



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77087 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ЦЕРІЮ (IV)

1

(21) 20041210201
(22) 13.12.2004
(24) 16.10.2006
(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.
(72) Гайдук Ольга Василівна, Панталер Револьд Петрович, Бланк Аврам Борисович
(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
(56) SU 1201740, А, 30.12.85
SU 835960, А, 07.06.81
Иорданов Н., Даиев Хр. Журн. аналит. химии,

2

1960, т. XV, выпуск 4, с.443-445
(57) 1. Спосіб визначення мікрокількостей церію (IV), що включає окислення останнім азобарвника у сірчаноокислому середовищі і реєстрацію зміни, а саме зменшення світлопоглинання розчину фотометричним методом, який відрізняється тим, що як азобарвник беруть тропеолін 00.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тропеолін 00 беруть у вигляді водного розчину з концентрацією $7 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Винахід, що передбачається, має бути віднесений до розділу аналітичної хімії, а саме, до способів фотометричного визначення мікрограмових кількостей Се(IV) в його сполуках.

Фотометричні методи визначення елементів засновані на їхній взаємодії з реагентами і наступним виміром зміни кольору розчину в результаті утворення забарвленої комплексної сполуки або зменшення забарвлення реагента через його окислення елементом, що визначається.

Відомий фотометричний метод визначення Се(IV) за допомогою вератрола (диметилового ефіру пірокатехіну) і пірогалолу. У середовищі 1М H_2SO_4 Се(IV) утворює забарвлений комплекс із пірогалолом і вератролом у співвідношенні 1:2:1, світлопоглинання якого вимірюють при 360нм [Глинина А.Г., Безуглова Т.В. Матеріали итоговой научной конференции Астраханского госуд. педагог. университета, 2000, с. 15]. Недолік методу - невисока чутливість (70мкг/мл).

Більш чутливими є методи, які засновані на окисленні церієм (IV) різних органічних реагентів. Запропоновано метод, по якому до розчину Се(IV) додають 0,05% розчин о-толідину в 10% H_2SO_4 і вимірюють світлопоглинання продукту окислення жовтого кольору при 410нм [Иорданов Н., Даиев Хр. Журн. аналит. химии, 1960, т. XV, выпуск 4, с.443-445].

Відомий також спосіб, заснований на окисленні церієм (IV) реагенту метилового червоного і вимірюванні зменшення кольору розчину фотометричним методом. Спосіб полягає в наступному: до розчину метилового червоного у 80% H_2SO_4 до-

дають розчин, що містить Се(IV), розбавляють 1М H_2SO_4 , перемішують і через 10-15 хвилин вимірюють зменшення світлопоглинання розчину при довжині хвилі 533нм [Черкесов А.И., Жигалкина Т.С. Журн. аналит. химии, 1961, т. XVI, вып. 3, с. 364-365]. Основним недоліком цього способу, як і способу окислення церієм о-толідину, є невисока чутливість (4мкг/мл). Крім того, метиловий червоний не розчиняється у воді, тому використовують його розчин у 80% H_2SO_4 , а це ускладнює проведення аналізу.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу і прийнятим нами як прототип є спосіб, по якому до $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину 4-(2-піридилазо)-резорцину (ПАР) додають 5мл 5М H_2SO_4 і розчин, що аналізується, який містить 20-70мкг Се(IV). Розчин розбавляють водою до 25мл і через 10 хвилин вимірюють на фотоелектроколориметрі ФЭК-Н-57 із світлофільтром №2 чи №3 світлопоглинання розчину ПАР, який готують таким же чином, в порівнянні з розчином, що аналізується [Авт. свидетельство СССР 1201740 G01N21/78, 31/22].

Чутливість способу-прототипу, хоча і досить висока (межа кількісного визначення 0,5мкг/мл), але не завжди задовольняє вимоги сучасного матеріалознавства, наприклад, в області виробництва сцинтиляційних монокристалів. Церій вводять у сцинтилятори як активуючу добавку, що поліпшує робочі характеристики кристалу. Вміст його в об'єктах різний: від $1 \cdot 10^{-4}\%$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$, причому він може знаходитися в кристалах у вигляді Се(III), Се(IV) чи суміші цих двох форм. Точне визначення

(13) C2

(11) 77087

(19) UA

вмісту валентних форм церію є важливою задачею і дозволяє спрямовано впливати на сцинтиляційні властивості монокристалів.

В основу винаходу, що передбачається, поставлена задача розробки способу визначення Ce(IV) , що дозволив би за рахунок використання нового реагенту значно збільшити чутливість його визначення.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в спосіб визначення Ce(IV) , що включає окислення останнім азобарвника в сірчанокислому середовищі і реєстрацію зміни (зменшення) світлопоглинання розчину фотометричним методом, згідно з винаходом, у якості азобарвника застосовують тропеолін 00. Тропеолін 00 доцільно використовувати у вигляді водного розчину з концентрацією $7 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Тропеолін 00 (натрієва сіль 4'-феніламіноазобензол-4-сульфокислоти) являє собою помаранчево-жовтий порошок, розчинний у воді. Випускається промисловістю за ГОСТ 5102-51. Використовується в титриметричному методі як кислотно-основний індикатор.

Наші дослідження показали, що продукти окислення тропеоліну 00 церієм (IV) безбарвні, і зменшення фарбування розчину при його окисненні знаходиться у лінійній залежності від концентрації Ce(IV) . Це дозволило нам застосувати даний азобарвник для кількісного визначення мікрограмових концентрацій чотиривалентного церію.

Вивчено вплив концентрації реагентів на правильність визначення Ce(IV) .

Таблиця 1

Початкова концентрація в розчині, моль/л		Відносна похибка, %
тропеоліну 00	H_2SO_4	
$1 \cdot 10^{-6}$	0,4	-23
$3 \cdot 10^{-6}$	"	± 4
$5 \cdot 10^{-6}$	"	± 4
$8 \cdot 10^{-6}$	"	± 6
$1 \cdot 10^{-5}$	"	± 9
$4 \cdot 10^{-6}$	0,2	-13
"	0,4	± 4
"	0,7	± 7
"	1,0	± 6
"	2,0	± 8

Дані, що наведені в таблиці 1, показують, що для визначення мікрограмових кількостей Ce(IV) оптимальними є початкові концентрації в розчині, що аналізується: $3 \cdot 10^{-6}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л тропеоліну 00 і не менш ніж 0,4 моль/л H_2SO_4 .

При більш низькій концентрації H_2SO_4 взаємодія Ce(IV) із тропеоліном 00 відбувається не повністю. Збільшення концентрації від 0,4 моль/л до 2 моль/л не впливає на окислювально-відновну реакцію і на результат визначення Ce(IV) , і не має

сенсу з погляду техніки безпеки й економії кислоти.

Для досягнення повноти взаємодії Ce(IV) з тропеоліном 00 необхідна концентрація реагенту не нижче $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При концентрації вище $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л збільшується похибка вимірів через занадто високе світлопоглинання контрольного розчину.

Приклад

До 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину тропеоліну 00 додають розчин, що аналізується, який містить $1 \cdot 10$ мкг Ce(IV) , та 2 мл 6 М H_2SO_4 . Розчин розбавляють до 25 мл водою і за 10 хвилин вимірюють зміну (зменшення) світлопоглинання розчину в порівнянні з контрольным розчином, що не містить церію, за допомогою фотоелектроколориметра чи спектрофотометра при 530 нм.

Вміст Ce(IV) в розчині визначають з градувального графіка, який будують для інтервалу концентрацій церію $1 \cdot 10$ мкг у 25 мл у координатах: зменшення світлопоглинання - маса Ce(IV) у мкг, чи за допомогою рівняння градувального графіка, параметри якого розраховують за способом найменших квадратів.

За способом, що запропоновано, розроблена методика визначення Ce(IV) у дигідрофосфаті амонію. Перевірка способу за методом "уведено-знайдено" на зразках $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ показала відсутність систематичної похибки. Правильність отриманих результатів і метрологічні характеристики способу при довірчій імовірності 0,95 для 5 паралельних визначень приведені в таблиці 2. Запропонований спосіб є високоселективним: визначенню церію (IV) заважають тільки сильні окислювачі. Присутність у розчині дигідрофосфат-іону до концентрації 0,15 моль/л не впливає на аналіз.

Таблиця 2

Уведено Ce(IV) , мкг	Знайдено Ce(IV) , мкг	Відносне стандартне відхилення
3,0	$2,8 \pm 0,1$	0,03
5,0	$4,8 \pm 0,4$	0,07
7,0	$6,8 \pm 0,4$	0,05

Використання тропеоліну 00 у якості реагента дає можливість знизити межу кількісного визначення Ce(IV) до 0,04 мкг/мл (у прототипі 0,5 мкг/мл), тобто збільшити чутливість визначення церію в порівнянні з прототипом у 12 разів.

Запропонований спосіб є простим у використанні, дозволяє швидко, надійно і з великою точністю визначати до $5 \cdot 10^{-4}$ % Ce(IV) у різних об'єктах. Висока чутливість визначення відкриває широкі можливості при використанні способу для рішення складних задач сучасного матеріалознавства, зв'язаних з визначенням вмісту валентних форм церію, наприклад, при виробництві сцинтиляційних матеріалів.

