

УДК 543.253:546.65+668.811

ПОРІВНЯННЯ АЗОБАРВНИКІВ ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЛАНТАНІДІВ

Л. Дубенська, С. Писаревська, С. Творинська, І. Горфиняк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: dubensky@gmail.com*

Виконано порівняння аналітичних характеристик відновлення на ртутному краплинному електроді комплексних сполук лантанідів (Ln) з азобарвниками еріохромом червоним В, кальцесом, еріохромом чорним Т, еріохромом синім SE. Методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу з'ясовано, що чутливість визначення для одного і того ж чи для сусідніх Ln(III) приблизно однакова для всіх досліджених азобарвників, однак селективність різна. За градувальним графіком для індивідуального Ln можна визначити сусідні елементи або суму сусідніх Ln. Правильність визначення Ln(III) перевірено методом “уведено–знайдено”. Методики апробовано на сплавах РЗМ–Zn–Al.

Ключові слова: вольтамперометричний аналіз, полярографія, азобарвники, лантаніди.

Галузі використання рідкісноземельних металів (РЗМ), зокрема лантанідів (Ln), дуже широкі: від активних елементів квантової електроніки до мікродобив, від потужних магнітів до кераміки. Тому пошук нових методів визначення Ln у складних об'єктах є важливим і складним завданням аналітичної хімії. Цій проблемі присвячено декілька оглядових статей [1–4]. Завдання високочутливого визначення Ln у різноманітних об'єктах здебільшого вирішують фізичними методами: атомно-емісійною спектроскопією, нейтроно-активаційним аналізом. Найбільше використовують індуктивно зв'язану плазму з атомно-емісійним або мас-спектральним детектуванням. Суттєво, що всі перелічені методи передбачають застосування складного і дорогого обладнання. Перспективним і доступним методом визначення індивідуальних Ln є використання люмінесценції йонів Ln у розчинах комплексів з органічними лігандами.

Серед перелічених методів менше використовувани, проет є конкурентоспроможними вольтамперометричні методи. Достатня простота апаратурного оформлення і пробопідготовки, експресність, висока чутливість, достатні метрологічні характеристики – важливі переваги вольтамперометрії (ВА). Розширює можливості ВА використання органічних реагентів. Запропоновано понад 30 органічних реагентів для ВА визначення окремих РЗМ або їхньої суми [5]. У деяких випадках під час використання адсорбційної ВА досягають межі визначення 10^{-9} – 10^{-10} М без попереднього концентрування і відокремлення супутніх елементів. Перспективними з цього погляду виявилися *o,o'*-заміщені азобарвники [5–10], які з іонами РЗМ(III) утворюють комплексні сполуки. У цьому випадку на полярограмах виникають додаткові піки відновлення. Ми повідомляли про використання окремих азобарвників для полярографічного визначення індивідуальних РЗМ(III) у сплавах, люмінофорах, монокристалах. Наша мета тепер – порівняння аналітичних характеристик полярографічного визначення Ln(III) з різними азобарвниками.

Експериментальна частина. Використовували цифрову вольтамперометричну установку з трьохелектродною електролітичною коміркою (робочий ртутний краплинний електрод (р. к. е.), насичений каломелевий електрод порівняння (н. к. е.), платиновий допоміжний електрод). Характеристики р. к. е.: $m = 5,9 \cdot 10^{-4}$ г/с, $\tau_k = 10$ с у 0,2 М розчині NH_4Cl без накладання напруги поляризації. Потенціал накладали зі швидкістю $V = 0,5$ В/с. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищеним аргеном протягом 10–15 хв. Значення рН контролювали потенціометрично рН-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERÄT з аргентум-хлоридним електродом порівняння. Необхідне значення рН підтримували ацетатними, ацетатно-аміачними й аміачними буферними розчинами, хлоридною кислотою (рН < 3). Спектрофотометричні дослідження виконували на фотоколориметрі SPEKOL-11 в кюветах товщиною 10 мм.

Вихідні 10^{-2} М розчини Ln(III) отримували розчиненням металу в концентрованій HCl (х. ч.) і стандартизували комплексонометричним титруванням з індикатором арсеназо III при рН 4. Вихідні 10^{-3} М розчини азобарвників готували з точних наважок препарату розчиненням у водно-етанольних сумішах. Вміст етанолу становив 10 % для кальцесу (КЛС) (POCH S.A., Poland, analytical grade), 25 % для еріохрому синього SE (EC SE) (Acros organics, analytical grade), 40 % для еріохрому червоного В (ЕЧ В) (Chemapol, analytical grade) та 50 % для еріохрому чорного Т (ЕЧ Т) (Реахим, ч. д. а.). Робочі розчини готували з вихідних розчинів розведенням їх у мірних колбах двічі перегнаною водою безпосередньо перед виконанням дослідів.

Про відновлення на р. к. е. комплексів Ln(III) з ЕЧ Т і ЕЧ В ми вже повідомляли [6, 8], однак результати з EC SE і КЛС раніше не обговорювали. У табл. 1 наведено деякі умови відновлення комплексів Ln(III) з азобарвниками. Оптимальними обрали такі значення рН, у межах яких струм відновлення комплексів досягає максимального значення і не змінюється. Чіткі і найвищі піки одержали в разі використання аміачного буферного розчину.

Таблиця 1

Умови відновлення на р. к. е. комплексних сполук Ln(III) з азобарвниками, $C_{\text{азоб}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Азобарвник	Межі рН виникнення піків відновлення КС з Ln(III)	Оптимальні значення рН	$-E_p^{\text{КС}}$, В	Межі лінійної залежності I , мкА від C_{Ln} , М
КЛС	5,5–10,5	8,5–9,5	0,89	$8 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$
EC SE	6,5–10,0	7,5–8,5	0,80	$1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$
ЕЧ В	7,0–11,5	10,0–10,5	0,96	$4 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$
ЕЧ Т	7,5–11,5	10,0–10,5	0,80	$1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$

Хід аналізу з використанням різних азобарвників подібний. Наважку зразка (обчислену за орієнтовним умістом аналіту) розчиняють у 3–5 мл концентрованої HCl з додаванням декількох крапель HNO_3 , випарюють до вологих солей і залишок розчиняють у 3 мл концентрованої HCl. Розчин кількісно переносять у колбу об'ємом 100 мл і доводять бідистильованою водою до позначки. За потреби можна аліквотну частину одержаного розчину розвести у 5–10 разів у мірній колбі. Далі у колбу місткістю 25 мл вносять аміачний буферний розчин з оптимальним рН для кожного з

барвників, розчин азобарвника до концентрації $1 \cdot 10^{-4}$ М та аліквотну частину (0,5–2,0 мл) досліджуваного розчину розводять водою до позначки. Аліквотну частину досліджуваного розчину обирають так, щоб концентрація Ln(III) у кінцевому об'ємі не перевищувала $5 \cdot 10^{-5}$ М; у такому разі на полярограмі повинен залишатися пік, який відповідає відновленню вільного, незакомплексованого ліганду (рис. 1). Розчин переносять в електролізер, видаляють розчинений кисень і полярографують від -0,1 до -1,2 В.

Для всіх досліджених азобарвників струм відновлення КС залежить від природи Ln (рис. 1, 2, табл. 2).

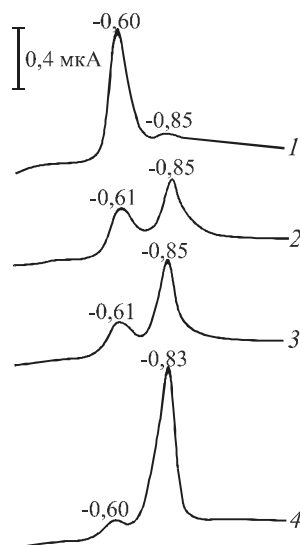


Рис. 1. Полярограми в розчинах КЛС за наявності Ce (1), Eu (2), Tb (3), Tm (4);
 $C_{Ln(III)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{КЛС} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, pH 9,2.

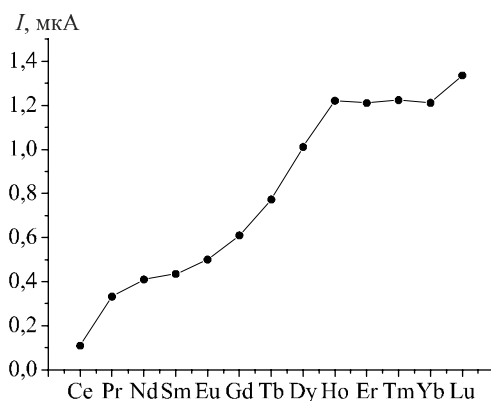


Рис. 2. Залежність максимального струму відновлення комплексу КЛС–Ln(III) від природи Ln(III): $C_{Ln(III)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{КЛС} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, pH 9,0–9,5.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики визначення деяких Ln(III) з ЕС SE, $C_{\text{ECSE}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, рН 7,9. Рівняння прямої градуовального графіка $I = a + b \cdot 10^4 C$

Ln(III)	Nd	Sm	Dy	Tb
<i>a</i>	0,05	0,08	0,37	0,49
<i>b</i>	3,5	5,7	9,8	9,6
Межа визначення C_n , М	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Δa	0,04	0,07	0,11	0,03
Δb	$6 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
Коефіцієнт кореляції, <i>R</i>	0,9927	0,9952	0,9978	0,9980

Для того, щоб порівняти метрологічні характеристики визначення Ln(III) з різними реагентами, ми одержали градуовальні графіки для одного й того ж Ln(III) – Ho(III) за оптимальних умов (табл. 3).

Таблиця 3

Метрологічні характеристики визначення Ho(III) з азобарвниками $C_{\text{азоб}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М

Барвник	КЛС рН 9,2	ЕЧ В рН 10	ЕЧ Т рН 10	ЕС SE рН 8
Рівняння графіка	$I = 0,3 + 6,2 \cdot 10^4 C$	$I = 0,5 + 1,9 \cdot 10^5 C$	$I = 0,2 + 1,1 \cdot 10^5 C$	$I = 0,3 + 5,6 \cdot 10^4 C$
Дисперсія графіка S_0^2	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-2}$	$9,08 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт кореляції <i>R</i>	0,9964	0,9897	0,9940	0,9985
Межа визначення C_n , М	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$

Як впливає з табл. 3, інструментальна чутливість і межа визначення з використанням усіх азобарвників приблизно однакові, коефіцієнти кореляції задовільні.

Тільки за деякими методиками [1, 5] можна визначати сумарну кількість Ln(III) у пробі, незалежно від їхньої природи, використовуючи як стандарт тільки один певний Ln(III). Тому цікаво було перевірити можливість полярографічного визначення суми Ln(III) за даними для індивідуального елемента. Використовуючи градуовальний графік, одержаний для змінних концентрацій Ho(III), визначали вміст інших Ln(III) або їхньої суми. Використовували метод “уведено–знайдено” (табл. 4).

Отже, за градуовальним графіком для індивідуального лантаніду можна визначати сусідні елементи або їхню суму. Похибка визначення легких лантанідів за графіком для важкого елемента надто велика. Однак це дає змогу визначати важкі лантаніди за наявності легких з прийнятною точністю, якщо кількості лантанідів сумірні (див. табл. 4).

Таблиця 4

Правильність полярографічного визначення Ln(III) за градувальним графіком для
Ho(III); $C_{\text{азоб}} = 8 \cdot 10^{-5}$ М

Уведено Ln(III)	Уведено $C_{\text{Ln(III)}}, \text{М}$	Знайдено $C_{\text{Ln(III)}}, \text{М}$	Знайдено, % від уведеного
КЛС			
Ho	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	97,9
Ho	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	103,8
Ho+Yb	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	104,0
Yb	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,02 \cdot 10^{-6}$	100,3
Ho+Dy	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	97,3
Ho+Dy	$4,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	96,9
ЕЧ В			
Ho	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	101,4
Ho+Yb	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	99,3
Yb	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,05 \cdot 10^{-6}$	100,8
Pr+Tm	$7,2 \cdot 10^{-6} + 1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	66,0 (107,8 за Tm)
Pr+Tm	$1,0 \cdot 10^{-5} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	58,5 (125 за Tm)
ЕЧ Т			
Ho	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	98,6
Ho+Yb	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	96,6
Yb	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$	99,3
Pr+Tm	$7,2 \cdot 10^{-6} + 1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	70,5 (110,2 за Tm)
ЕС SE			
Ho	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	98,6
Ho+Yb	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	95,9
Yb	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-6}$	102,0
Pr+Tm	$7,2 \cdot 10^{-6} + 1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	67,5 (105,5 за Tm)
Ho+Dy	$6,0 \cdot 10^{-6} + 8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	96,6

Метрологічні характеристики визначення одного чи сусідніх Ln(III) з різними азобарвниками практично однакові, проте селективність різна. Вплив сторонніх речовин для різних азобарвників виявляється по-різному: у зв'язуванні реагенту в стійкіший комплекс (наприклад, Ni^{2+}) чи у відновленні продукту взаємодії за потенціалів, близьких до відновлення досліджуваних сполук (наприклад, Al^{3+}). Тому, обираючи реагент, треба керуватися складом матриці об'єкта. Ефективним і простим способом усунення впливу деяких сторонніх іонів виявилось маскування сульфосаліциловою кислотою (ССК) (табл. 5).

Для підтвердження правильності запропонованої методики проаналізували сплави Ln–Zn–Al. Вибрали азобарвники КЛС і ЕС SE, з якими на результати аналізу не повинен впливати Zn (див. табл. 5).

Уміст Ln(III) у складних об'єктах доцільно визначати методом добавок для врахування взаємного впливу елементів. Результати визначення Ln(III) у сплавах Ln–Zn–Al наведені в табл. 6.

Таблиця 5

Селективність полярографічного визначення Ln(III) з азобарвниками
 $C_{\text{азоб}} = 4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Ln(III)}} = 4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ М

Сторонній іон	Азобарвник			
	КЛС	ЕЧ В	ЕЧ Т	ЕС SE
Al ³⁺	1:10	1:135	1:1	1:25
Al ³⁺ + F ⁻	1:100	Н. д.	Н. д.	Н. д.
Fe ³⁺	1:1	1:20	1:1	1:15
Fe ³⁺ + ССК	1:100	Н. д.	1:20	Н. д.
Zn ²⁺	1:15	1:0,1	1:2	1:10
Sc ³⁺	1:5	1:3	Н. д.	Н. д.
Ga ³⁺	1:15	1:10	Н. д.	1:20
Ga ³⁺ + ССК	1:200	Н. д.		Н. д.
In ³⁺	1:5	1:1	1:2,5	1:20
Ni ²⁺	1:1	1:0,1	1:0,1	1:1
Cu ²⁺	1:1	1:2	1:6	1:25
Co ²⁺	1:1	1:0,1	1:10	1:1
F ⁻	1:500	Н. д.	1:250	1:50
Сульфосаліцилова кислота (ССК)	1:500	Н. д.	1:100	1:50
Тартрат-іон	1:500	Н. д.	Н. д.	1:500
SCN ⁻	1:500	1:1000	Н. д.	Н. д.

Н. д. – вплив цих речовин не досліджували.

Таблиця 6

Результати визначення Ln(III) у сплавах Ln–Zn–Al

Сплав	Маса наважки, г	Обчислений уміст Ln(III), %	Знайдено Ln(III), %		$t_{\text{обч}}$ для ПГ	СФ, % за [10]	$t_{\text{обч}}$ для СФ
			ПГ				
			КЛС	ЕС SE			
Yb ₅ Zn ₅₀ Al ₄₅	0,0294	16,2	17,7±0,4	18,1±0,4	3,05	17,3	4,00
	0,0175	16,2	15,8±0,4	15,4±0,3	3,48	16,0	4,19
Yb ₁₀ Zn ₂₀ Al ₄₀	0,0279	42,0	42,7±0,5	42,2±0,3	3,70	42,3	3,46
Tm ₂₁ Zn ₃₅ Al ₄₄	0,0212	50,5	52,3±0,2	54,2±0,8	3,98	53,9	1,92

Одержані результати полярографічним методом добре узгоджуються між собою, а також з результатами незалежного спектрофотометричного (СФ) визначення з використанням арсеназо III, про що свідчать значення критерію Стьюдента $t_{\text{обч}} < t(0,95;2)$.

Отже, ПГ визначення Ln(III) з азобарвниками експресне, достатньо чутливе і просте. Чутливість визначення приблизно однакова для всіх досліджених азобарвників, однак селективність різна. Особливістю цієї методики є можливість визначати сусідні елементи або їхню суму за градувальним графіком для індивідуального лантаніду.

1. *Prasada Rao T. Biju V. M.* Trace determination of lanthanides in Metallurgical, Environmental and Geological Samples // *Crit. Rev. in Anal. Chem.* 2000. Vol. 30(2–3). P. 179–220.
2. *Buchmeiser M. R.* Recent advances in the quantification of lanthanides // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 20(3). P. 161–181.
3. *Schumacher P. D., Chowdhury P. D., Doyle J. L. et al.* Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 32(2). P. 159–71.
4. *Стоянов А. О., Стоянова И. В., Чивирева Н. А., Антонович В. П.* Методы определения разновалентных форм церия и европия // *Методы и объекты химического анализа.* 2013. Т. 8(3). С. 104–118.
5. *Дубенская Л. О., Левицкая Г. Д., Поперечная Н. П.* Применение органических реагентов для вольтамперометрического определения редкоземельных элементов // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60(4). С. 342–348.
6. *Дубенская Л. О., Левицкая Г. Д.* Применение эриохром чёрного Т для полярографического определение редкоземельных металлов // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54(7). С. 754–756.
7. *Dubenska L., Levytska H., Poperechna N.* Polarographic investigation of reduction of some azodyes and their complexes with rare earths // *Talanta.* 2001. Vol. 54. P. 221–231.
8. *Левицкая Г. Д., Поперечная Н. П., Дубенская Л. О.* Полярографическое поведение эриохрома красного В и его комплексов с ионами редкоземельных элементов // *Журн. аналит. химии.* 2001. Т. 56(6). С. 621–626.
9. *Дубенская Л. О., Левицкая Г. Д.* Применение магнезона для полярографического определение РЗМ иттриевой подгруппы в интерметаллических соединениях с алюминием // *Зав. лаб.* 2000. Т. 66(8). С. 7–8.
10. *Pysarevska S., Dubenska L., Levytska H.* Complexation of Sc(III), Ga(III), In(III) and Ln(III) with eriochrome red B // *J. Solution Chem.* 2008. Vol. 37. P. 1809–1818.
11. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971, 501 с.

COMPARISON OF AZO DYES FOR POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF LANTHANIDES

L. Dubenska, S. Pysarevska, S. Tvorynska, I. Horfynjak

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: dubensky@gmail.com*

For the first time it has been reported the reduction of Ln(III) in the presence of azo dyes – kalces and eriochrome blue SE. Ln(III)-azo dye complexes are electroactive and peaks corresponding to their reduction are registered. The most convenient supporting electrolyte for Ln(III) determination is ammonium buffer.

The reduction of Ln(III) in the presence of other azo dyes like eriochrome red B and eriochrome black T was presented in earlier works. In present study it was compared the analytical characteristics of Ln(III) complexes reduction in the presence of investigated kalces and eriochrome blue SE and earlier published – eriochrome red B and eriochrome black T.

The sensitivity of determination established by linear sweep polarography was approximately the same for all presented azo dyes. The limit of quantitation was $(1,8-2,3) \cdot 10^{-6}$ M. However selectivity was different. The choice of reagent for Ln(III) determination would depend on samples' composition. Sulfosalicylic acid and some other reagents were used to improve selectivity.

It was shown the possibility to determine adjacent lanthanides or their sum utilizing calibration graph of individual Ln(III). The accuracy was verified by “added–found” method. Lanthanides were successfully determined in Ln–Zn–Al alloys utilizing kalces and eriochrome blue SE. These azo dyes showed the best selectivity to Ln(III) in the presence of Zn. The obtained polarographic results of alloys analysis are in good agreement with the results obtained by independent spectrophotometric determination of Ln(III) with arsenazo III. The proposed polarographic techniques of Ln(III) determination are fast, simple and sufficiently sensitive.

Key words: voltammetric analysis, polarography, azo dyes, Ln(III).

Стаття надійшла до редколегії 13.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014