

УДК 54.412.2:543.4

О.М. Трохименко, В.М. Зайцев, Є.О. Пашенко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕРІЮ (IV)
ЗА ДОПОМОГОЮ ДИФЕНІЛАМІН-*n*-СУЛЬФОКИСЛОТИ

Розроблено просту спектрофотометричну методику визначення церію (IV). Вона ґрунтується на окисненні церієм (IV) у сірчанокиислому середовищі ($0.8\text{--}2.5$ моль/дм³ H₂SO₄) дифеніламін-*n*-сульфо кислоти в продукт зеленого кольору з λ_{max} 410 та 750 нм. Для оптимізації умов реакції вивчено вплив різних чинників середовища. Розчини підкоряються закону Бера в інтервалі концентрацій церію (IV) $2\text{--}22$ мкг/см³, чутливість за Сенделом становить 0.03 мкг/см³. Методику застосовано для визначення церію в об'єктах.

Широке використання церію (IV) в промисловості (лазери, мазери, телевізори), сільському господарстві (оптимальні концентрації деяких легких рідкоземельних елементів прискорюють ріст рослин), медицині (депресанти центральної нервової системи, антисептики) і дані літератури про його токсичність сприяють інтересу дослідників до розробки нових методик для моніторингу церію в природних і техногенних об'єктах.

Серед запропонованих методів для визначення церію (IV) переважають спектрофотометричні [1] та методи атомної абсорбції з полуменевою та електротермічною атомізацією [2, 3]. Найчутливішим є метод з використанням ізотопного розбавлення та індуктивно зв'язаної плазми з мас-спектрометрією [4]. Проте цей метод є досить дорогим порівняно з методиками, в яких використовуються прилади для рутинного аналізу.

Метою даної роботи є розробка простої і доступної спектрофотометричної методики визначення церію (IV) з використанням дифеніламін-*n*-сульфо кислоти (ДФАСК). Раніше [5] нами використано ДФАСК для зупинення реакції Сендела-Кольтгофа та визначення залишкової концентрації церію (IV) при каталітичному фотометричному визначенні йодиду.

Електронні спектри та оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-16 та фотоелектроколориметрі КФК-2МП.

Реагенти мали кваліфікацію ч.д.а. Стандартний розчин церію (IV) (1000 мкг/дм³) готували розчиненням 2.3711 г Се(SO₄)₂ в 1.0 дм³ води, що містила 5 см³ концентрованої H₂SO₄. Для одержання робочого розчину аліквотну частину стандартного розчину розбавляли перед

використанням. Розчин реагенту ДФАСК ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) готували розчиненням наважки препарату у воді. За кімнатної температури розчин стійкий впродовж 2 міс. Використовували також 8 моль/дм³ H₂SO₄.

При дослідженні впливу кислотності середовища на перебіг реакції використовували різні кислоти (H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄), як оптимальну, за стійкістю оптичних характеристик, обрано H₂SO₄.

Електронні спектри поглинання забарвлених водних розчинів продуктів окиснення ДФАСК церієм (IV) реєстрували у видимій частині спектру відносно води. Видно (рис. 1), що залежно від кислотності середовища утворюються два продукти окиснення різної природи: у кислому середовищі стійкий у часі продукт зеленого кольору з λ_{max}

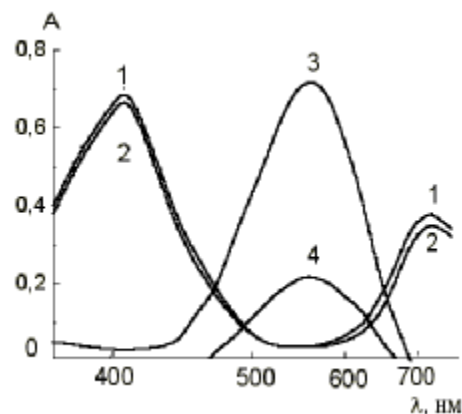


Рис. 1. Електронні спектри поглинання продукту окиснення ДФАСК церієм (IV) через 5 (1, 3) та 20 хв (2, 4) після зливання розчинів.

410 та 750 нм (криві 1,2) та у сильноокислому середовищі фіалковий продукт з нестійкими оптичними характеристиками з λ_{\max} 560 нм (криві 3,4), причому інтенсивність забарвлення останнього з часом швидко зменшується при збереженні максимуму світлопоглинання. Зі збільшенням кислотності середовища (≥ 8 моль/дм³ H₂SO₄) стійкість продукту окиснення з λ_{\max} 560 нм зростає.

У досліджених межах кислотності за сірчаною кислотою водний розчин ДФАСК практично безбарвний. Так, за 750 нм значення оптичної густини його розчинів не перевищує 0.01 (рис. 2, крива 1), а за 560 нм — 0.04 (рис. 2, крива 2). Таким чином, у кислому середовищі киснем повітря ДФАСК не окиснюється в широкому інтервалі кислотності. У присутності церію (IV) вихід зеленого продукту окиснення ДФАСК з λ_{\max} 410 і 750 нм досягає максимального значення у середовищі 0.8—2.5 моль/дм³ сірчаної кислоти (рис. 2, крива 3). Подальше збільшення кислотності розчинів призводить до зменшення інтенсивності цього максимуму поглинання і появи нового продукту окиснення з інтенсивнішим максимумом світлопоглинання при 560 нм з максимальним виходом цього продукту у середовищі 7.0 моль/дм³ сірчаної кислоти (рис. 2, крива 4). Проте значення оптичної густини розчинів інтенсивнішого продукту окиснення з λ_{\max} 560 нм різко зменшується, особливо впродовж перших 10 хв. Оптична густина продукту з λ_{\max} 750 нм та 410 нм за перші 10 хв зменшується приблизно на 5 %, далі кілька годин залишається сталою.

При дослідженні впливу кількості ДФАСК на світлопоглинання продукту окиснення її концентрацію змінювали в діапазоні $(1.25\text{--}25) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Як видно з рис. 3 (криві 1,2), у середовищі 0.8 моль/дм³ сірчаної кислоти оптична густина розчинів збільшується до мольного співвідношення компонентів $c_{\text{ДФАСК}} : c_{\text{Ce(IV)}} = 1:1$, а далі залишається сталою. Оскільки церій (IV) є одноелектронним окисником, то можна припустити, що зелений продукт з λ_{\max} 410 і 750 нм є одноелектронним продуктом окиснення ДФАСК. За мольних співвідношень ≤ 0.5 (тобто в умовах надлишку церію (IV)) утворюється фіалковий продукт. Проте його стабільність у досліджених умовах не висока. Вже через кілька секунд він переходить в зелений продукт, імовірно, за рахунок диспропорціонування. Зі зменшенням співвідношення компонентів і збільшенням кислотності стабільність фіалкового продукту зростає. Так, за мольних співвідношень $c_{\text{ДФАСК}}/c_{\text{Ce(IV)}} \leq 0.25$ швид-

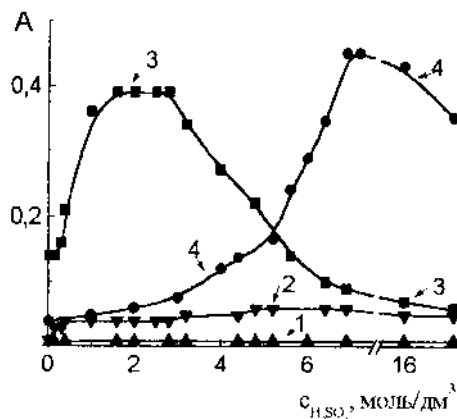


Рис. 2. Залежність оптичної густини ДФАСК (1, 2) та продукту її окиснення церієм (IV) (3, 4) від концентрації сірчаної кислоти.

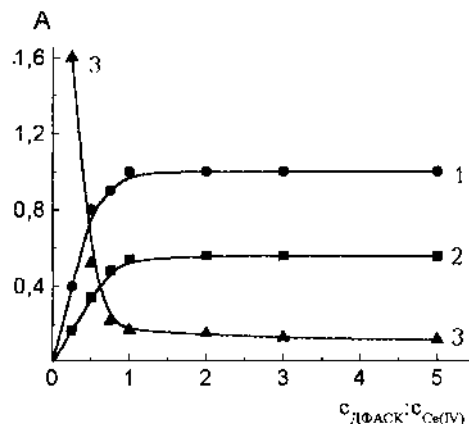


Рис. 3. Залежність оптичної густини продукту окиснення ДФАСК від співвідношення мольних концентрацій ДФАСК і церій (IV): $c_{\text{Ce(IV)}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.8$ моль/дм³; КФК-2МП, $l = 0.5$ см, $\lambda_{\text{эф}}$, нм: 1 — 400; 2 — 750; 3 — 540.

кого перетворення фіалкового продукту окиснення в зелений не спостерігали (рис. 3, крива 3). За цих умов проявлявся інший ефект. Значення оптичної густини розчину фіалкового продукту з часом швидко зменшувалось. Можна припустити, що фіалковий продукт є результатом двохелектронного чи більш глибокого окиснення ДФАСК церієм (IV), стійкість якого у водних розчинах зростає зі збільшенням кислотності середовища.

Продукти окиснення дифеніламіну та його похідних досліджували як експериментально [6], так і за допомогою квантово-хімічних підходів, що ґрунтуються на екстраполяції від фрагментів до молекули в рамках методу Паризера–Парра–Попла [7, 8]. Показано [6], що механізм окиснення дифеніламіну у неводних середовищах не вклю-

час утворення дифенілбензидинового зеленого як проміжного продукту, але його отримання спостерігали при відновленні дифенілбензидинового фіалкового, наприклад, цинковим пилом чи йонами Fe (II). Висловлено припущення, що дифенілбензидиновий фіалковий диспропорціонує в дифенілбензил та іншу, поки що не ідентифіковану, сполуку, яка є незворотно окисненим продуктом. Дифенілбензидиновий фіалковий розглядали [6, 7] як дикатіон N,N'-дифеніл-*n*-дифенохінондіміну. Дифенілбензидиновий зелений одержано [6] у вигляді твердої нерозчинної у воді речовини. Очевидно, сульфогрупа в складі ДФАСК сприяє утворенню розчинного і стабільного у слабкокислих водних розчинах продукту окиснення зеленого кольору.

При вивченні аналітичних характеристик реакції встановлено, що при λ_{\max} 410 нм градувальний графік є лінійним при вмісті 2—22 мкг/см³ церію (IV). Молярний коефіцієнт поглинання і чутливість за Сенделом становлять $4 \cdot 10^3$ і 0.03 мкг/см³ відповідно. Відносно стандартне відхилення при визначенні 32, 64 і 96 мкг церію (IV) становить 0.03, 0.02 і 0.01 відповідно ($n=5$).

Вплив сторонніх йонів на визначення церію (IV) вивчали при оптимальних умовах реакції. Максимально допустимою приймали ту кількість йонів, при якій похибка визначення не перевищувала 4 %. Визначенню церію (IV) заважають окисники Cr (VI), Fe (III), IO₃⁻, V (V) (табл. 1). Вплив деяких з них можна знешкодити введенням маскуючих речовин [9].

Для визначення церію (IV) аликвотну частину розчину проби, що містить від 20 до 220 мкг церію, переносили в мірні пробірки на 10 см³. Далі вводили по 1 см³ розчинів 8 моль/дм³ сірчаної кислоти і реагенту, розбавляли до мітки водою, перемішували. Оптичну густину утвореного розчину зеленого кольору вимірювали при 410 нм відносно розчину контрольного дослідю, приго-

Т а б л и ц я 1

Заважаючий вплив елементів на визначення церію (IV)

Заважаючий йон	Мольний фактор селективності, $c_{\text{йон}} : c_{\text{Ce(IV)}}$
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	≥ 3000
Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Ho ³⁺ , Tm ³⁺ , Lu ³⁺ , Yb ³⁺ , La ³⁺ , Tl ⁺ , Cr ³⁺	≥ 1500
PO ₄ ³⁻ , SCN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , VO ₃ ⁻ , Fe ³⁺ , Pr ³⁺ , IO ₃ ⁻	≤ 1
Оксалат, тартрат, цитрат, Cu ²⁺ , Co ²⁺ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻	≤ 500

товленого аналогічно. Концентрацію церію визначали за градувальним графіком, побудованим для вмісту церію від 20 до 220 мкг.

Для визначення церію у природній воді відбирали 100 см³ профільтрованої води, додавали відому кількість церію і визначали його за описаною методикою (табл. 2).

Т а б л и ц я 2

Відтворюваність і правильність визначення церію (IV) ($n=5$, $P=0.95$)

Об'єкт аналізу	Введено Се, мкг	Знайдено	
		Се, мкг	$s_r \cdot 10^2$
Артезіанська вода	—	≤ 0.3	—
Артезіанська вода	12	12.00 ± 0.12	3.0
Eu ₂ O ₃	—	≤ 0.3	—
Eu ₂ O ₃	16	15.92 ± 0.16	5.2
Dy ₂ O ₃	—	≤ 0.3	—
Dy ₂ O ₃	24	23.96 ± 0.08	1.2

В оксидах РЗЕ високої чистоти церій визначали наступним чином. Зважували 0.1000 г оксиду РЗЕ і розчиняли в 10 см³ соляної кислоти (1:1) при нагріванні на електроплитці. Після розчинення проби розчин розбавляли водою до мітки в мірній колбі на 25 см³. Відбирали аликвотну частину розчину і далі діяли за описаною вище методикою. Результати наведено в табл. 2.

Таким чином, запропонована методика є простою і має задовільні метрологічні характеристики.

РЕЗЮМЕ. Разработана простая спектрофотометрическая методика определения церия (IV). Она основывается на окислении церием (IV) в сернокислой среде (0.8—2.5 моль/дм³ H₂SO₄) дифениламин-*n*-сульфокислоты в продукт зеленого цвета с λ_{\max} 410 и 750 нм. Для оптимизации условий реакции изучено влияние различных факторов среды. Растворы подчиняются закону Бэра в интервале концентраций церия (IV) 2—22 мкг/см³, чувствительность по Сенделу составляет 0.03 мкг/см³. Методику применили для определения церия в ряде объектов.

SUMMARY. A new simple method for determination of cerium (IV) is described. The method is based on the oxidation by cerium (IV) in a sulfuric acid medium (0.8—2.5 mol/dm³ H₂SO₄) of diphenylamino-*n*-sulfonic acid specie green color

with λ_{\max} 410 and 750 nm. All variables were studied in order to optimize the reaction conditions. The color system obeys Beer's law in the concentration range from 2 to 22 g/cm³ cerium and a Sandell's sensitivity 0.03 g/cm³. The developed method has been successfully applied to the determination of cerium in objects.

1. Реванасиддиппа Г.Д., Киран Кумар Т.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 10. -С. 1033—1036.
2. Rcheulishvili A.N., Korabelov M.A., Zedgimidze J.G. et al. // GEN: Georg. Eng. News. -1999. -№ 4. -Р. 32—38.
3. Butcher D.J. // Appl. Spectrosc. Rev. -2002. -37, № 3. -Р. 305—309.

4. Rauch S., Morrisson G.M., Moldovan M. // ICP Inf. Newlett. -2002. -27, № 10. -Р. 726.
5. Трохименко О.М., Зайцев В.М. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 5. -С. 491—494.
6. Фрумина Н.С. Теория и практика применения реагентов дифениламинового класса в анализе. -Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1976.
7. Панкратов А.Н. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 2. -С. 161—163.
8. Панкратов А.Н., Щавлев А.Е. // Там же. -2001. -56, № 2. -С. 143—150.
9. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.02.2005

УДК 543.51

В.Д. Курочкін

ІЗОТОПНИЙ АНАЛІЗ СЕЛЕНУ, ЗБАГАЧЕНОГО ІЗОТОПОМ ⁷⁴Se, НА МАС-СПЕКТРОМЕТРІ ІЗ ЖЕВРІЮЧИМ РОЗРЯДОМ

Розглянуто особливості мас-спектрометричного аналізу ізотопних співвідношень селену із використанням жевріючого розряду в атмосфері аргону як джерела йонів матеріалу зразка. За допомогою математичної моделі розраховано склад плазми жевріючого розряду з метою оцінки впливу молекулярних йонів на інтенсивності йонних струмів ізотопів селену та визначення необхідної роздільної здатності приладу. Обговорюються методи пробопідготовки при аналізі порошків непровідних матеріалів.

Вимірювання ізотопних співвідношень представляє інтерес у багатьох галузях науки і техніки — геології, археології, медицині, ядерній фізиці. Співвідношення ізотопів свинцю можуть вказувати на походження копалин, де бралась сировина для виготовлення певних археологічних знахідок [1]. Відносні концентрації ізотопів міді (⁶³Cu/⁶⁵Cu) або свинцю (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) використовують для дослідження засвоєння елементів біологічними об'єктами, якщо в організм були введені додатки ізотопно-збагачених міді або свинцю [2]. Продовжуються також спроби проведення холодного ядерного синтезу і пов'язані з цим аналізи ізотопного складу продуктів реакцій [3].

Мас-спектрометрія із використанням жевріючого розряду як джерела йонів матеріалу зразка (МСЖР) є зручним методом для проведення таких аналізів. Сильною стороною методу є мала кількість препарату, необхідного для аналізу, що є важливим як при аналізі археологічних об'єктів, так і штучно збагачених матеріалів, враховуючи їх високу вартість. Зразок, що аналізується, під-

дається катодному розпиленню, що дає змогу проводити пошаровий аналіз, або за допомогою попереднього розпилення — тонке очищення зразка від поверхневих забруднень.

При точному вимірюванні ізотопних співвідношень, як і при елементному аналізі, необхідно враховувати вплив молекулярних йонів, які можуть недостатньо розділитися і створювати так звані молекулярні інтерференції. Ізотопний аналіз в цьому плані висуває більш жорсткі вимоги, ніж елементний аналіз, оскільки при елементному аналізі, як правило, існує можливість обрати вільний від впливу інтерференцій ізотоп (для елементів з непарним зарядом ядра, які моноізотопні, або мають два ізотопи, такі можливості обмежені). У стандартному виконанні мас-спектрометр VG9000, на якому проводилися вимірювання, використовує жевріючий розряд в атмосфері аргону. Для більшості аналітичних задач по визначенню ізотопних співвідношень це не створює особливих проблем, оскільки роздільної здатності приладу, як правило, вистачає (7000—9000 на

© В.Д. Курочкін, 2006