

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:54.412.2

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЭРБИЯ В ИХ БИНАРНЫХ СПЛАВАХ**

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

*(кафедра аналитической химии)*

Найдены оптимальные условия комплексообразования  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Er(III)}$  с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР): максимумы светопоглощения, рН, область линейности градуировочного графика. Молярные коэффициенты поглощения  $5,71 \cdot 10^4$  (Co - ПАР) и  $5,84 \cdot 10^4$  (Er - ПАР) подтверждают высокую чувствительность ПАР к этим ионам. Разработана методика фотометрического определения кобальта и эрбия в их бинарных сплавах, основанная на одновременном комплексообразовании обоих ионов с ПАР и избирательном разрушении комплекса эрбия с ПАР с помощью ЭДТА.

Сплавы редкоземельных элементов с переходными металлами триады железа обладают сложными магнитными структурами, имеют высокую намагниченность насыщения и температуру Кюри, что обуславливает их использование в электронных и магнитных устройствах [1]. Изучение влияния состава сплава на его свойства предполагает точное знание количественного состава и сопоставление его с данными по лигатуре. Методы химического анализа таких сплавов не разработаны.

Известно [2], что 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) образует растворимые интенсивно окрашенные комплексы с кобальтом и эрбием. Свойства комплекса кобальта хорошо изучены [3, 4]: максимальное светопоглощение происходит при 510 нм ( $\Delta\lambda = 95$  нм), молярный коэффициент поглощения составляет  $5,6 \cdot 10^4$ ,  $\text{pH}_{\text{опт}} = 6,2-8,6$ ,  $\lg \beta = 21,5$ , т.е. реакция комплексообразования является контрастной и высокочувствительной. Относительно свойств комплекса эрбия с ПАР данные противоречивы (приведены минимальные и максимальные величины из литературы [2, с. 46]): комплекс имеет максимум светопоглощения при 513–530 нм, молярный коэффициент поглощения составляет  $(1,6-5,9) \cdot 10^4$ ,  $\text{pH}_{\text{опт}} = 6,0-7,0$ ;  $\lg \beta = 10,1-11,0$ . Различие в константах устойчивости комплексов с ПАР приводит к тому, что не только ЭДТА, но и карбоновые кислоты (винная, лимонная) маскируют реакцию эрбия с ПАР, в то время как ЭДТА даже при 13600-кратном избытке не разрушает комплекс кобальта с ПАР при нагревании раствора при 98–100° в течение 1 ч (для этилендиаминтетраацетатов кобальта и эрбия логарифм константы устойчивости равен 16,3 и

18,4 соответственно). Такое различие в устойчивости комплексов двух элементов (Co, Er) с двумя реагентами (ПАР, ЭДТА) при одном рН предполагает возможность отдельного определения кобальта и эрбия при совместном присутствии. Цель работы – разработка методики фотометрического определения кобальта и эрбия в бинарных сплавах.

**Экспериментальная часть**

*Растворы и реагенты.* Раствор эрбия (2,08 мг/мл) готовили растворением навески  $\text{Er}_2\text{O}_3$  «ч.д.а.» в  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании и разбавлением водой до определенного объема. Точную концентрацию определяли комплексонометрическим титрованием. Раствор кобальта готовили из стандартного образца (1,00 мг/мл Co, ГСО 5223-90). Растворы ЭДТА готовили из фиксанала, ПАР – препарата фирмы «Реанал» (Венгрия). Растворы буферных смесей и маскирующих веществ квалификации не ниже «ч.д.а.» готовили на деионированной воде, проверенной на отсутствие тяжелых металлов тест-реакцией [5].

*Аппаратура.* Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «СФ-46» ( $l = 1$  см), рН – на универсальном иономере «ЭВ-74» с помощью стеклянного электрода «ЭСЛ-43-07».

**Результаты и обсуждение**

Противоречивость литературных данных вызвала необходимость определения химико-аналитических свойств и условий образования комплексов эрбия(III) и кобальта с ПАР в сопоставимых условиях.

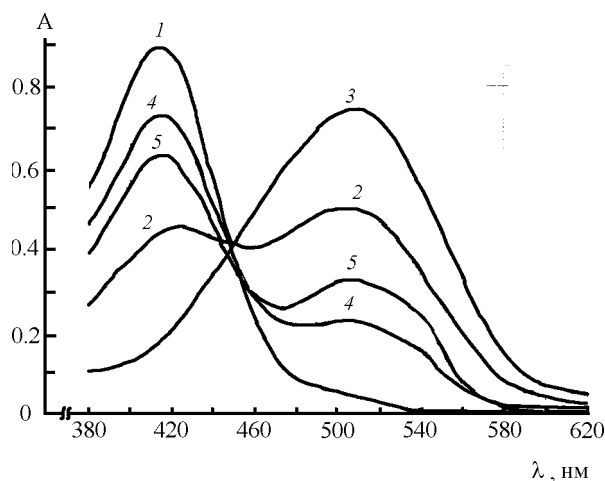


Рис. 1. Кривые светопоглощения  $4 \cdot 10^{-5}$  М раствора ПАР (1) и его комплексов с кобальтом (2, 3) и эрбием (4, 5) на фоне боратного буферного раствора с pH 8.2. Содержание в 25 мл раствора ионов металлов (мкг): 1 – 0 (Co, Er); 2 – 10 (Co); 3 – 20 (Co); 4 – 30 (Er); 5 – 60 (Er)

Спектры поглощения комплексов при  $pH_{opt} = 8-9$  имеют один максимум светопоглощения при 510 нм, батохромно сдвинутый на 95–100 нм относительно максимума ПАР (рис. 1). Меньший атомный вес кобальта по сравнению с эрбием при одинаковом содержании ПАР приводит к тому, что в присутствии 20 мкг кобальта большая часть ПАР связана в комплекс. В мольных концентрациях это составляет  $1.36 \cdot 10^{-5}$  М кобальта и  $4.0 \cdot 10^{-5}$  М ПАР, т.е. взят только 3-кратный избыток ПАР, а соотношение компонентов в комплексе  $Co : ПАР = 1 : 2$ . Поэтому для растворов, в которых содержание эрбия выше по массе, но меньше в молях (при содержании 60 мкг эрбия в 25 мл раствора его мольная концентрация равна  $1.44 \cdot 10^{-5}$  М, а соотношение в комплексе  $Er : ПАР = 1 : 2$ ), вид кривых 2, 3 на рис. 1 отличается от вида кривых 4, 5. Важно, что реагент мало поглощает свет в области максимального поглощения комплексов, а положения максимумов светопоглощения обоих комплексов совпадают.

**Оптимальные условия комплексообразования.** Комплексы образуются практически сразу при сливании растворов компонентов. Комплекс кобальта устойчив в течение нескольких суток, что обусловлено его кинетической инертностью, а комплекс эрбия – 5–6 ч. Как показано на рис. 2, оптимальная область pH гораздо шире у комплекса кобальта (pH 6.0–9.4) и уже у комплекса эрбия (pH 8.0–9.5), причем размеры плато на этих зависимостях не зависят от состава выбранной буферной смеси. Область pH 8.0–9.4 оптимальна для обоих комплексов, воспроизводимость в этом интер-

вале pH выше для кобальта. При подкислении растворов комплексов до pH 1–2 комплекс эрбия обратимо разрушается, а комплекс кобальта образует второй комплекс, устойчивый в средах высокой кислотности. Для образования комплексов достаточно вводить 5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М (0.025%-го) раствора ПАР. Оптическую плотность лучше измерять относительно воды, особенно в присутствии обоих элементов, а затем вносить поправку на равновесную концентрацию ПАР.

Состав буферного раствора влияет на молярные коэффициенты поглощения (табл. 1) только в случае буферного раствора на основе трис(гидроксиметил)аминометана (Трис), причем антибатно для обоих комплексов. Это можно объяснить координацией атома азота буферного раствора Трис с кобальтом, для которого характерно комплексообразование с азотсодержащими реагентами, и образование смешанолигандного

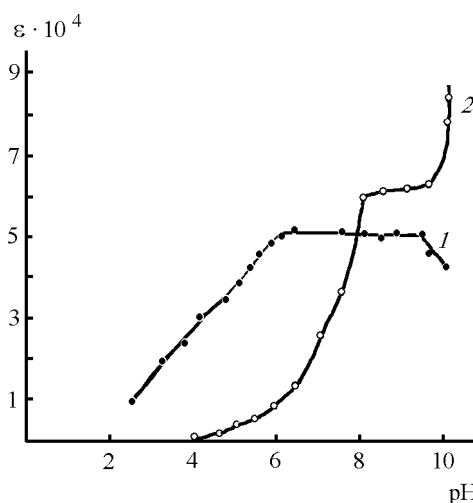


Рис. 2. Влияние pH на светопоглощение комплексов ПАР с кобальтом (1) и эрбием (2)

Таблица 1

**Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon \cdot 10^4$ ) комплексов кобальта и эрбия с ПАР в буферных растворах различного состава ( $n = 5$ )**

Состав буферного раствора (pH)	Комплекс кобальта	Комплекс эрбия
Тетраборат натрия (8.2–8.3)	$5.71 \pm 0.08$	$5.84 \pm 0.15$
Трис (8.6–8.8)	$4.39 \pm 0.12$	$6.67 \pm 0.12$
Ацетатно-аммиачный (8.0–8.2)	$5.77 \pm 0.04$	$5.73 \pm 0.14$

Т а б л и ц а 2

Избыток ЭДТА, М	0	1700	3400	5100	6800	8500	10200	13600
$A$ (500 нм)	0.380	0.370	0.400	0.400	0.370	0.405	0.375	0.373

Т а б л и ц а 3

Избыток $H_2R$ , М	0	1	10	100	500	1000	10000
$A$ (Со-ПАР)	0.779	0.775	0.781	0.784	0.776	0.760	0.769
$A$ (Ег - ПАР)	0.535	0.477	0.338	0.319	0.279	0.278	0.272

комплекса с ПАР и Трис. В дальнейшем для создания  $pH_{opt}$  использовали раствор тетрабората натрия, подкисленный HCl.

*Влияние маскирующих веществ.* Универсальным маскирующим веществом для многих катионов является ЭДТА, ее возможности ограничены для избирательного маскирования одного из ионов. Комплекс кобальта с ПАР кинетически инертен, он не разрушается в присутствии большого избытка ЭДТА даже при длительном нагревании. Ниже приведены результаты, полученные при добавлении различных мольных избытков ЭДТА к раствору комплекса, содержащего 20 мкг кобальта (табл. 2).

Комплекс эрбия с ПАР кинетически лабилен и термодинамически менее устойчив, для его разрушения достаточно эквимолярного по отношению к эрбию количества ЭДТА, что положено в основу спектрофотометрического комплексонометрического определения эрбия [6]. Избирательным маскирователем эрбия и других РЗЭ может быть винная кислота, слабо маскирующая некоторые другие катионы в присутствии ПАР [7]. Например, для растворов комплексов с ПАР, содержащих 15 мкг кобальта или 30 мкг эрбия при pH 8.2 (боратный буферный раствор), получены оптические плотности в зависимости от мольного избытка винной кислоты ( $H_2R$ ) (табл. 3).

Видно, что винная кислота не влияет на свойства комплекса кобальта с ПАР, а эрбий начинает маскироваться уже при эквимолярном избытке. В то же время даже 500-кратного избытка винной кислоты недостаточно для полного маскирования эрбия (для тартрата эрбия  $lg\beta = 3.3$  [7]). Поэтому в качестве избирательного маскирующего вещества изучена лимонная кислота ( $H_3R$ ), образующая более устойчивый комплекс с эрбием по сравнению с винной кислотой и не влияю-

щая на образование комплекса кобальта с ПАР (данные по константе устойчивости цитрата эрбия отсутствуют, у ближайшего соседа – гольмия  $lg\beta = 7.9$ ).

Т а б л и ц а 4

Избыток $H_3R$ , М	0	1	10	100	500
$A$ (Ег-ПАР)	0.535	0.360	0.237	0.152	0.166

Следовательно, уже 100-кратного избытка лимонной кислоты достаточно для полного разрушения комплекса эрбия с ПАР и образования цитратного комплекса эрбия (табл. 4).

*Построение градуировочных графиков.* В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 5–25 мкг кобальта с интервалом 5 мкг (10–50 мкг эрбия с интервалом 10 мкг), 5 мл 0.025%-го раствора ПАР, 10 мл боратного буферного раствора с pH 8.2–8.6, разбавляют водой до метки, контролируют pH и измеряют оптическую плотность растворов относительно воды (для кобальта) или раствора контрольного опыта (для эрбия). По полученным данным строят градуировочные графики.

*Определение кобальта и эрбия в искусственных смесях.* К раствору в мерной колбе емкостью 25 мл, содержащему кобальт и эрбий в количествах, указанных при построении градуировочного графика, прибавляют 5 мл 0.025%-го раствора ПАР, 10 мл боратного буферного раствора с pH 8.2–8.6 и воду до метки. Измеряют оптическую плотность относительно воды ( $A$ ), соответствующую светопоглощению суммы комплексов кобальта и эрбия с ПАР. К оставшемуся в колбе раствору добавляют 1 каплю 0.025 М раствора ЭДТА, перемешивают и через 1 мин измеряют оптическую плотность относительно воды ( $A_1$ ), соответствующую светопоглощению комплекса кобальта. Со-

Т а б л и ц а 5

**Результаты определения кобальта и эрбия в искусственных смесях ( $n = 3-5$ )**

Введено , мкг		A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Найдено , мкг	
Co	Er				Co	Er
20.0	10.0	0.986	0.859	0.127	19.5	11.0
20.0	20.0	1.124	0.885	0.239	20.0	19.2
20.0	30.0	1.257	0.893	0.364	20.5	30.0
20.0	40.0	1.366	0.871	0.495	19.7	40.2
20.0	50.0	1.503	0.887	0.616	20.2	50.2
5.0	20.0	0.589	0.322	0.267	4.8	21.2
10.0	20.0	0.765	0.496	0.269	9.2	21.2
15.0	20.0	0.951	0.684	0.267	14.8	21.2
20.0	20.0	1.155	0.885	0.270	19.8	21.4
25.0	20.0	1.358	1.093	0.265	24.8	21.0

Т а б л и ц а 6

**Результаты определения кобальта и эрбия в бинарных сплавах**

Сплав	Навеска, мг	Найдено кобальта		Найдено эрбия	
		мг	%	мг	%
53	29.30	14.40±0.14	49.2±0.5	14.1±0.1	47.8±0.3
100	49.10	2.06±0.10	4.2±0.3	46.5±0.9	94.7±1.9

держание кобальта находят по соответствующему градуировочному графику. Разность  $A_2 = A - A_1$  соответствует светопоглощению комплекса эрбия с ПАР, содержание эрбия находят по градуировочному графику (табл. 5).

Видно, что прием избирательной маскировки эрбия в его комплексе с ПАР пригоден для определения кобальта в присутствии ЭДТА как маскирующего вещества. Предлагаемый прием использован для определения кобальта и эрбия в их бинарных сплавах.

*Анализ бинарных сплавов кобальт – эрбий.* Навеску сплава помещают в коническую колбу с воронкой, растворяют в 3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании, упаривают до влажных солей, растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. При необходимости аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу необходимой ем-

кости и разбавляют до метки водой. Аликвотную часть раствора пробы, содержащую 5–25 мкг кобальта и 10–50 мкг эрбия, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, вводят 5 мл 0.025%-го раствора ПАР и далее поступают, как указано при анализе искусственных смесей. Результаты приведены в табл. 6.

По средним результатам суммарное содержание кобальта и эрбия составило 97.0 и 98.9 % для сплавов 53 и 100 соответственно; по максимальным результатам для макро- и минимальным результатам для микрокомпонентов оно составило 97.2 и 100.5%, что вполне допустимо. В дальнейшем целесообразнее определять компонент, присутствующий в меньшем количестве.

Авторы благодарят Ю.И. Русняк за любезное предоставление опытных образцов бинарных сплавов и за апробирование методик.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант 98-03-32830 а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тиникашвили Н.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1998.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
3. Бусев А.И., Иванов В.М. // ЖАХ. 1963. **18**. № 2. С. 208.
4. Бусев А.И., Иванов В.М., Немцева Ж.И. // ЖНХ. 1968. **13**. № 2. С. 511.
5. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1995. **50**. № 6. С. 629.
6. Ефимов И.П., Иванов В.М. // ЖАХ. 1960. **15**. № 6. С. 750.
7. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. London, Spec. Publ. № 25. 1971.

Поступила в редакцию 12.12.97