

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ВИДЕ ДИАНТИПИРИЛПРОПИЛМЕТАНРОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВВЕДЕНИЕМ АРСЕНАЗО III В НЕВОДНУЮ ФАЗУ

Штокало М. И., Островская М. С., Рыженко В. Л., Перепеченко Е. Е.

Разработан новый вариант экстракционно-фотометрического определения циркония. Определены оптимальные условия экстракции циркония в виде его комплекса с ДАПМ и роданидом.

Одним из лучших реагентов для спектрофотометрического определения циркония является арсеназо III [1]. Однако, несмотря на сравнительно высокую избирательность, он не является полностью специфическим реагентом, поскольку ряд металлов оказывает помехи при определении циркония [2]. Кроме того, работа с 9—11 н. HCl, в которой реакция наиболее чувствительна, сопряжена с рядом трудностей: в этих условиях происходит коррозия аппаратуры и другие нежелательные явления. Возможно так же определение циркония с помощью арсеназо III в среде 2 н. HCl, однако чувствительность уменьшается приблизительно в 5 раз, поэтому для определения микроколичеств циркония следует использовать 9—11 н. HCl.

Мы разработали новый вариант фотометрического определения циркония с применением арсеназо III после предварительной экстракции циркония в виде его диантипирилпропилметанроданидного комплекса. Указанный прием последовательного действия двух реагентов, когда экстрагируемый комплекс переводится в другой непосредственно в органической фазе, получил довольно широкое применение, так как он позволяет сочетать одновременное отделение и определение элемента [3—5]. Помимо этого, в данном случае удается достичь значительного повышения чувствительности реакции и не требуется трудоемкая операция обработки экстрактов с целью реэкстракции циркония.

В работе использовали 0,1030 М раствор $ZrCl_4$ в 1 н. HCl, стандартизованный по гидроксиду аммония, 0,03 М раствор диантипирилпропилметана (ДАПМ), приготовленный растворением точной навески в *n*-бутиловом спирте и 10^{-2} М водный раствор арсеназо III, который готовили также растворением точной навески препарата. Оптическую плотность растворов измеряли на СФ-10, СФ-16, ФЭК-56 с λ 665 нм.

Комплексообразование циркония с ДАПМ было изучено нами ранее с помощью металл-индикаторного метода [6]. Установлено образование комплексов Zr (ДАПМ) $^{4+}$ в среде 0,1 н. HCl и Zr (ДАПМ) $_{2}^{4+}$ в среде 1 н. HCl с константами нестойкости $(1,97 \pm 0,63) \cdot 10^{-9}$ и $(2,63 \pm 0,36) \cdot 10^{-13}$ соответственно. Если к указанным соединениям прибавить роданид, выпадают осадки, которые были использованы для химико-спектрального определения циркония в магниевых сплавах [7].

Опыты показали, что диантипирилпропилметанроданидные комплексы циркония аналогично диантипирилметановым хорошо растворяются в органических растворителях. Наилучшим экстрагентом является бутиловый спирт, поскольку в этом случае наблюдается хорошее расслоение фаз. При последующем введении арсеназо III непосредственно в органическую фазу сразу же возникает интенсивная фиолетовая окраска. Это явление было использовано нами для разработки экстракционно-фотометрического определения циркония.

Опыты проводили таким образом: к раствору соли циркония сначала прибавляли раствор роданида аммония, а затем экстрагировали бутанольным раствором ДАПМ. Экстракт переносили в мерную колбу, прибавляли ацетон для гомогенизации фаз и арсеназо III. Фиолетовая

окраска развивается практически мгновенно и устойчива во времени. Вначале были определены оптимальные условия экстракции циркония в виде его комплекса с ДАПМ и роданидом: 2 н. HCl, $C_{\text{ДАПМ}} = 0,03$, $C_{\text{SCN}^-} = 0,2$ М (рис. 1). На этом же рисунке представлены данные по влиянию концентрации арсеназо III на величину оптической плотности экстракта. Из него следует, что для развития максимальной окраски экстракта требуется концентрация арсеназо III $1,6 \cdot 10^{-3}$ М.

На рис. 2 представлен спектр светопоглощения бутанольного экстракта диантипирилпропилметанроданидного комплекса циркония пос-

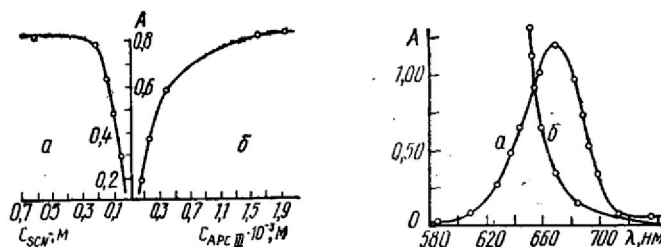


Рис. 1. Зависимость интенсивности окраски экстракта диантипирилпропилметанроданидного комплекса циркония с введением арсеназо III в неводную фазу от концентрации ионов роданида (а) и арсеназо III (б): а — $C_{\text{АРС III}} = 1,6 \cdot 10^{-3}$; б — $C_{\text{SCN}^-} = 0,2$ М ($C_{\text{Zr}} = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $C_{\text{ДАПМ}} = 0,03$ М, 2 н. HCl; ФЭК-56, $l = 1$ см, λ 620 нм, раствор сравнения — ассоциат).

Рис. 2. Спектры поглощения экстракта диантипирилпропилметанроданидного комплекса циркония (а) и экстракта двойного ассоциата (б) с последующим введением арсеназо III в органическую фазу: а — $C_{\text{Zr}} = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $C_{\text{ДАПМ}} = 0,03$, $C_{\text{SCN}^-} = 0,2$, $C_{\text{АРС III}} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М (СФ-10, $l = 1$ см; раствор сравнения — ассоциат); б — $C_{\text{ДАПМ}} = 0,03$, $C_{\text{SCN}^-} = 0,2$, $C_{\text{АРС III}} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М (СФ-10, $l = 1$ см; раствор сравнения — бутанол).

ле введения в него арсеназо III, полученного в оптимальных условиях образования комплекса. В качестве раствора сравнения использовали экстракт, содержащий все компоненты кроме циркония. Максимум поглощения комплекса циркония с арсеназо III, как видно из рис. 2, наблюдается для длины волны 665 нм. Молярный коэффициент его светопоглощения равен $1 \cdot 10^5$.

Введено циркония, мкг	n	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \bar{X}$	$V = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$	$S_x = \sqrt{V}$	$S_x = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$	$t_{0,95}$	$e_{0,95}$	$\bar{X} \pm e$
9,1	5	9,3	0,085	0,292	0,207	2,776	0,575	9,1 ± 0,6
4,6	5	4,6	0,085	0,292	0,207	2,776	0,575	4,6 ± 0,6

Таким образом, введение арсеназо III в бутанольный экстракт цирконий-диантипирилпропилметанроданидного комплекса позволяет повысить чувствительность определения циркония в среде 2 н. HCl приблизительно в 5 раз по сравнению с определением циркония только с арсеназо III в среде 2 н. HCl, где молярный коэффициент светопоглощения составляет $2 \cdot 10^4$ и приближается по чувствительности к определению циркония в 9—11 н. HCl. Кроме того, не требуется трудоемкая обработка экстракта с целью рекстракции циркония и последующего его комплексонометрического определения.

Проведению реакции не мешают эквимоларные количества тория (IV); титана (IV), а также следующие ионы в соотношениях: железо (III) — 1:5; церий (IV) — 1:10; лантан (III) — 1:50 и другие; мешает гафний (IV). Фториды и оксалаты разрушают комплекс.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения циркония в растворах его соли (таблица).

К 0,25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $ZrCl_4$ прибавляли 1 мл 5 М раствора NH_4SCl объем доводили до 10 мл 2 н. HCl . Затем дважды экстрагировали 0,03 М бутанолным раствором ДАПМ по 5 мл. Экстракт переносили в мерную колбу на 25 мл, прибавляли 5 мл ацетона, 4 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора арсеназо III и 4,5 мл концентрированной HCl для создания 2 н. кислотности в общем объеме 25 мл. Содержание циркония находили по градуировочному графику, построенному в тех же условиях, измеряя оптическую плотность на СФ-16. Закон Бера соблюдается в интервале концентрации циркония $(0,4-4,0) \cdot 10^{-6}$ г·ион/л.

Метод характеризуется высокой чувствительностью, применим для определения малых количеств циркония, сравнительно прост в выполнении, позволяет устранить отрицательные факторы, которые наблюдаются при работе с 9—10 н. HCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1970, с. 31—50.
2. Дедков Ю. М., Рябчиков Т. И. Органические реагенты в аналитической химии циркония. М.: Наука, 1970, с. 7—14.
3. Алимарин И. П., Смолина Е. В., Соколова И. В., Фирсова Г. В. Экстракция N-бензоилфенилгидроксиламинатов некоторых четырехвалентных металлов.— Ж. анал. х., 1970, 25, № 12, с. 2287—2290.
4. Акимов В. К., Гвелесиани Л. Т., Рудзит Г. И., Бусев А. И. Экстракция некоторыми производными пирозалона. Новый вариант фотометрического определения тория с применением арсеназо III.— Ж. анал. х., 1976, 31, № 12, с. 2371—2373.
5. Шевчук И. А., Шевцова Л. И. Стандартные образцы в черной металлургии.— Металлургия, 1975, № 4, с. 70—84.
6. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод исследования комплексов в растворе.— Киев: Наук. думка, 1969.—71 с.
7. Живовищев В. П., Петров Б. И. В кн.: Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты.— Уч. зап. (Пермь), 1974, вып. 324, с. 252—258.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступил
10 апреля 1979