

Г. С. ТЕРЕШИН, Л. К. ХАРИТОНОВА

ОБЩИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ И ЛИГАНД

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 11 III 1975)

Необходимость анализа систем, содержащих ионы металла-комплексобразователя M и лиганд L^* , часто возникает при изучении комплексных соединений, например: при анализе синтезированных комплексных соединений, исследовании взаимодействия M с L в случае образования осадка, исследовании комплексов M с L в растворе по растворимости соединения, содержащего M или L (или и M , и L), а также при разработке и технологическом использовании методов разделения элементов (полного обмена, экстракции и др.) с применением комплексообразования.

Если M и L образуют в растворе малоустойчивые комплексы ML^{**} , определение M и L при их совместном присутствии в растворе не представляет особых трудностей. Однако в случае высокоустойчивых комплексов задача становится сложной и требует учета индивидуальных особенностей комплексообразователя и лиганда.

В настоящей работе предлагается общий спектрофотометрический метод анализа систем, содержащих ионы металла-комплексобразователя M и лиганд L , для случая, когда нельзя освободиться от мешающего влияния лиганда на определение ионов металла, т. е. для случая, когда M и L образуют высокоустойчивые комплексы. В основе метода лежит спектрофотометрическое определение ионов металла M в виде комплекса MI^{***} с металл-индикатором I (в условиях, когда взаимодействие ионов комплексообразователя M с лигандом L слабое) и определение лиганда L по уменьшению поглощения комплекса MJ^{***} ионов металла M с другим металл-индикатором J при других условиях (когда взаимодействие M с L — сильное).

Обычно лиганд L является основанием по Бренстеду. Следовательно, ионы водорода конкурируют с ионами M в реакции с L и взаимодействуют с L слабее в кислом растворе. Поэтому для определения M нужно выбрать такой металл-индикатор I , который образует окрашенный комплекс с M при максимально низком $pH = pH_1$ (т. е. комплекс MI должен быть весьма устойчив). Если при pH_1 M не образует комплексов с L или, по крайней мере, комплекс ML значительно менее устойчив, чем комплекс MI , то определение M проводится по обычной спектрофотометрической методике. Однако, если комплекс MI весьма устойчив, то он образуется и в кислом растворе, и в присутствии металл-индикатора I . Поэтому лиганд L , связывая ионы металла в комплекс, будет мешать определению M . Именно для этого случая и разработан предлагаемый метод, в котором концентрация ионов металла S_m уточняется с учетом концентрации лиганда.

Определение лиганда L , наоборот, следует проводить при таком высоком значении $pH = pH_2$, при котором L связывает M возможно полнее, и для этого pH нужно найти J . Комплекс MJ не должен быть устойчивее комплек-

* Заряды ионов для простоты всюду опущены.

** В общем виде ⁽¹⁾ состав комплекса выражается формулой $M_mH_nL_n$. Однако для краткости мы обозначаем комплекс как ML , поскольку его состав не влияет на выводы данной работы.

*** См. предыдущее примечание о составе комплекса.

са ML . Для определения L необходимо знать концентрацию M . Поэтому C_L уточняют по мере уточнения C_M .

Таким образом, анализ системы состава (в обобщенном виде) комплексообразователь — лиганд — вода заключается в 1) приготовлении двух фотометрируемых растворов: раствора I (pH_1 , металл-индикатор I) — для определения C_M и раствора II (pH_2 , металл-индикатор J) — для

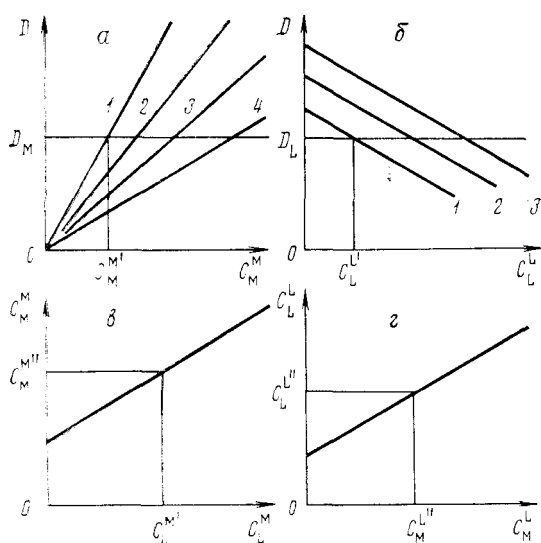


Рис. 1. а — калибровочные кривые для определения M при различных концентрациях L . $C_L = \text{const}$, $pH = pH_1$. 1 — $C_L^M = 0$. 2, 3, 4 — в порядке возрастания C_L^M . б — калибровочные кривые для определения L при различных концентрациях M . $C_L = \text{const}$, $pH = pH_2$. 1, 2, 3 — в порядке возрастания C_M^L . в — вспомогательный калибровочный график для уточнения концентрации M . $D_M = \text{const}$. г — вспомогательный калибровочный график для уточнения концентрации L . $D_L = \text{const}$

На рис. 1 б представлены типичные калибровочные кривые для определения концентрации L (C_L^L) при различных концентрациях M (C_M^L). (Верхний индекс L указывает на концентрацию в фотометрируемом растворе для определения лиганда.) Если предполагается, что в исследуемом растворе $C_L < C_M$, то из определенного объема исследуемого раствора (рассчитанного на основании C_M) готовят фотометрируемый раствор II, так чтобы концентрация M в нем была равна C_M^L для одной из калибровочных кривых, допустим для кривой 1. Если предполагается, что в исследуемом растворе $C_L > C_M$, то для приготовления фотометрируемого раствора следует взять такой объем исследуемого раствора, чтобы концентрация L в фотометрируемом растворе не превышала C_M^L и затем прибавить точно рассчитанное количество стандартного раствора M , так чтобы общая концентрация M (из исследуемого и стандартного растворов) в фотометрируемом растворе была равна C_M^L . Измеряют оптическую плотность D_L и по соответствующей калибровочной кривой (рис. 1 б) определяют в первом приближении концентрацию L в фотометрируемом растворе $C_L^{L'}$ и затем в исследуемом растворе C_L^L .

Уточнение концентраций C_M и C_L проводят методом последовательных приближений. На основании концентрации L в исследуемом растворе C_L^L

определяют оптические плотности этих растворов, 3) определения по соответствующим калибровочным графикам (см. рис. 1 а и б) концентраций M и L в первом приближении и 4) уточнении этих концентраций методом последовательных приближений. Уточнение концентраций M и L проводят по вспомогательным графикам (см. рис. 1 в и г).

На рис. 1 а изображен вид калибровочных кривых для определения концентрации M (C_M^M) при различных концентрациях L (C_L^M). (Верхний индекс M указывает на концентрацию в фотометрируемом растворе для определения M).

После приготовления раствора I измеряют его оптическую плотность D_M и по калибровочному графику для $C_L^M = 0$ (рис. 1 а) определяют в первом приближении концентрацию M в фотометрируемом растворе $C_M^{M'}$ и затем в исследуемом растворе C_M^M . (Число штрихов указывает на порядок приближения.)

рассчитывают концентрацию L в ранее фотометрированном растворе I C_L^M . Конечно, только случайно среди калибровочных кривых для определения M (рис. 1 а) может оказаться кривая с $C_L^M = C_L^{M'}$. Поэтому концентрацию M в фотометрируемом растворе I ищут интерполяцией. Для этого по калибровочным кривым при различных концентрациях C_L^M (рис. 1 а) находят при значении оптической плотности D_M величины C_M^M для каждого значения C_L^M и строят вспомогательный калибровочный график $C_M^M = f(C_L^M)$ (например, рис. 1 в). По этому графику находят концентрацию $C_M^{M'}$, соответствующую концентрации C_L^M . Из $C_M^{M'}$ рассчитывают концентрацию M в исследуемом растворе во втором приближении C_M'' ($C_M'' > C_M^M$).

На основании C_M'' уточняют концентрацию M в ранее фотометрированном растворе II $C_M^{L''}$ ($C_M^{L''} > C_M^L$). Для определения L следовало бы пользоваться новым калибровочным графиком с $C_M^L = C_M^{L''}$. Построение новой калибровочной кривой, как и при определении M , также заменяют интерполяцией. Для этого по калибровочным кривым при различных концентрациях M C_M^L (рис. 1 б) находят при значении оптической плотности D_L величины C_L^L для каждого значения C_M^L и строят вспомогательный калибровочный график $C_L^L = f(C_M^L)$ (например, рис. 1 г). По этому графику находят концентрацию $C_L^{L''}$, соответствующую концентрации $C_M^{L''}$. Из $C_L^{L''}$ рассчитывают концентрацию L в исследуемом растворе во втором приближении C_L'' ($C_L'' > C_L^L$).

На основании C_L'' снова вычисляют концентрацию L в ранее фотометрированном растворе I $C_L^{M''}$, находят концентрацию M в третьем приближении $C_M^{M''}$ по тому же вспомогательному графику (рис. 1 в) и рассчитывают концентрацию M в исследуемом растворе в третьем приближении C_M''' .

На основании C_M''' вновь уточняют концентрацию M в ранее фотометрированном растворе II $C_M^{L'''}$, находят концентрацию L в третьем приближении $C_L^{L'''}$ по тому же вспомогательному графику (рис. 1 г) и вычисляют концентрацию L в исследуемом растворе в третьем приближении C_L''' и т. д.

Операцию заканчивают при сходимости последовательных определений.

На основе предложенного общего метода разработаны методики анализа систем, содержащих нитрат иттрия и некоторые ортофосфоновые кислоты, в том числе комплексоны: оксиэтилендифосфоновую, аминобензилдифосфоновую, глицинбисметилфосфоновую и этилендиаминтетраметилфосфоновую (ЭДТФК) кислоты. В качестве металл-индикатора I для определения иттрия был выбран арсеназо III (^{2, 3}), pH 2,5—3,0. В качестве металл-индикатора J для определения L был выбран метилтимоловый синий (⁴), $pH \approx 7$. Ошибка определения не превышает приведенной в (²) ошибки спектрофотометрического определения иттрия с арсеназо III. Разработанные методы анализа позволили изучить указанные выше системы методом остаточных концентраций (^{5, 6}).

Предложенный общий метод анализа систем комплексообразователь — лиганд — вода имеет следующие преимущества: экономит много времени, так как не требует разделения M и L и разработки в каждом случае особой методики анализа; метод применим даже к системам с чрезвычайно устойчивыми комплексами ML (например, константа устойчивости комплекса иттрия с ЭДТФК должна быть порядка $10^{20}—10^{22}$ (⁷)).

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
7 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Терёшин, К. В. Астахов, Н. И. Вдовенко, ЖНХ, т. 16, № 12, 3237 (1971).
- ² Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, М., 1966, стр. 191. ³ С. Б. Саввин, Арсеназо III, М., 1966. ⁴ Г. С. Терёшин, А. Р. Рубинштейн, И. В. Тананаев, ЖАХ, т. 20, № 10, 1082 (1965). ⁵ Г. С. Терёшин, Л. К. Харитонова, ЖНХ, т. 19, № 5, 1264 (1974). ⁶ Г. С. Терёшин, Л. К. Харитонова и др., ЖНХ, т. 19, № 4, 1131 (1974). ⁷ Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, М., 1970, стр. 179.