

Spectrophotometric Determination of Calcium with Chlorophosphonazo III in the Presence of Yttrium and Aluminum

O.V. Gayduk*

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, Nauky ave. 60, Kharkiv, 61001, Ukraine, *e-mail: ogayduk@isc.kh.ua

Received: July 25, 2017; Accepted: October 17, 2017

DOI: 10.17721/moca.2017.135-139

The conditions for the complexation of calcium, yttrium and aluminum with chlorophosphonazo III and EDTA were studied for the purpose of developing a method for Ca determination in the presence of predominant amounts of Y and Al. EDTA was used as the masking agent. Optimal conditions for masking of yttrium and aluminum and for calcium determination were determined. It has been experimentally established that a 15-fold excess of EDTA is sufficient to complete masking of Al(III), and no less than 65-fold excess EDTA is necessary for the masking of Y(III) at an optimum pH of 3.05–3.25. The sensitivity of the calcium determination in the presence of a more than 100-fold molar excess of yttrium and aluminum is 0.08 µg/ml. The concentration of Y(III) and Al(III) ions in the analyzed solution should not exceed $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. The relative standard deviation at the calcium determination in Cr,Ca-doped yttrium aluminum garnet ceramic does not exceed 0.1.

Keywords: spectrophotometry, calcium, chlorophosphonazo III, yttrium aluminum garnet

Спектрофотометрическое определение кальция с хлорфосфоназо III в присутствии иттрия и алюминия

О.В.Гайдук

НТК "Институт монокристаллов" Национальной академии наук Украины, просп. Ленина, 60, г. Харьков, 61072 Украина, *e-mail: ogayduk@isc.kh.ua

Поступила: 25 июля 2017 г.; Принята: 17 октября 2017 г.

Изучены условия комплексообразования кальция, иттрия и алюминия с хлорфосфоназо III и ЭДТА с целью разработки метода определения Ca в присутствии преобладающих количеств Y и Al. ЭДТА использовали в качестве маскирующего агента. Выбраны оптимальные условия маскирования иттрия и алюминия и определения кальция. Экспериментально установлено, что для полного связывания Al(III) достаточен 15-кратный избыток ЭДТА, а для связывания Y(III) необходим не менее чем 65-кратный избыток ЭДТА при оптимальном pH 3.05–3.25. Чувствительность определения кальция в присутствии более чем 100-кратного молярного избытка иттрия и алюминия составляет 0.08 мкг/мл. Концентрация ионов Y(III) и Al(III) в анализируемом растворе не должна превышать $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Относительное стандартное отклонение при определении кальция в оптической керамике иттрий-алюминиевого граната с добавкой хрома и кальция не превышает 0.1.

Ключевые слова: спектрофотометрия, кальций, хлорфосфоназо III, иттрий-алюминиевый гранат

Микрочиповые лазеры находят широкое применение в различных областях науки, техники и медицины. В качестве рабочего элемента твердотельных лазеров широко используется иттрий-алюминиевый гранат YAG, допированный редкоземельными ионами, он имеет хорошую теплопроводность и прекрасные оптические характеристики. В последнее время большое внимание уделяется композитным лазерным элементам с пассивным затвором, которые состоят из слоя активной лазерной среды и пассивного активатора.

Керамика YAG:Cr используется в качестве пассивного затвора при получении лазеров с коротким и мощным импульсом излучения.

Ион Cr(III), который вводится на первой стадии изготовления керамики и занимает в кристаллической решетке YAG положение иона Al(III), окисляется до Cr(VI), что вносит дополнительный положительный заряд в кристаллическую структуру. Для компенсации этого дополнительного заряда в образец вводятся ионы Ca(II) [1, 2]. В элементах пассивного затвора, изготовленных из лазерной керамики YAG:Cr, возможна миграция иона-компенсатора из объема кристалла на границу зерен, в зависимости от условий получения керамики. Распределение и миграция этих ионов сильно влияют на свойства керамики. Изучение количественного состава образцов на разных стадиях технологического

процесса позволяет более эффективно и направленно управлять параметрами синтеза для получения лазерной керамики с заданными свойствами.

Для определения микрограммовых количеств кальция в различных матрицах находят широкое применение спектрофотометрические методы [3–14]. Они просты и достаточно чувствительны, не требуют наличия дорогостоящего оборудования.

Селективные фотометрические реагенты на кальций неизвестны, реагенты, образующие окрашенные комплексы с ионами Ca, дают цветные реакции и с другими катионами. Для определения кальция применяют такие реагенты, как мурексид, о-крезолфталеон, ализарин, эриохром синий, эриохром черный Т, метиленовый синий и пиридил-азорезорцин, все они используются в щелочной или нейтральной среде. При определении микрограммовых количеств кальция в сложных матрицах проводят предварительное отделение анализируемого компонента, чаще всего с использованием экстракции или ионного обмена. В качестве аналитической формы нами выбран комплекс кальция(II) с хлорфосфоназо III (ХФ) – 2,7-бис-(4-хлор-2-фосфонобензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновой кислотой [15–21]. Выбор реагента обусловлен тем, что реакция взаимодействия хлорфосфоназо III с Ca(II) отличается высокой чувствительностью и контрастностью. Окраска растворов развивается быстро и устойчива в течение длительного времени, значительные концентрации солей не мешают определению Ca. Недостаток – малая избирательность: хлорфосфоназо III дает окрашенные комплексы не только со щелочно-земельными элементами, но и со многими другими металло-ионами, в том числе и с ионами РЗЭ. Но главное преимущество реагента – возможность проводить реакцию комплексообразования в кислой среде – позволяет использовать ЭДТА для связывания многих мешающих металло-ионов, например, цветных металлов и железа [3,15]. Работ по спектрофотометрическому определению кальция в присутствии РЗЭ мы в литературе не встретили.

Основная трудность задачи состоит в необходимости определять микрограммовые количества кальция(II) на фоне основных компонентов – Y и Al, содержание которых в образце керамики во много раз выше, чем добавка Ca(II).

Настоящая работа посвящена изучению условий комплексообразования ионов Ca, Y и Al с хлорфосфоназо III и ЭДТА с целью разработки простого и чувствительного метода определения кальция в присутствии преобладающих количеств Y и Al в YAG:Cr,Ca без отделения основных компонентов.

Материалы и методика исследований

Все используемые в работе реагенты были квалификации не ниже ч.д.а. Использовали $5 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор хлорфосфоназо III. В качестве стандартного раствора использовали раствор с концентрацией 1 мг/мл Ca, приготовленный из карбоната кальция, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением в день использования. 0.1 М растворы хлороводородной кислоты и ЭДТА готовили из соответствующих стандарт-титров. В качестве рабочих растворов использовали 0.02 М раствор Y(III), приготовленный растворением оксида иттрия в хлороводородной кислоте, а также 0.03 М раствор Al(III) и $1.35 \cdot 10^{-3}$ М раствор Cr(III), приготовленные из алюмо-калиевых из хромо-калиевых квасцов соответственно. Концентрации растворов проверяли комплексонометрически. Ацетатные буферные растворы с pH 3.0–3.5 готовили смешиванием 1 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия.

Светопоглощение растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000. Для измерения pH использовали иономер И-160

Результаты исследований и их обсуждение

С ионами кальция хлорфосфоназо III взаимодействует в широком интервале pH от 2 до 12, оптимальным считается pH 2.2–2.5. В слабокислой среде ХФ образует со ЩЗЭ и Al комплексы состава 1:1 синего цвета, с РЗЭ иттриевой подгруппы – комплексы сине-зеленого цвета, постепенно выпадающие в осадок.

Спектр поглощения комплекса Ca(II) с ХФ при pH 3 имеет два максимума при длинах волн 606 нм и 657 нм (рис. 1), на спектре Y(III)–ХФ также два максимума при 618 и 665 нм. Максимальное светопоглощение комплекса Al(III) с ХФ лежит в области 567–575 нм, в спектре хлорфосфоназо III наблюдается широкий максимум при 545–560 нм. Светопоглощение Cr(III)–ХФ невелико, к тому же его содержание в образце керамики в 5 раз меньше, чем кальция. Как видно из рис. 1, наибольшее влияние на определение кальция оказывает иттрий.

В присутствии избытка реагента происходит некоторое смещение спектров поглощения в длинноволновую область (батохромный эффект), поэтому чаще всего оптическую плотность растворов Ca–ХФ измеряют при 664 нм, иногда – в зависимости от матрицы и требований анализа при других длинах волн, например, при 600 нм, при 667.5 нм [12] или 700 нм [17].

В качестве маскирующего агента использовали ЭДТА. Как известно, образование комплексона иттрия начинается при pH около 3, в более кислой среде образующийся комплекс Y–ХФ очень быстро выпадает в осадок, поэтому выбор оптимальных

условий комплексообразования проводили при $\text{pH} > 3$.

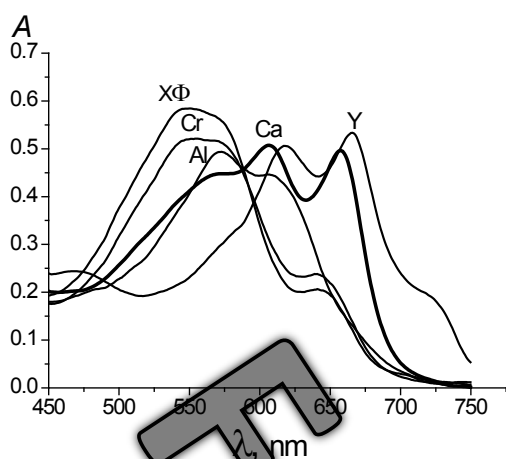


Рис. 1. Спектры поглощения хлорфосфоназо III и комплексов Y(III), Al(III), Ca(II) и Cr(III) с ХФ при $\text{pH} 3.1$; $c(\text{ХФ}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{Ca}) = c(\text{Y}) = c(\text{Al}) = c(\text{Cr}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Авторы [22], исследуя взаимодействие РЗЭ с комплексами в присутствии хлорфосфоназо III установили, что даже 45-кратный избыток ЭДТА не полностью маскирует Y(III) при его концентрации $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Концентрация иттрия(III) в растворах YAG на порядок выше. Наши исследования показали, что для полного связывания алюминия(III) при $\text{pH} 3$ достаточен 15-кратный избыток ЭДТА, а для связывания иттрия(III) – не менее чем 65-кратный избыток (рис.2) С увеличением концентрации ЭДТА в растворе повышается степень связывания Y(III) в комплексопат, но при этом понижается чувствительность определения кальция.

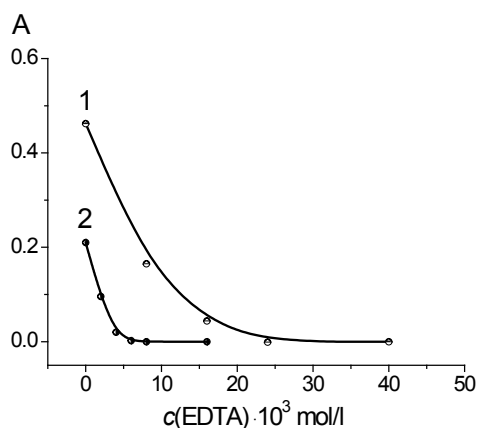


Рис. 2. Влияние ЭДТА на светопоглощение систем Y–ХФ (1) и Al–ХФ (2); $c(\text{Y}^{3+}) = c(\text{Al}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ХФ}) = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Концентрация хлорфосфоназо III $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л была выбрана как оптимальная. При увеличении концентрации ХФ в растворе повышается светопоглощение комплекса Ca–ХФ, но при этом увеличи-

вается влияние посторонних элементов.

Выбор pH для определения 3 мкг Ca(II) с хлорфосфоназо III в присутствии более чем 100-кратных концентраций Y и Al показал, что оптимальным является $\text{pH} 3.05\text{--}3.25$ (рис.3). При увеличении pH , так же, как и при увеличении концентрации ЭДТА, снижается чувствительность определения кальция. Если pH приготовленных растворов отличается от выбранного интервала, опыт повторяют, скорректировав pH буферным раствором.

Для стабилизации кислотности раствора использовали ацетатный буферный раствор. Выбранная концентрация буферного раствора 0.02 моль/л позволяет стабилизировать pH раствора без потери чувствительности. Кроме того, ацетат-ион играет роль дополнительного маскирующего агента для иттрия.

В выбранных условиях оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации Ca в интервале 0.08–0.4 мкг/мл. Градуировочный график описывается уравнением:

$$A = (1.113 \pm 0.002) \cdot c,$$

величина свободного члена незначима, коэффициент корреляции равен 0.9999.

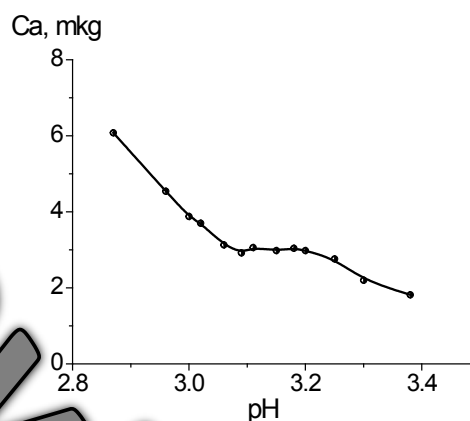


Рис. 3. Результаты определения 3 мкг Ca(II) с хлорфосфоназо III в присутствии Y и Al в зависимости от pH ; $c(\text{Y}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Al}^{3+}) = 6.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{ЭДТА}) = 0.018$ моль/л, $c(\text{ХФ}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На основании проведенных исследований разработана чувствительная методика спектрофотометрического определения кальция(II) в оптической керамике иттрий-алюминиевого граната с добавкой хрома и кальция $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}, \text{Ca}$. Вскрытие образца керамики проводили сплавлением навески со смесью карбоната и тетрабората натрия (2:1) с последующим растворением плава в хлороводородной кислоте. Избыток HCl удаляли упариванием аликвотной части раствора досуха. Сухой остаток растворяли в 0.1 М HCl.

Концентрация ионов Y и Al в аликвотной части анализируемого раствора не должна превышать $(4\text{--}5) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Разработанная методика была проверена по схеме “введено-найденно” на модельных смесях, состоящих из иттрий-алюминиевого граната, не содержащего добавки кальция, и карбоната кальция. Результаты проверки, приведенные в табл.1, показали отсутствие значимой систематической погрешности.

Таблица 1. Результаты проверки методики определения кальция(II) на модельных смесях ($n=4-7$; $P=0.95$).

Состав модельной смеси		Введено		Найдено		s_r
Y(III)	Al(III)	мг	моль/л	Ca, мкг		
0.45	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.23	$3.4 \cdot 10^{-4}$	5.0	3.2 ± 0.2	0.07
0.66	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.34	$5.0 \cdot 10^{-4}$	4.0	4.1 ± 0.3	0.08

В табл.2 приведены результаты анализа образцов оптической керамики YAG:Cr,Ca. Относительные стандартные отклонения единичных результатов, рассчитанные с

доверительной вероятностью 0.95, при определении 0.1–0.5% кальция составляют 0.05–0.1.

Таблица 2. Результаты определения кальция в YAG:Cr,Ca ($n=5-6$, $P=0.95$).

Образец	Найдено Ca, %	s_r
1	0.13 ± 0.01	0.08
2	0.16 ± 0.01	0.10
3	0.18 ± 0.01	0.05
4	0.32 ± 0.03	0.09

Выводы

Проведенные исследования взаимодействия иттрия, алюминия и кальция с хлорфосфоназо III позволили разработать методику определения 0.1–0.5 мас.% кальция в присутствии макроколичеств Y и Al в оптической керамике YAG:Cr,Ca без предварительного отделения элементов основы с относительной погрешностью 5–10%.

Литература

- Vovk O.M., Chaika M.A., Dulina N.A., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V. Influence nanopowder $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ on optical characteristics of ceramic YAG:Ca,Cr. *International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (MANO-2015). Book of abstracts. Lviv, Ukraine, 2015*, p. 501.
- Chaika M.A., Vovk O.M., Safronova N.A., Parkhomenko S.V., Doroshenko A.G., Tolmachev A.V. Mutual influence of additives of Ca and Si on properties of Cr-doped YAG ceramics. *Fanc. mater.* 2016, 23(3), 398–403.
- Брудзь В.Г., Лукин А. М., Смирнова К.А. Ассортимент реактивов на кальций. М.: НИИТЭХим. 1969, 543 с.
- Prokopov T.S. Spectrophotometric determination of calcium. *Microchim. Acta.* 1973, 61(3), 429–434.
- Gordon H., Norwitz G. Spectrophotometric determination of calcium in zirconium powder by use of murexide. *Talanta.* 1972, 9(1), 1–6.
- Kazama T., Mamada K., Ito J., Osawa S., Yonemitsu H.Y. The colorimetric determination of serum calcium with methylxlenol blue. *Jpn. J. Med. Tech.* 1990, 39, 1820–1826.
- Gómez E., Estela J.M., Cerdà V. Simultaneous spectrophotometric determination of calcium and magnesium in water. *Anal. Chim. Acta.* 1991, 249(2), 513–518.
- Li Z., Tang J., Pan J. Direct spectrophotometric determination of calcium in clinical samples with carboxyazo-p-CH₃. *Anal. Chim. Acta.* 2002, 452(2), 303–309.
- Hong-Wen Gao. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Calcium Using the Calcium Complex with Alizarin. *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, 13(1), 78–81.
- Themelis D.G., Tzanavaras P.D., Anthemidis A.N., Stratis J.A.. Direct, selective flow injection spectrophotometric determination of calcium in wines using methylthymol blue and an on-line cascade dilution system. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 402, 259–266.
- Миронова О.Ю., Васюк С.О. Спектрофотометричне визначення аторвастатину кальцію в таблетках. *Актуальні питання фарм. і мед. науки та практики.* 2015, № 1, 32–35.
- Лейтес Е.А., Тимошкина Н.В. Спектрофотометрическое определение калия, натрия и кальция в сыворотке крови. *Известия АлтГУ.* 2010, 3(67), 157–162.
- Shishov A.Y., Nikolaeva L.S., Moskvina L.N., Bulatov A.V. Fully automated spectrophotometric procedure for simultaneous determination of calcium and magnesium in biodiesel. *Talanta.* 2015, 135(1) April, 133–137.
- González-González J., Nájera-Lara M., López-Ramírez V., Ramírez-Vázquez J.A., Segoviano-Garfias J.J.N. Spectrophotometric determination of the formation constants of calcium(II) complexes with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline in acetonitrile. *Resour. Eff. Technol.* 2016, 2 (4), 240–246
- Яковлев П.Я., Жукова М.П. Методы отделения и определения кальция в легированных сталях с реагентом хлорфосфоназо III. *Заводск. лабор.* 1971, 37(11), 1292–1296.
- Ferguson J.W., Richard J.J., O’Laughlin J.W., Banks C.V. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium with Chlorophos-

phonazo III. *Anal. Chem.* 1964, 36(4), 796–799.

17. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. М: Наука, 1974. 252 с.

18. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов М: Metallurgia, 1980. 232 с.

19. Zenki M., Ohmuro K., Tōei K. Flow injection spectrophotometric determination of calcium in rain and snow with chlorophosphonazo III. *Fresenius' J. Analyt. Chem.* 1990, 338(6), 707–709.

20. Hokazono E., Osawa S., Nakano T., Kawamoto Y., Oguchi Y., Hotta T., Kayamori Y., Kang D., Cho Y., Shiba K., Sato K. Development of a new mea-

surement method for serum calcium with chlorophosphonazo III. *Ann. Clin. Biochem.*, 2009, 46, 296–301

21. Zhao H. L., Cheng X., Chang J. Spectrophotometric Determination of the Ca Ion Content in Steel Slag by Using Chlorophosphonazo as the Spectral Chromogenic Reagent. *Adv. Mater. Res.* 2011, 306–307, 989–993.

22. Непомнящая Н.А., Меньков А.А., Ленский А.С. Спектрофотометрическое определение лантана при помощи хлорфосфоназо III в присутствии скандия, иттрия и редкоземельных элементов иттриевой подгруппы. *Журн. аналит. Химии.* 1976, 31(6), 1138–1145.

FOR PREVIEW