл помещали 5 мл 0,01%-го реагента, 5–25 мкг РЗЭ с интервалом в 5 мкг, 2,5 мл 0,02 М универсального буферного раствора и NaOH до оптимального pH. Далее добавляли по 0,1 г NaCl или  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , разбавляли до метки водой, тщательно перемешивали, контролировали pH и измеряли оптическую плотность растворов относительно воды. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Уравнения

Таблица 1

**Оптимальные условия комплексообразования лантана, тербия и эрбия с 5-Вг-ПААФ, арсеназо III и сульфохлорфенолом С**

Реагент	Характеристика	La	Tb	Er
5-Вг-ПААФ	$\lambda_{\max}$ реагента, нм	450	450	450
	$\lambda_{\max}$ комплекса, нм	550	550	550
	$\Delta\lambda$ , нм	100	100	100
	$\text{pH}_{\text{опт}}$	9,3 10,0	8,2 10,4	8,8 10,1
	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	7,75±0,08	8,74±0,01	10,20±0,06
Арсеназо III	$\lambda_{\max}$ реагента, нм	540	540	540
	$\lambda_{\max}$ комплекса, нм	650	650	650
	$\Delta\lambda$ , нм	110	110	110
	$\text{pH}_{\text{опт}}$	3,0 3,8	3,3 4,8	3,2 4,5
	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	5,82±0,07	5,64±0,05	7,05±0,02
Сульфохлорфенол С	$\lambda_{\max}$ реагента, нм	560	560	560
	$\lambda_{\max}$ комплекса, нм	650	650	650
	$\Delta\lambda$ , нм	90	90	90
	$\text{pH}_{\text{опт}}$	4,5 5,8	4,0 5,0	4,4 5,0
	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	1,68±0,04	1,44±0,06	2,27±0,05

прямых представлены ниже (здесь  $c$  – концентрация РЗЭ, мкг/25 мл):

Реагент	La	Tb	Er
5-Вг-ПААФ	0,156+0,023c	0,17+0,022c	0,154+0,024c
Арсеназо III	0,0013+0,014c	0,015+0,011c	0,033+0,014c
Сульфохлорфенол С	0,07+0,0045c	0,083+0,0035c	0,064+0,0054c

*Приготовление образцов хлорида натрия и сульфата калия.* По 15 г NaCl и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворили в 100 мл воды. В четыре стакана емкостью 100 мл поместили по 20 мл приготовленных растворов. В каждый стакан ввели определенное количество РЗЭ, упарили на песчаной бане до сухих солей и растерли в фарфоровой ступке. В случае NaCl отбирали по 0,1 г полученной смеси в колбы емкостью 25 мл. При анализе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 г образца растворяли в 100 мл воды. Из этой колбы емкостью 100 мл отбирали аликвотные части по 10 мл (или по 5 мл для 7-го объекта) в колбы емкостью 25 мл. Далее добавляли компоненты в той же последовательности и в тех же количествах, что

и для построения градуировочных графиков. Содержание лантана, тербия и эрбия находили по соответствующим уравнениям прямых.

**Результаты и их обсуждение**

*Оптимальные условия комплексообразования ионов РЗЭ с 5-Вг-ПААФ и арсеназо III изучены в работах [5–7]. В случае сульфохлорфенола С условия его взаимодействия с лантаном, тербием и эрбием находили по аналогичной схеме. Полученные данные приведены в табл. 1.*

Видно, что максимумы поглощения бисазопроизводных хромотроповой кислоты и их комплексов с изученными РЗЭ лежат в гораздо более длинноволновой области, чем при использовании 5-Вг-ПААФ. Контрастность реакций со всеми реагентами достаточно велика (90–110 нм) и максимальна для комплексов с арсеназо III.

Комплексы лантана, тербия и эрбия с 5-Вг-ПААФ образуются в слабощелочной среде, pH оптимального комплексообразования РЗЭ с бисазопроизводными хромотроповой кислоты лежит в кислой области, что способствует повышению избирательности реакции по сравнению с гетероциклическими азосоединениями. Следует отметить, что сульфохлорфенол С образует комплексы в более щелочной среде, чем арсеназо III.

Самым чувствительным из изученных реагентов является 5-Вг-ПААФ. Молярные коэффициенты поглощения его комплексов с РЗЭ достигают 10,2·10<sup>4</sup>. Из производных хромотроповой кислоты большая чувствительность наблюдается при использовании арсеназо III. Значения  $\epsilon$  составляют (5–7)·10<sup>4</sup>. Сульфохлорфенол С значительно уступает остальным реагентам. Молярные коэффициенты поглощения в данном случае составляют всего (1,5–2)·10<sup>4</sup>.

*Влияние электролитов.* Из работ [5, 6] известно, что ионная сила раствора существенно влияет на комплексообразование РЗЭ с 5-Вг-ПААФ в присутствии ПАВ. В связи с этим в растворы для построения градуировочного графика вводили соответствующее количество солей (табл. 2).

По литературным данным [8], присутствие в растворе однозарядных катионов не мешает определению РЗЭ с помощью арсеназо III, поэтому первоначально в градуировочные растворы соли не вводили. При этом, однако, полученные результаты были существенно занижены (табл. 3). Используемый в работе для поддержания pH универсальный буферный раствор содержит фосфорную кислоту, поэтому было изучено влияние на комплексообразование фосфатов (см. ниже), а также построен градуировочный график с ацетатным буферным раствором (рисунок).

PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : РЗЭ	0	1:10	1:1	10:1	20:1
A	0,230	220	218	220	218

Из полученных данных следует, что присутствие ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> практически не влияет на поглощение комплексов РЗЭ с арсеназо III. Более того, из рисунка видно, что использование ацетатного буферного раствора приводит к существенному уменьшению оптической плотности растворов.

Т а б л и ц а 2

**Результаты определения лантана, тербия и эрбия в хлориде натрия и в сульфате калия с помощью 5-Вг-ПААФ в присутствии НПАВ ( $n=5, P=0,95$ )**

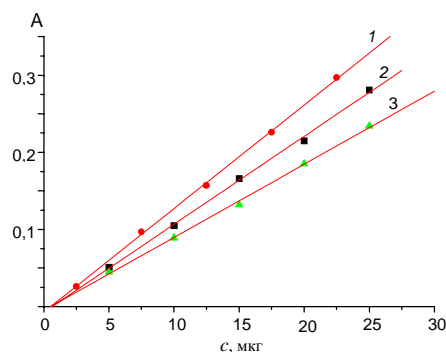
Образец	РЗЭ	Введено, %	Найдено, %	$s \cdot 10^3, \%$	$s_r$
NaCl					
1	La	0,0200	0,021±0,004	1,6	0,07
2	Tb	0,0083	0,009±0,004	1,5	0,18
3	Tb	0,0180	0,018±0,003	1,0	0,06
4	Er	0,0150	0,015±0,003	1,7	0,12
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5					
5	La	0,164	0,167±0,003	3,0	0,02
6	Tb	0,165	0,166±0,005	2,8	0,02
7	Tb	0,270	0,265±0,006	8,1	0,03
8	Er	0,208	0,208±0,005	4,6	0,02

Т а б л и ц а 3

**Результаты определения лантана, тербия и эрбия в хлориде натрия и в сульфате калия с помощью арсеназо III ( $n=5, P=0,95$ )**

Образец	РЗЭ	Введено, %	Найдено, %		$s \cdot 10^3, \%$	$s_r$
			без соли	с солью		
NaCl						
1	La	0,0200	0,0183	0,020±0,006	3,5	0,18
2	Tb	0,0083	0,0075	0,0090±0,0003	2,4	0,27
3	Tb	0,0180	0,0145	0,020±0,007	5,7	0,29
4	Er	0,0150	0,0012	0,015±0,006	3,7	0,24
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
5	La	0,164	0,146	0,166±0,009	3,8	0,022
6	Tb	0,165	0,154	0,164±0,003	1,1	0,007
7	Tb	0,270	0,265	0,273±0,002	1,1	0,004
8	Er	0,208	0,191	0,202±0,002	1,5	0,007

Так как занижение результатов анализа не удалось объяснить мешающим действием фосфатов, то было изучено влияние на комплексообразование NaCl и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для этого были приготовлены градуировочные растворы, содержащие то же количество солей, что и исследуемые образцы (0,1 г). Полученные результаты иллюстрируются рисунком. Видно, что вопреки литературным данным введение солей приводит к значительному снижению светопоглощения растворов и уменьшению молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon \cdot 10^4$ ):



Зависимость оптической плотности растворов комплекса тербия с арсеназо III от концентрации металла в присутствии уксусной (1) и универсального (2) буферных растворов и хлорида натрия (3)

Элемент	Без соли	В присутствии NaCl	В присутствии K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
La	5,82	4,93	5,38
Tb	5,64	4,52	4,93
Er	7,05	5,73	6,54

Таблица 4

Результаты определения лантана, тербия и эрбия в сульфате калия с помощью сульфохлорфенола С  
( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Образец	РЗЭ	Введено, %	Найдено, %	$s \cdot 10^3$ , %	$s_r$
1	La	0,164	0,165±0,006	7,4	0,045
2	Tb	0,165	0,165±0,006	4,0	0,024
3	Tb	0,270	0,269±0,003	3,5	0,013
4	Er	0,208	0,208±0,002	5,5	0,026

Это, по-видимому, объясняется большим избытком основного компонента в образцах ( $1 \cdot 10^4$  в случае NaCl и  $5 \cdot 10^2$  в случае  $K_2SO_4$ ). Учитывая сказанное, градуировочные графики для лантана, тербия и эрбия с сульфохлорфенолом С строили в присутствии соответствующих солей.

Статистическая обработка полученных данных представлена в табл. 2–4. Видно, что использование 5-Br-ПААФ для определения редких земель в хлоридах и сульфатах щелочных металлов дает правильные и воспроизводимые результаты (табл. 2). В случае бисазопроизводных хромотроповой кислоты воспроизводимость еще лучше, однако точность несколько ниже. Как уже было сказано выше, применение арсеназо III без учета мешающего

влияния солей матрицы дает заниженные результаты. Но, как видно из табл. 3, даже при введении необходимого количества NaCl найденное содержание тербия превышает истинное значение. Результаты, полученные при использовании сульфохлорфенола С (табл. 4), более точны, хотя по чувствительности этот реагент значительно уступает арсеназо III.

Таким образом, полученные результаты показывают, что оба изученных класса реагентов можно применять для определения РЗЭ в галогенидах и сульфатах щелочных металлов, причем метрологические характеристики данных методик достаточно высоки. При построении градуировочного графика следует обязательно учитывать ионную силу матрицы объекта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М., 1975.
2. Девяткова К.М., Иванова О.Н., Михайлин В.В., Чернов С.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1992. **33**. С. 43.
3. Иванов В.М. // ЖАХ. 1991. **46**. С. 645.
4. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М., 1971.
5. Дашдэндэв Бурмаа, Иванов В.М., Фигуровская В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 115.
6. Иванов В.М., Дашдэндэв Бурмаа, Фигуровская В.Н. // ЖАХ (в печати).
7. Иванов В.М., Ермакова Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 174
8. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М., 1966.

Поступила в редакцию 03.02.2000