Studium des Einflusses der Reaktionsbedingungen für die spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen der Lanthanoide mit Arsenazo III

[a]A. KOŠTURIAK und [b]D. KALAVSKÁ

[a]*Lehrstuhl für Experimentelle Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät der P. J. Šafárik-Universität, 041 54 Košice*

[b]*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 12. Dezember 1979

Zur Publikation angenommen am 16. Mai 1980

In der Arbeit wird die Modifizierung der Reaktionsbedingungen für die spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen der Lanthanoide mit Arsenazo III studiert.

Die vorgeschlagene Bestimmung kann im Gegensatz zu Literaturangaben in Glycin-Pufferlösungen vom pH 2,8 ± 0,3 bis zu einem Gehalt von 80 μg des Lanthanoids in 25 ml verwirklicht werden. Die statistische Verarbeitung der Ergebnisse dieser Bestimmung in Standardlösungen in einer Spanne von 4—80 μg des Lanthanoids in 25 ml zeigte, daß die Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes einen Wert von 5% nicht überschreitet, und der relative Fehler des Durchschnitts ($e_{\%}$) bewegt sich auf gleichem Niveau.

The adjustment of reaction conditions for the determination by spectrophotometry of microamounts of lanthanoides with arsenazo III has been studied. In contrast to literature data the proposed procedure can be performed in glycine buffers (pH 2.8 ± 0.3) with samples containing up to 80 μg/25 ml of a lanthanoide. The statistical treatment of the results obtained with standard solutions containing 4—80 μg of lanthanoide in 25 ml showed that the standard deviation of arithmetic mean does not exceed 5% and that the relative mean error ($e_{\%}$) is on the same level.

Были изучены условия реакции для спектрофотометрического определения микроколичеств лантаноидов с Арсеназо III.

В отличие от литературных данных разработанное определение можно проводить в глициновых буферных растворах с pH 2,8 ± 0,3 до содержания 80 мкг лантаноида в 25 мл. Статистическая обработка результатов этого определения в стандартных растворах 4—80 мкг лантаноида в 25 мл показала, что стандартное отклонение арифметического среднего не превышает 5% и относительная ошибка среднего ($e_{\%}$) приблизительно такая же.

Wie aus Literaturangaben hervorgeht [1—3], wird 1,8-Dihydroxy-2,7-bis(2-arsonophenylazo)naphthalen-5,6-disulfonsäure — Arsenazo III (A III) häufig für die spektrophotometrische Bestimmung der Lanthanoide empfohlen. Aus den zitierten Arbeiten, sowie aus den Ergebnissen der Arbeiten [4—7] ist ersichtlich, daß die Reaktion der Lanthanoide mit Arsenazo III einer der empfindlichsten, aber auch nur wenig selektiv ist. Bei der Ausnutzung dieser Reaktion für die spektrophotometrische Bestimmung der Lanthanoide in einigen ferromagnetischen Metallen wurden wenig reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Deshalb wurde zum Aufsuchen optimaler Bedingungen für diese Reaktion und zu einem eingehenden Studium des Einflusses der Zusammensetzung der Lösungen, des pH-Wertes, Art und Kapazität der verwendeten Pufferlösung und der Ionenstärke geschritten.

Experimenteller Teil

Die spektrophotometrischen Messungen wurden auf dem Registrier-Spektrophotometer Perkin—Elmer 402 (USA) in einem Wellenlängenbereich von 590—750 nm unter Verwendung von Glasküvetten unterschiedlicher Schichtdicke verwirklicht. Als Bezugslösung wurde eine unter gleichen Bedingungen nur ohne Zugabe des Lanthanoids hergestellte Lösung benutzt.

Die pH-Messung wurde auf dem pH-Meter OP-207 (Radelkis, Budapest) mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ pH unter Verwendung eines zum Gerät gelieferten Elektrodenpaares, Glas- und Kalomelelektrode, durchgeführt.

Alle benutzten Chemikalien waren p. a. und wurden durch kein weiteres Verfahren gereinigt. Die Legierungen der Lanthanoide mit Co, Cu, Ni und Fe wurden durch Schmelzen in einer Argon-Atmosphäre in Öfen der Fa. Leybolt—Jenaus (BRD) nach in Arbeit [8] angegebenen Prinzipien bereitet.

Die Parameter der Regressionsanalyse wurden mittels trivialer statistischer Programme auf dem Rechner Minsk 21 (UdSSR) gewonnen.

Analytisches Arbeitsverfahren

Für die Bestimmung der Lanthanoide in den Standardlösungen, die durch Auflösen genauer Einwaagen der entsprechenden Metalle mit einer Reinheit von 99,9% (Sojuzexport, UdSSR) in einem aus HNO_3 (1 : 1) und HCl (1 : 1) bestehenden Gemisch 1 : 3 bereitet worden waren, wurde in einer Konzentrationsspanne von 4—80 μg des Lanthanoids in 25 ml gearbeitet. Der Lösung des Lanthanoids wurden zugefügt: 1 ml 1%iger Askorbinsäure, 1 ml 0,5%iger Sulfosalizylsäure, 5 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung, 5 ml gesättigter Glycin-Pufferlösung vom pH 2,9, 2 ml 1%iger äthanolischer α,α'-Dipyridyl-Lösung, 5 ml 0,05%iger wäßriger Arsenazo III-Lösung, und es wurde mit Wasser auf ein Volumen von 25 ml ergänzt. Bei der Analyse realer Muster der Ferromagnetika wurde folgender Arbeitsgang gewählt: 500 mg der Legierung wurden in einem im Verhältnis 1 : 3 bereiteten Gemisch von HNO_3 (1 : 1) und HCl (1 : 1) gelöst. Nach dem Auflösen wurde die

überschüssige Säure abgedampft, und das ausgeschiedene SiO_2 wurde durch mit einem weißen Band gekennzeichnetes Filtrierpapier abfiltriert. Der Lösung wurden 20 ml 0,4 M-$(NH_4)_2SO_4$ und 20 ml 1 M-NH_4OH zugegeben, damit bei der elektrolytischen Beseitigung der Schwermetalle nach [9] die Elektroden wenigstens zum Teil in die Lösung eingetaucht sind. Bei ca. 70°C wurden Co und Ni abgeschieden. Für die Beseitigung des Cu(II) ist die Verwendung eines sauren Mediums geeigneter. Fe(III) wird durch Extraktion aus einem Medium von HCl mit Diäthyläther [10, 11] oder n-Amylazetat beseitigt. Die weitere Modifizierung der Meßlösung wurde schon beim Arbeitsgang mit den Standardlösungen beschrieben. Der entstandene Komplex ist länger als 8 Stunden beständig und das Maximum seiner Absorptionsbande liegt bei 650 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Anhand zahlreicher Bestimmungen der Lanthanoide nach [1—3] stellten wir fest, daß der Nachteil des beschriebenen Verfahrens in einer ungenügenden Pufferkapazität der empfohlenen Formiat-Pufferlösung besteht. Eine zusätzliche Regulierung des pH-Wertes unter Verwendung von Indikatorpapier ist ungenau, was eine deutliche Differenz in der Farbintensität und Farbschattierung des entstandenen Lanthanoid—A III-Komplexes bewirkt. Die für die Erhöhung der Kapazität dieser Pufferlösung erhöhte Konzentration an $HCOO^-$-Ionen beeinflußt störend die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen, senkt die Absorbanz der Lösung.

Es zeigte sich, daß Glycin-Pufferlösungen, die bei Verwendung in höheren Konzentrationen nicht die Bildung der studierten Komplexe beeinflussen, geeignet sind, und die Ergebnisse haben auch bei Verwendung von niedrigen Lanthanoidgehalten einen hohen Grad an Reproduktion.

Bei komplexometrischen Bestimmungen in sauren Lösungen wird zwecks Maskierung der zweiwertigen Kationen (außer Pb(II)) in Arbeit [12] die Verwendung von 1,10-Phenanthrolin empfohlen. Wir stellten fest, daß bei unseren Bestimmungen die Verwendung dieses Reagens nicht geeignet ist, da es unter den angegebenen Bedingungen auch die Lanthanoide maskiert. Dagegen maskiert α,α'-Dipyridyl selektiv zweiwertige Kationen, beeinflußt nicht Form und Intensität der gemessenen Absorptionsbanden der Lanthanoid—A III-Komplexe, und die Färbung ist mehr als 8 Stunden beständig.

Auf Abb. 1 ist die Absorptionsbande des freien Liganden und des Komplexes mit Gd(III) veranschaulicht. Daraus geht hervor, daß im Bereich des Absorptionsmaximums des Komplexes bei 650 nm die Absorbanz des freien Liganden niedrig ist, und deshalb beeinflußt der Überschuß des nichtreagierten A III die Bestimmung der Lanthanoide nur minimal. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Intensität der Absorptionsbande des Komplexes linear mit der Dicke der absorbierenden Schicht wächst. Aus der Abhängigkeit der Intensität des Absorptionsmaximums des Komplexes vom pH-Wert (Abb. 2) geht hervor, daß für die Bestimmung eine

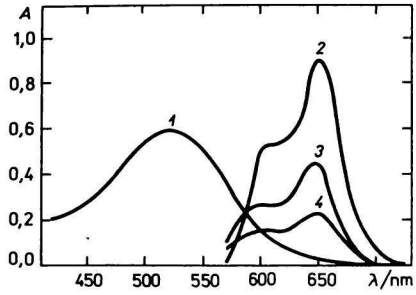

Abb. 1. Absorptionskurve des Arsenazo III und seines Komplexes mit Gd(III).
Glycin-Pufferlösung vom pH 2,9, $V = 25$ ml.
1. $5 \cdot 10^{-3}$ M-A III in 1 cm-Küvette; *2—4.* Komplex bereitet aus 20 µg Gd(III) in 0,002%igem A III in Küvetten unterschiedlicher Schichtdicke: 1, 2 und 4 cm. Gemessen gegen eine gleichartig hergestellte Lösung ohne Gd.

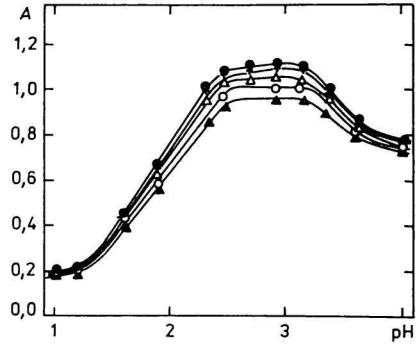

Abb. 2. Abhängigkeit der Absorbanz des Komplexes aus 40 µg Gd(III) mit A III vom pH.
Glycin-Pufferlösungen, $V = 25$ ml, Küvettendicke 2 cm; $I = 0{,}6$. Gemessen gegen eine gleichartig hergestellte Lösung ohne Gd.
● Ce(III); + Pr(III); △ Sm(III); ○ Gd(III); ▲ Dy(III).

Spanne von 2,5—3,1 geeignet ist, wo die Absorbanz fast unverändert bleibt. Unterhalb des Wertes pH 2,5 sinkt die Intensität des Absorptionsmaximums der Komplexe schnell ab und bei pH-Werten höher als 3,1 tritt deutlich die Färbung des Liganden in Erscheinung. Beim Studium des Einflusses der Ionenstärke (I) auf das studierte Komplexbildungsgleichgewicht (Abb. 3) wurde festgestellt, daß die Ionenstärke bis zu einem Wert von $I = 0{,}5$ verhältnismäßig bedeutend das Komplexbildungsgleichgewicht beeinflußt. Bei höheren Werten der Ionenstärke ist die Intensität der Absorptionsbanden von der Ionenstärke fast unabhängig. Bei praktischen Bestimmungen ist die Einstellung der Ionenstärke auf den Wert $I > 0{,}5$ in den Meßlösungen als auch in den Bezugslösungen erforderlich. Die Ergebnisse der Bestimmungen in den Standardlösungen sind in Tabelle 1 angeführt. In einer

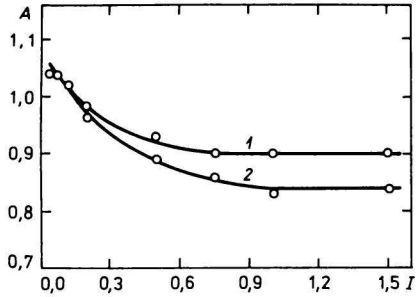

Abb. 3. Abhängigkeit der Absorbanz des Komplexes aus 40 µg Gd(III) mit Arsenazo III von der Ionenstärke I.
Glycin-Pufferlösung vom pH 2,9, Küvettendicke 2 cm, $V = 25$ ml.
Kurve *1* wurde durch Messen gegen eine Lösung mit eingestellter Ionenstärke ermittelt.
Kurve *2* wurde durch Messen gegen eine Lösung mit nicht eingestellter Ionenstärke ermittelt.

Tabelle 1

Spektrophotometrische Bestimmung der Lanthanoide mit Arsenazo III in Standardlösungen

Gefunden µg	Gegeben, µg							
	80,00	60,00	40,00	32,00	20,00	16,00	8,00	4,00
Ce	81,394	60,287	38,356	31,023	20,312	16,202	8,668	4,605
$s_{\%}$	1,742	0,478	0,710	0,616	0,815	0,640	5,508	2,495
$e_{\%}$	0,257	0,216	−4,111	−3,053	1,560	1,256	8,350	14,996
Pr	80,347	60,230	38,745	30,022	19,960		8,298	4,996
$s_{\%}$	0,365	0,458	2,887	0,459	0,200		1,245	3,730
$e_{\%}$	0,434	0,383	−0,443	−6,181	−0,987		3,725	24,916
Sm	78,265	61,257	40,585		19,354		8,349	4,112
$s_{\%}$	0,359	0,699	0,532		0,910		0,881	3,674
$e_{\%}$	−2,170	2,095	1,461		−3,229		4,362	16,85
Gd	79,790	60,381	39,269	31,269	19,829	15,856	8,183	4,591
$s_{\%}$	0,856	1,457	+0,855	0,854	1,299	4,943	2,503	1,854
$e_{\%}$	−0,263	0,635	−0,854	−4,239	−0,855	−0,900	2,288	14,775
Dy	79,786	62,967	40,567	33,309	19,642	16,230	7,989	3,584
$s_{\%}$	0,451	0,402	0,587	0,661	1,053	3,670	1,301	5,164
$e_{\%}$	−0,268	4,945	1,417	4,091	−1,790	1,430	−0,137	−10,40

$s_{\%}$ — relative Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes.
$e_{\%}$ — relative Abweichung des arithmetischen Mittelwertes vom tatsächlichen Wert.

Konzentrationsspanne von 8—80 μg des Lanthanoids in einem Gesamtvolumen von 25 ml wurden Ergebnisse erzielt, bei denen der Parameter der Genauigkeit $s_{\%}$ (Schätzung der Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes) als auch der Parameter der Richtigkeit $e_{\%}$ (relative Abweichung des arithmetischen Durchschnitts vom tatsächlichen Wert) 5% nicht überschreiten. Bei geringeren Konzentrationen als 8 μg/25 ml nimmt $e_{\%}$ um ca. 10—20% höhere Werte an, und die Ergebnisse sind weniger verläßlich. In diesem Zusammenhang muß man sich klar darüber sein, daß es sich um die Bestimmung sehr geringer Lanthanoidkonzentrationen handelt, bei denen auch mit anderen photometrischen Methoden keine verläßlicheren Ergebnisse erzielt wurden [2].

Für die Untersuchung des Matrizeneffektes waren die Bestimmungen auf die Ausnutzung der Methode der Eichkurve begründet, die mit Ergebnissen der Methode von Standardzugaben standarder Lanthanoidlösungen konfrontiert waren. Diese Bestimmungen entsprechen den Gleichungen *1—5*, die die aus der linearen Regression gewonnene Aufzeichnung der auf die Dicke der absorbierenden Schicht von 4 cm umgerechneten Eichkurven darstellen.

$$A = 0{,}04698\ (\pm 0{,}0022)\ \mu g_{Ce} - 0{,}02865\ (\pm 0{,}00860) \qquad (1)$$
$$R = 0{,}99877,\ N = 41,\ S = 0{,}05465$$

$$A = 0{,}04688\ (\pm 0{,}0001)\ \mu g_{Pr} + 0{,}00519\ (\pm 0{,}00671) \qquad (2)$$
$$R = 0{,}99901,\ N = 48,\ S = 0{,}04616$$

$$A = 0{,}04498\ (\pm 0{,}00021)\ \mu g_{Sm} + 0{,}00933\ (\pm 0{,}0088) \qquad (3)$$
$$R = 0{,}99899,\ N = 33,\ S = 0{,}05054$$

$$A = 0{,}04379\ (\pm 0{,}00017)\ \mu g_{Gd} - 0{,}06441\ (\pm 0{,}00703) \qquad (4)$$
$$R = 0{,}99922,\ N = 36,\ S = 0{,}04182$$

$$A = 0{,}04075\ (\pm 0{,}00028)\ \mu g_{Dy} + 0{,}04189\ (\pm 0{,}00013) \qquad (5)$$

$$R = 0{,}99798,\ N = 33,\ S = 0{,}06431$$

N = Anzahl der Messungen, R = Korrelationskoeffizient, S = residuale Streuung.

Wie aus den angeführten Gleichungen ersichtlich ist, sind die Korrelationskoeffizienten hoch und die Werte der residualen Streuungen niedrig, was von der Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes in einem Bereich von 4—80 μg des Lanthanoids zeugt. Bei einem Gehalt von 100 und mehr μg verschlechtern sich die statistischen Parameter deutlich. Für die molaren Absorptionskoeffizienten (lineare) wurden folgende Werte errechnet: für den Komplex mit Ce(III) $(4{,}12 \pm 0{,}19) \cdot 10^4$, für den Komplex mit Pr(III) $(4{,}13 \pm 0{,}01) \cdot 10^4$, für den Komplex mit Sm(III) $(4{,}23 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$, für den Komplex mit Gd(III) $(4{,}30 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$ und für den Komplex mit Dy(III) $(4{,}14 \pm 0{,}03) \cdot 10^4$ mol^{-1} cm^2.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der photometrischen Bestimmung einiger Lanthanoide mit Arsenazo III in realen Mustern von ferromagnetischen Legierungen zusammengefaßt.

Tabelle 2

Ergebnisse der photometrischen Bestimmung einiger Lanthanoide mit Arsenazo III in analysierten Legierungen

Nr.	Analysierte Legierung	Bestimmter Gehalt des Lanthanoids in % (mit Arsenazo III)	Bestimmter Gehalt des Lanthanoids in % (mit Arsenazo I) in Arbeit [10]
1	Co—Ce	1,04 ±0,020	1,06 ±0,012
2	Co—Ce	0,261 ±0,015	0,27 ±0,006
3	Co—Ce	0,041 ±0,002	0,042 ±0,001
4	Cu—Ce	1,030 ±0,02	1,05 ±0,012
5	Cu—Ce	0,28 ±0,013	0,28 ±0,006
6	Cu—Ce	0,041 ±0,002	0,041 ±0,001
7	Ni—Gd	0,21 ±0,009	0,22 ±0,005
8	Ni—Gd	0,093 ±0,004	0,093 ±0,002
9	Ni—Gd	0,043 ±0,002	0,044 ±0,001
10	Ni—Gd	0,016 ±0,001	0,016 ±0,0006
11	Ni—Gd	0,010 ±0,001	0,011 ±0,0005
12	Fe—Gd	0,008 ±0,001	0,009 ±0,0004
13	Fe—Gd	0,006 ±0,001	0,006 ±0,0003
14	Fe—Si—Gd	1,64 ±0,02	
15	Fe—Si—Gd	0,044 ±0,002	
16	Fe—Si—Gd	0,036 ±0,002	
17	Fe—Si—Gd	0,033 ±0,002	
18	Fe—Si—Gd	0,0030 ±0,0005	
19	Fe—Si—Gd	0,0023 ±0,0005	
20	Fe—Si—Gd	0,0015 ±0,0004	
21	Fe—Si—Gd	0,0013 ±0,0003	

Abschließend muß bemerkt werden, daß das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Lanthanoide für die Bestimmung von Mikromengen der Lanthanoide in Legierungen mit Eisen geeignet ist. Ihre in [13] beschriebene Bestimmung mit Arsenazo I in Legierungen mit Ag, Cd, Cu, Ni, Pd, Pt und Zn ermöglichte nicht in Fe-Legierungen die Gewinnung von Ergebnissen mit genügender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Literatur

1. Holzbecher, Z. u. Mitarbeiter, *Organická činidla v anorganické analýze.* (Organische Reagenzien in der organischen Analyse.) S. 414—417. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1975.
2. Malát, M., *Absorpční anorganická fotometrie.* (Anorganische Absorptionsphotometrie.) S. 303—330. Academia, Prag 1973.
3. Marčenko, Z., *Fotometričeskoje opredelenije elementov,* S. 311—319. Izd. Mir, Moskau 1971.
4. Buděšínský, B., *Z. Anal. Chem. 202,* 96 (1964).
5. Buděšínský, B., *Collect. Czech. Chem. Commun. 28,* 2902 (1963).
6. Gorjušina, V. G., Savvin, S. B. und Romanova, E. V., *Zh. Anal. Khim. 18,* 1340 (1963).
7. Evssejeva, I. S. und Čerstvenkova, E. P., *Zh. Anal. Khim. 22,* 34 (1967).
8. Savickij, E. M. und Terechova, V. F., *Metallovedenije redkozemeľnych metallov,* S. 98—116. Izd. Nauka, Moskau 1975.
9. Zýka, J. u. Mitarbeiter, *Analytická příručka.* (Analytisches Handbuch.) S. 284. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1972.
10. Nikolitova, Z. I. und Kartašova, N. A., *Ekstrakcija nejtraľnymi organičeskimi sojedinenijami. Spravočnik po ekstrakciji,* Tom *1,* S. 339—344. Atomizdat, Moskau 1970.
11. Dodson, R. M., Forney, G. J. und Swift, E. H., *J. Amer. Chem. Soc. 58,* 2573 (1936).
12. Přibil, R., *Komplexometrie,* S. 98—99. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1977.
13. Košturiak, A., *Chem. Zvesti 34,* 653 (1980).

Übersetzt von A. Muchová