

УДК 543.7: 543.422: 546.655

**А.О.Стойнов, И.В.Стойнова, Н.А.Чивирева, В.П.Антонович****ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ  
ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ(III) В ПРИСУТСТВИИ ЦЕРИЯ(IV)**

Показана возможность обнаружения Ce(III) в присутствии Ce(IV) методом производной спектрофотометрии. Установлена аддитивность полос первых производных спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III,IV) в их смеси с сохранением характеристических максимумов Ce(III). Для количественного определения  $\geq 2$  мкг/мл церия(III) в присутствии 8-кратных избытков Ce(IV) предложено использовать сочетание интегральной и дифференциальной спектрофотометрии.

**ВВЕДЕНИЕ.** Обнаружение и определение разновалентных форм элементов продолжает оставаться актуальной и сложной аналитической проблемой, для решения которой наиболее эффективно сочетание химических и физических методов анализа.

Для идентификации и определения (в ряде случаев) разновалентных форм лантанидов в их неорганических соединениях в кристаллической форме используют различные неразрушающие физические методы: магнетохимию [1], электронный парамагнитный резонанс для парамагнитных ионов в диамагнитных матрицах [1, 2], мессбауэровскую спектроскопию [1], рентгеноспектральный анализ (абсорбционный [1–4] и эмиссионный [1, 2, 5] варианты), рентгеноэлектронную спектроскопию [1, 2, 6–8]. Эффективны для решения таких задач различные варианты электронной спектроскопии: эмиссионный, абсорбционный, диффузного отражения, которые различаются способами возбуждения и регистрации спектров, агрегатным состоянием анализируемого материала [9].

Однако использование неразрушающих инструментальных методов сопряжено с обязательной градуировкой измерительной аппаратуры с помощью стандартных образцов состава. Концентрации аналитов в этих СО должны быть установлены абсолютными химическими методами анализа, что связано с переводением анализируемых образцов в раствор без потерь или изменения исходных степеней окисления определяемых компонентов.

К числу химических методов, наиболее час-

то используемых для определения разновалентных форм элементов, в том числе лантанидов, можно отнести оксидиметрические и электрохимические, основным недостатком которых является низкая селективность.

Для идентификации и определения отдельных лантанидов в растворах и кристаллах широко используют специфичность спектров поглощения, связанных с  $4f$ -переходами. Спектрофотометрические методы определения форм церия достаточно разнообразны. обстоятельно и подробно они описаны в монографиях [10, 11].

Для определения церия(III) используют его комплексы с органическими аналитическими реагентами, которые, как правило, реагируют со всеми ионами лантанидов. При определении церия(IV) находят широкое применение методы, основанные на сильных окислительных свойствах этой валентной формы.

Работ, посвященных определению разновалентных форм церия при совместном присутствии, крайне мало. Как правило, авторы применяют стандартную схему проведения анализа: определение церия(IV) с использованием его окислительных свойств, определение общего церия после перевода его в одну из валентных форм, определение церия(III) по разности  $Ce_{\text{общ}} - Ce(IV)$  [12–14].

В анализе лантанидсодержащих материалов для повышения чувствительности и селективности определения ряда редкоземельных элементов при совместном присутствии, а также в присутствии других мешающих элементов предложено использовать дифференцирование спект-

ров поглощения [15–17]. При этом для определения церия используют как полосы поглощения, соответствующие  $4f-5d$ -переходам [18, 19], так и полосы поглощения комплексов церия с различными органическими реагентами [20, 21].

Для определения разновалентных форм церия производная спектрофотометрия ранее не применялась.

Целью данной работы является поиск возможности обнаружения и экспрессного определения церия(III) в присутствии церия(VI) с использованием метода производной спектрофотометрии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Квалификация препаратов, использованных в работе, была не ниже ч.д.а. Применяли  $H_3PO_4$  (ос.ч. 12-3) с нормированной долей веществ, восстанавливающих  $KMnO_4$  (ТУ 2612-014-00203677-97). Исходные растворы фосфатов церия(III) и церия(VI) готовили растворением навесок  $Ce_2(SO_4)_3$  и  $Ce(SO_4)_2$  в концентрированном растворе  $H_3PO_4$  при нагревании с последующим разбавлением 3 М  $H_3PO_4$ . Содержание церия в соответствующих сульфатах устанавливали титриметрически [22].

Запись спектров поглощения и их первой производной производили на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer). Скорость сканирования 15 нм/мин,  $\Delta\lambda = 1$  нм. При построении градуировочных графиков и количественном определении церия использовали среднее арифметическое из трех измерений величины первой производной ( $D1$ ).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Ранее [23] нами показана перспективность использования спектрофотометрии для определения  $Ce(IV)$  в присутствии  $Ce(III)$  в неорганических церийсодержащих материалах при использовании в качестве их растворителя фосфорной кислоты, которая при разложении образцов позволяет сохранить исходные степени окисления церия. Спектр поглощения  $Ce(III)$  состоит из 5 полос разной интенсивности. Спектр иона  $Ce(IV)$  обладает одной широкой, более интенсивной полосой поглощения в ближней ультрафиолетовой области, частично захватывающей видимую область. На рис. 1, *a* приведены спектры поглощения ионов  $Ce(III)$  и  $Ce(IV)$  в 3 М фосфорной кислоте. Как видно из рисунка, в области 320–400 нм у фосфатного комплекса  $Ce(III)$ , в отличие от комплекса  $Ce(IV)$ , полностью отсутствует поглоще-

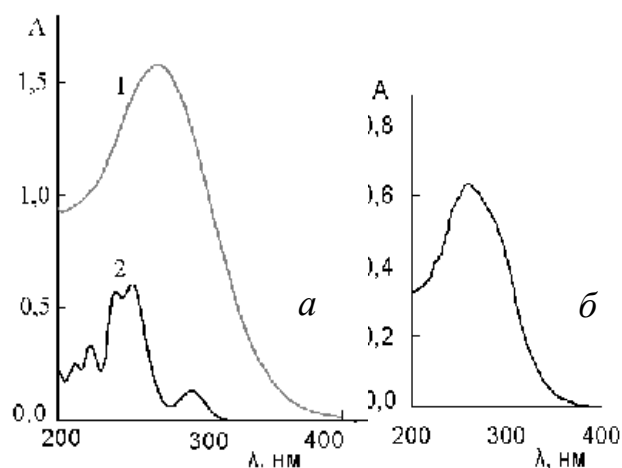


Рис. 1. Спектры поглощения фосфатных комплексов  $Ce(IV)$  (1),  $Ce(III)$  (2) (*a*) и их смеси (*б*) в 3 М  $H_3PO_4$ : *1a* —  $3.1 \cdot 10^{-4}$  М  $Ce(IV)$ ; *2a* —  $8.8 \cdot 10^{-4}$  М  $Ce(III)$ ; *б* —  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $Ce(III)$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $Ce(IV)$ .

ние. Это различие использовано нами при разработке методик обнаружения и количественного определения  $Ce(IV)$  в присутствии  $Ce(III)$  во фторидах церия, содержащих его разновалентные формы. Методика пригодна для анализа материалов, в которых содержания определяемых компонентов варьировались от единиц до десятков процентов. Уравнение градуировочного графика:  $A = 0.6308C + 0.0022$  ( $R^2 = 0.9982$ ), где  $A$  — оптическая плотность при 320 нм;  $C$  — концентрация церия, мг.

Аналитические достоинства дифференцированных кривых по сравнению с интегральными заключаются в лучшем разрешении перекрывающихся сигналов, улучшении селективности и чувствительности определения.

Условием успешного применения метода первой производной для определения элемента в присутствии примеси является наличие такого участка спектра, где кривая спектра поглощения примесного компонента ( $A_{п}$ ) не имеет наклона, а кривая спектра поглощения определяемого компонента ( $A_{э}$ ) имеет наклон, то есть необходимо подобрать такие условия проведения спектрофотометрической реакции, когда одновременно  $dA_{э}/d\lambda \neq 0$ , а  $dA_{п}/d\lambda \rightarrow 0$ . В ряде случаев, когда спектры поглощения определяемого компонента и примеси не имеют ярко выраженных различий, выбирают участок спектра  $\Delta\lambda$ , где выполняется неравенство  $dA_{э}/d\lambda \gg dA_{п}/d\lambda$  [24, 25].

Как видно из спектров поглощения на рис. 1, в области 200—250 нм выполняется неравенство  $dACe(III)/d\lambda \gg dACe(IV)/d\lambda$ , что дает возможность применить метод первой производной для обнаружения Ce(III) в присутствии Ce(IV).

Спектр первой производной фосфорнокислого раствора Ce(III) имеет несколько характеристических максимумов, наиболее интенсивный из которых наблюдается в интервале длин волн 236—238 нм. Спектр первой производной фосфорнокислого раствора Ce(IV) имеет один широкий максимум в интервале 240—250 нм. Первые производные спектров поглощения фосфатных комплексов церия представлены на рис. 2, а.

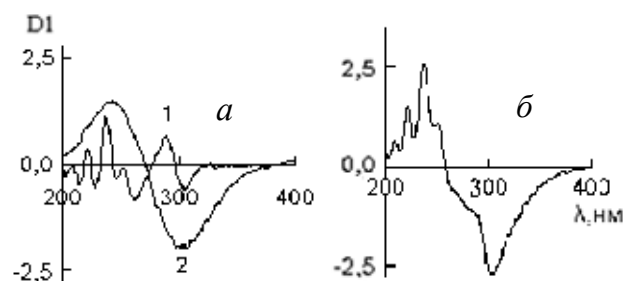


Рис. 2. Первые производные спектров поглощения фосфорнокислых растворов  $1 \cdot 10^{-4}$  М Ce(III) (1) и  $1 \cdot 10^{-4}$  М Ce(IV) (2) (а) и их смеси (1:1) (б).

Как видно из рис. 1 и 2, дифференцирование резко усиливает разрешение перекрывающихся сигналов спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV). Установлено, что использование первой производной позволяет обнаруживать  $\geq 2$  мкг/мл Ce(III) в присутствии до 8-кратных избытков Ce(IV).

Нами изучены спектры производных смесей Ce(III) и Ce(IV) в различных соотношениях.

В интервале 200—250 нм при увеличении содержания Ce(III) в смеси наблюдается возрастание величины  $D1$  в максимумах спектров, пропорциональное его содержанию. Увеличение содержания Ce(IV) при неизменном содержании Ce(III) также приводит к возрастанию величины  $D1$  характеристических максимумов Ce(III). Установлено, что для смесей растворов Ce(III) и Ce(IV) характерна аддитивность полос спектров производных. Различия в спектрах поглощения фосфатных растворов церия в интервале 320—400 нм усиливаются и в спектрах первой производной. Для данного диапазона спектра выпол-

няется условие  $dACe(IV)/d\lambda \neq 0$ , а  $dACe(III)/d\lambda \rightarrow 0$ . Это означает, что производная спектрофотометрия первого порядка позволяет одновременно обнаруживать наличие Ce(III) и Ce(IV).

Изучена зависимость величины  $D1$  от содержания Ce(III) при  $\lambda = 236—238$  нм, которая описывается уравнением прямой  $D1 = 2.782 + 0.0226C$  ( $R^2 = 0.9986$ ;  $C$  — концентрация Ce(III) в мг). В этом интервале длин волн зависимость величины  $D1$  от содержания Ce(IV) описывается уравнением прямой:  $D1 = 3.3744C + 0.1245$  ( $R^2 = 0.9996$ ;  $C$  — концентрация Ce(IV) в мг).

Для количественного определения церия(III) в смеси с церием(IV) использовали данные производной спектрофотометрии первого порядка в сочетании с результатами спектрофотометрического определения Ce(IV). Определение проводили по следующей схеме анализа:

- измерение величины  $D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV)$  при  $\lambda = 236—238$  нм;
- измерение оптической плотности ( $\lambda = 320$  нм) и расчет содержания Ce(IV) по соответствующему градуировочному графику;
- расчет величины  $D1$ , соответствующей содержанию Ce(IV), по градуировочному графику;
- расчет величины  $D1 Ce(III) = D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV) - D1 Ce(IV)$ ;
- расчет содержания Ce(III) по соответствующему градуировочному графику.

Приведенная схема анализа испытана на модельных смесях фосфорнокислых растворов Ce(III) и Ce(IV). Полученные результаты приведены в таблице. Как видно из представленных данных, предлагаемая методика определения церия(III) в присутствии церия(IV) обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками и отличается экспрессностью и простотой исполнения.

**Результаты определения церия(III) (мг) в модельных растворах смеси Ce(III) и Ce(IV) ( $P=0.95$ ;  $n=4—6$ )**

Введено, мг		Найдено Ce(III), мг	$S_r$
Ce(III)	Ce(IV)		
0.38	—	$0.38 \pm 0.01$	0.017
0.38	0.34	$0.38 \pm 0.01$	0.023
0.38	0.51	$0.38 \pm 0.01$	0.033
0.38	0.75	$0.37 \pm 0.02$	0.034

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, показано, что дифференцирование резко усиливает разрешение перекрывающихся сигналов спектров поглощения фосфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV). Установлено, что для смесей растворов Ce(III) и Ce(IV) характерна аддитивность полос спектров производных с сохранением характеристических максимумов Ce(III). При анализе искусственных смесей показано, что использование производной спектрофотометрии первого порядка позволяет обнаруживать Ce(III) ( $\geq 2$  мкг/мл) в присутствии до 8-кратных избытков Ce(IV), а в сочетании с данными спектрофотометрического определения Ce(IV) возможно количественное определение Ce(III).

**РЕЗЮМЕ.** Показано можливість виявлення Ce(III) у присутності Ce(IV) методом похідної спектрофотометрії. Встановлено адитивність смуг перших похідних спектрів поглинання фосфатних комплексів Ce(III,IV) в їх сумішах із збереженням характеристичних максимумів Ce(III). Для кількісного визначення  $\geq 2$  мкг/мл Ce(III) у присутності 8-кратних надлишків Ce(IV) запропоновано спільне використання інтегральної та диференційної спектрофотометрії.

**SUMMARY.** The possibility of the detection of Ce(III) in the presence of Ce(IV) by derivative spectrophotometry was shown. Additivity of the bands set of the first derivatives of the absorption spectra in a mixture of the phosphate complexes of Ce(III,IV) with preservation of the characteristic maxima of Ce(III) was found. Using a combination of integral and differential spectrophotometry for the quantitative determination of  $\geq 2$  mg/ml of cerium(III) in the presence of 8-fold excess of Ce(IV) was proposed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. -1998. -**43**, № 12. -С. 2010—2019.
2. Кулагин И.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. -Харьков: Вищ. шк., 1990.
3. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немнов С.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1976. -**40**, № 2. -С. 420—426.
4. Базуев Г.В., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Швейкин Г.П. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 287—290.
5. Сумбаев О.И. // Успехи физ. наук. -1978. -**124**, № 2. -С. 281—306.
6. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 5. -С. 403—441.
7. Фарнов П.М., Ильичева Л.И., Финкельштейн А.Л. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 5. -С. 490—494.
8. Холский Д.И. // Сб. Спектроскопия кристаллов. -Л.: Наука, 1985. -С. 118—149.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Пер. под ред. А.Ю.Чивадзе. -М.: Мир, 1987. -Т. 1,2.
10. Рябчиков Д.И. Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. -М: Наука, 1966.
11. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
12. Gayduk O., Pantaler R., Blank A. // Int. Conf. "Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, 2005. -Kyev, Sept. 12-18. -P. 198.
13. Чеснокова С.М., Андреев П.А. // Стекло и керамика. -1988. -№ 11. -С. 29—30.
14. Watanabe K., Yokoiva N., Itagaki M., Kouza N. // Bunseki Kagaku. -1998. -**47**, № 3. -P. 171—177. -РЖХим 1999-14Г 203.
15. Спицын П.К., Львов О.Н. // Журн. аналит. химии. -1985. -**40**, № 7. -С. 1241—1248.
16. Перфильев В.А., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С. // Там же. -1985. -**40**, № 7. -С. 1349—1363.
17. Перфильев В.А., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С. // Там же. -1984. -**39**, № 12. -С. 2133—2136.
18. Мищенко В.Т., Перфильев В.А., Полуэктов Н.С. // Там же. -1987. -**42**, № 7. -С. 1264—1269.
19. Ren Y., Yan Y. // J. Less - Common Metals. -1989. -№ 148. -P. 421—427.
20. Michenko V.T., Aleksandrova N.N., Ulyanova T.M. et al. // Pol. Spectroanal. Conf. and 10 CANAS (Conf. Anal. Atom. Spectrosc), Torun. -5-9 Sept. 1988. Abstr. C. PM 12.
21. Шпигун Л. К., Цунцаева М.Н. // Тез. докл. 2 Всерос. симп. "Проточ. хим. анализ". -1999. -М.: ИОНХ РАН. -С. 69.
22. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Л: Химия, 1968.
23. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О и др. // Методы и объекты химического анализа. -2011. -**6**, № 3. -С. 149—158.
24. Дубровкин И.М., Беликов В.Г. Производная спектрометрия: Теория, техника, применение. -Изд-во Ростов. ун-та, 1988.
25. Кварацхели Ю.К., Демин Ю.В., Дедков Ю.М. Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. -М., 1995.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского  
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2012