ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 45 1990 Вып. 2

УДК 543.422.5 : 546.831

© 1990 г.

*М. И. ШТОКАЛО, Е. Е. КОСТЕНКО*

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ — ПРОПИЛДИАНТИПИРИЛМЕТАН — ЭРИОХРОМОВЫЙ ЧЕРНЫЙ Т

Разнолигандные комплексы благодаря возможности различных комбинаций реагентов применяют для повышения чувствительности и селективности фотометрического определения циркония и других металлов [1—3]. В качестве хромофорного реагента в этих комплексах часто используют металлохромные индикаторы (ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, эриохромцианин, арсеназо III, СФАДНС, эриохромовый черный Т, бромпирогаллоловый красный и др.). С одной стороны, эти реагенты образуют с ионами циркония окрашенные комплексы, способные разрушаться под действием производных пиразолона и других органических оснований (например, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, эриохромцианин). С другой — ряд металлохромных реагентов (эриохромовый черный Т, СФАДНС, бромпирогаллоловый красный) выступает в качестве лигандов, находящихся в координационной сфере разнолигандного комплекса совместно со вторым лигандом, например, с пропилдиантипирилметаном (ПДАМ). Можно предположить, что в последнем случае константа сопропорционирования, которая является мерой совместимости разнородных лигандов в одной и той же координационной сфере, больше единицы [1].

Комплексообразование циркония с ПДАМ изучено нами ранее по равновесию с ксиленоловым оранжевым [4]. В этом случае окрашенный комплекс циркония с ксиленоловым оранжевым разрушался под действием прибавляемого лиганда. Введение в систему цирконий — ПДАМ другого металлохромного индикатора — эриохромового черного Т (ЭХЧ) привело к батохромному смещению полосы поглощения, а следовательно, к образованию соединения, содержащего три компонента: цирконий, ПДАМ, ЭХЧ.

Цель данной работы — разработка методики определения циркония в виде указанного разнолигандного комплекса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали исходный раствор $ZrCl_4$ в 5 М HCl, стандартизованный гравиметрически; рабочий $10^{-3}$ М раствор соли циркония готовили разбавлением исходного 1 М HCl. $10^{-3}$ М раствор ЭХЧ готовили растворением препарата х. ч. в смеси (1 : 1) вода—этанол; $10^{-1}$ М раствор ПДАМ — растворением точной навески основания в $CH_3COOH$ (1 : 1). Оптическую плотность измеряли на СФ-26 и ФЭК-56, pH контролировали на ЛПУ-01.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Условия образования комплекса.** Комплексообразование циркония с ЭХЧ [5] и циркония с ПДАМ [4] изучено ранее. Чувствительность реакции циркония с ЭХЧ сравнительно невелика ($\varepsilon = 1{,}8 \cdot 10^4$). Введение в си-

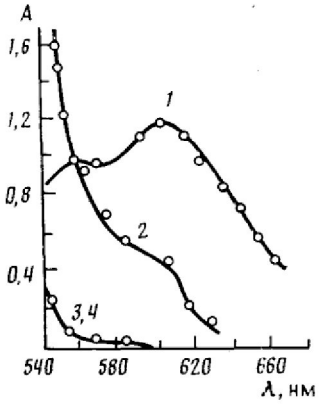


Рис. 1

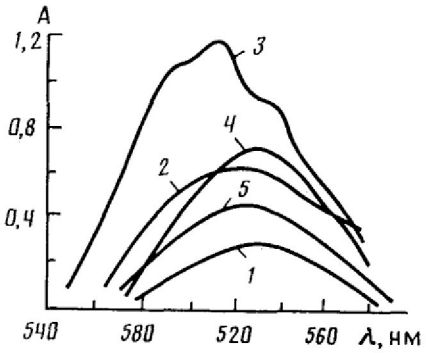


Рис. 3

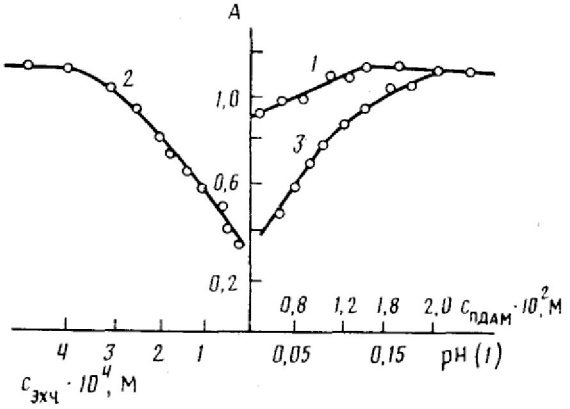


Рис. 2

Рис. 1. Спектры светопоглощения хлороформных экстрактов разнолигандного (*1*) и бинарного комплексов (*2*), ассоциата (*3*) и ЭХЧ (*4*)
$c_{Zr}=1\cdot10^{-5}$ М, $c_{ПДАМ}=2\cdot10^{-2}$ М, $c_{ЭХЧ}=4\cdot10^{-4}$ М, 1 М HCl, $l=0{,}5$ см

Рис. 2. Зависимость оптической плотности хлороформных экстрактов разнолигандного комплекса от pH (*1*), концентраций ПДАМ (*2*) и ЭХЧ (*3*)
$c_{Zr}=1\cdot10^{-5}$ М, $c_{ПДАМ}=2\cdot10^{-2}$ М, $c_{ЭХЧ}=4\cdot10^{-4}$ М, 1 М HCl, 610 нм, $l=0{,}5$ см

Рис. 3. Спектры светопоглощения хлороформных экстрактов разнолигандных комплексов циркония с ДАМ (*1*), МДАМ (*2*), ПДАМ (*3*), ГДАМ (*4*) и ФДАМ (*5*)
$c_{Zr}=1\cdot10^{-5}$ М; $c_{ПДАМ}=2\cdot10^{-2}$ М; $c_{ЭХЧ}=4\cdot10^{-4}$ М, 1 М HCl, $l=0{,}5$ см

стему ПДАМ приводит к гиперхромному эффекту и батохромному смещению полосы поглощения комплекса циркония с ЭХЧ (рис. 1). Образующийся разнолигандный комплекс извлекается органическими растворителями. Наилучшим экстрагентом является хлороформ.

На рис. 2 приведены зависимости оптической плотности экстрактов разнолигандного комплекса циркония с ПДАМ и ЭХЧ от pH и концентраций взаимодействующих компонентов. Видно, что для концентрации циркония $1{,}0\cdot10^{-5}$ М оптимальными являются 1 М HCl, $2{,}0\cdot10^{-2}$ М ПДАМ, $4{,}0\cdot10^{-4}$ М ЭХЧ. Данные по влиянию ДАМ, МДАМ, ПДАМ, ГДАМ и ФДАМ (диантипирилметан, метил-, пропил-, гексил- и фенилдиантипирил-

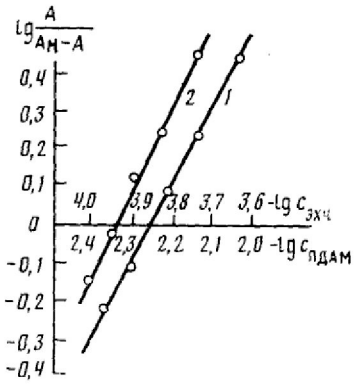


Рис. 4

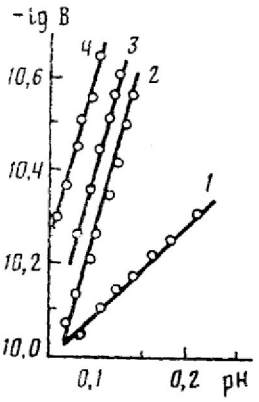


Рис. 5

Рис. 4. Результаты определения состава комплекса в системе цирконий — ПДАМ (*1*) — ЭХЧ (*2*) методом сдвига равновесия

Рис. 5. Зависимость $-\lg B = f(\mathrm{pH})$ комплексообразующий ион: *1* — $Zr^{4+}$; *2* — $Zr(OH)^{3+}$; *3* — $Zr(OH)_2^{2+}$; *4* — $Zr(OH)_3^{+}$

метан соответственно) на изменение окраски экстракта изучаемого комплекса представлены на рис. 3. Наилучшие результаты получены в случае использования ПДАМ.

Состав комплекса циркония с ПДАМ и ЭХЧ установлен методом сдвига равновесия: соотношение компонентов цирконий : ПДАМ : ЭХЧ = = 1 : 2 : 2 (рис. 4). Эти данные соответствуют результатам машинной обработки по методу наименьших квадратов. Факт экстракции разнолигандного комплекса циркония с ПДАМ и ЭХЧ свидетельствует об образовании электронейтрального соединения. Это подтверждают опыты с ионообменниками КУ-2 и ЭДЭ-10 П. Эксперимент выполняли следующим образом: исследуемый экстракт, содержащий $1 \cdot 10^{-5}$ М соли циркония, $2 \cdot 10^{-2}$ М ПДАМ и $4 \cdot 10^{-4}$ М ЭХЧ, встряхивали 6 ч с навесками по 1 г катионо- и анионообменников.

**Химизм комплексообразования в системе цирконий — ПДАМ — ЭХЧ.** Использовали метод Назаренко [6]. Вычисления проводили с учетом гидролиза ионов циркония ($K_{г1}=0{,}60$; $K_{г2}=0{,}24$; $K_{г3}=0{,}09$; $K_{г4}=0{,}068$ [7]), констант диссоциации ПДАМ ($K_б = 2 \cdot 10^{-11}$ [8]) и красителя ($K_1 = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$ [9]). Взаимодействие циркония с ПДАМ и ЭХЧ можно представить следующим образом

$$Zr^{4+} + 2\,\text{ПДАМ} + 2\,H_2R^- = [Zr(\text{ПДАМ})_2(HR)_2] + 2\,H^+. \qquad (1)$$

Расчеты проводили по уравнению

$$-\lg B = (gn + p)\,\mathrm{pH} - \lg \frac{1}{GY\beta}, \qquad (2)$$

где

$$B = \frac{[\mathrm{Me(OH)}_i^{(4-i)+}]\,[c_{\mathrm{Ind}} - gc_к]^g\,[c_{\text{ПДАМ}} - pc_к]^p}{c_к \left(1 + \dfrac{[H^+]}{K_0} + \dfrac{K_1}{[H^+]}\right)^g \left(1 + \dfrac{K_{\text{ПДАМ}}}{[H^+]}\right)^p}, \qquad (3)$$

$p$, $g$ — числа координированных молекул ПДАМ и индикатора соответственно; $c_{Ind}$; $c_к = c_{Zr}(A/A_{макс})$; $c_{ПДАМ}$ — общие концентрации индикатора, комплекса и ПДАМ соответственно; $G$, $Y$ — коэффициенты, учитывающие диссоциацию ПДАМ и индикатора; $A$ и $A_{макс}$ — оптические плотности при данном значении pH и при полном связывании циркония в комплекс; $c_{Zr}$ — общая концентрация циркония.

Зависимость $-\lg B$ от pH (рис. 5) с целочисленным значением тангенса, угла наклона наблюдается для ионов $Zr^{4+}$. Таким образом, при образовании разнолигандного комплекса координирующим является ион $Zr^{4+}$, который вытесняет по одному протону из каждой оксигруппы красителя, находящейся в *орто*-положении к азогруппе. В связи с этим можно предположить образование комплекса $[Zr(ПДАМ)_2(HR)_2]$.

**Методика определения циркония в объекте.** На основе полученных данных нами разработан экстракционно-фотометрический метод определения циркония. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций циркония $(0{,}1—10{,}0)\cdot10^{-5}$ М, молярный коэффициент поглощения равен $2{,}8\cdot10^4$. Следует отметить хорошую воспроизводимость результатов, широкий диапазон определяемых содержаний циркония и pH.

Определению не мешают (в соотношениях по массе): Mg, Ca, Ba, Zn (500); Mn(II) (200); Al (100); Sn(II), Bi, La, (50); $MoO_4^{2-}$, Ni (20); Fe(III) (10); Th (2); Cu (12).

В мерную пробирку емк. 10 мл помещают исследуемый раствор, прибавляют 0,4 мл 0,01 М водно-этанольного (1 : 1) раствора ЭХЧ, разбавляют до 10 мл 1 М HCl, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 2 мин для ускорения установления равновесия в системе. Затем раствор охлаждают, прибавляют 1 мл 0,1 М ПДАМ и экстрагируют 5 мл хлороформа 2 мин. Экстракт отделяют и измеряют оптическую плотность по отношению к экстракту контрольного опыта.

Методика внедрена на Ровенской АЭС для определения микроколичеств циркония в теплоносителе I контура реактора. При определении 5,0 мкг Zr методом введено — найдено определяем $5{,}0\pm0{,}2$ мкг Zr в присутствии добавок 7,0 и 10,0 мкг Zr ($n=5$; $P=0{,}95$).

Доступность и низкая стоимость ЭХЧ выгодно отличают данную методику от известных.

## ВЫВОДЫ

Определены оптимальные условия комплексообразования в системе цирконий — пропилдиантипирилметан — эриохромовый черный Т. Установлено соотношение компонентов в комплексе и его заряд, изучен химизм комплексообразования. На основе полученных данных разработана экстракционно-фотометрическая методика определения циркония.

### Список литературы


1. *Пилипенко А. Т., Тананайко М. М.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. С. 222.
2. *Островская М. С., Штокало М. И., Пятницкий И. В., Рыженко В. Л.*//Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 2. С. 97.
3. *Штокало М. И., Костенко Е. Е.*//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 11. С. 2019.
4. *Штокало М. И., Перепеченко Е. Е.*//Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 11. С. 2997.
5. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*//Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. № 3. С. 515.
6. *Назаренко В. А.*//Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР. М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
7. *Соловкин А. С.*//Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. № 3. С. 611.

8. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. Пермь: Уч. зап. ун-та, 1974. № 324. 300 С.
9. *Бишоп П.* Индикаторы. М.: Мир, 1979. Ч. 2. С. 402.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
23.I.1989

## COMPLEXATION IN A ZIRCONIUM — PROPYLDIANTIPYRYLMETHANE — ERIOCHROM BLACK T SYSTEM

*M. I. SHTOKALO, E. E. KOSTENKO*

*Kiev Technological Institute of Food Industry*

Optimal conditions have been found for complex formation in a zirconium — propyldiantipyrylmethane — Eriochrom Black T system. The component ratio in the complex and its charge have been estimated. The complexation chemism has been studied. An extraction-photometric method of determining zirconium has been developed.