УДК 669.85/.86

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ (IV)

Таран В.Г., Боровская Л.В., Мазуренко Е.А.

ГОУ ВПО «Кубанский Государственный технологический университет», Краснодар, e-mail: lady.victoria.1998@inbox.ru

В данной статье показаны преимущества цериевых катализаторов, почему именно они чаще всего применяются. Далее описаны основные сферы применения этого металла, а именно производство минерального стекла, создание порошков для полирования ЖК мониторов, зеркал, минеральных линз. Сплавы церия используются в таких областях как металлургия, медицина, производство стекла, а также в качестве катализаторов, источников света, топливных элементов, огнеупорных, пирофорных и термоэлектрических материалах и др. Для лучшего представления о применении церия были приведены рисунки. Далее описаны основные химические и физические свойства этого металла, благодаря которым церий используют в различных областях. Но кроме положительных церий имеет также и отрицательные стороны. Например, превышение порога содержания церия в цветных металлах (выше 0,3 %) или имплантация ионов церия в материалы на основе циркония приводят к снижению коррозионной устойчивости. Поэтому необходимо каждый раз проверять состав вещества на наличие ионов церия **(IV).** Нами были изучены следующие физико-химические методы определения содержания ионов церия: фотометрический, колориметрический, титриметрический, метод отделения и гравиметрического определения. К каждому методу было приведено краткое описание.

Ключевые слова: церий, метод, физико-химическое определение

PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF CERIUM IONS (IV)

Taran V.G., Borovskaya L.V., Mazurenko E.A.

Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: lady.victoria.1998@inbox.ru

This article shows the advantages of cerium catalysts, why they are most often used. The following describes the main applications of this metal, namely the production of mineral glass, creating powders for polishing LCD monitors, mirrors, mineral lenses. Cerium alloys are used in such fields as metallurgy, medicine, glass production, as well as catalysts, light sources, fuel cells, refractory, pyrophoric and thermoelectric materials, etc. For a better understanding of the application of cerium, figures have been given. The following describes the basic chemical and physical properties of this metal, due to which cerium is used in various fields. But besides the positive cerium has also negative sides. For example, exceeding the threshold of cerium content in non-ferrous metals (above 0.3 %) or implantation of cerium ions in materials based on zirconium lead to a decrease in corrosion resistance. Therefore, it is necessary to check the composition of the substance for the presence of cerium (IV) ions every time. We have studied the following physical and chemical methods for determining the content of cerium ions: photometric, colorimetric, titrimetric, separation method and gravimetric determination. Each method was briefly described.

Keywords: cerium, method, physico-chemical determination

Среди катализаторов последнего поколения чаще всего применяются цериевые катализаторы. Это связано с тем, что цериевые катализаторы достаточно стабильны в условиях колебания состава выхлопной смеси. Церий в составе катализатора предотвращает разрушение при нагреве и значительно повышает его активность, при этом обеспечивается высокая степень разложения токсичных веществ выхлопных газов.

Однако церий применяют не только в качестве катализаторов. Наиболее важными сферами потребления церия являются производство минерального стекла, благодаря церию такое стекло не пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи. Примеры такого стекла можно увидеть на рис. 1.

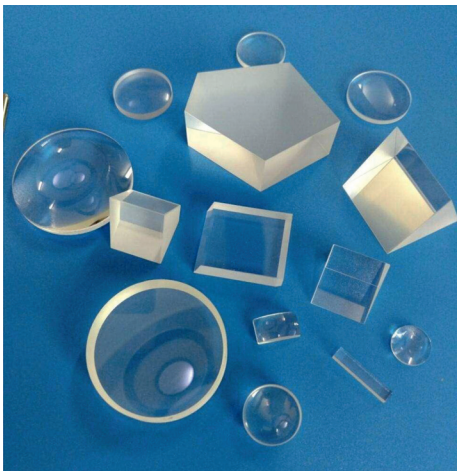

Рис. 1. Минеральные стекла изготовленные с добавлением церия

Далее создание порошков для полирования ЖК мониторов, зеркал, минеральных линз, эти порошки имеют хорошие суспензионные свойства, высокую эффективность полирования и они способствуют полировке поверхности без единой царапины. Такие порошки можно увидеть на рис. 2.

Рис. 2. Порошок оксида церия для полирования ЖК мониторов, зеркал, минеральных линз и т.д.

Многогранность его свойств позволяет использовать сплавы церия в таких областях как металлургия, медицина, производство стекла, а также в качестве катализаторов, источников света, топливных элементов, огнеупорных, пирофорных и термоэлектрических материалах и др.

Согласно периодической системы Менделеева церий относится к группе легких лантаноидов. Металл способен растворяться в разведенных кислотах с выделением водорода. Одним из особых свойств церия является его бурная реакция с цинком, которая протекает мгновенно и заканчивается взрывом. На воздухе у металла образуется покрытие из очень тонкой пленки оксида. Воспламеняется элемент при температуре более 300 градусов по Цельсию, превращаясь в диоксид. Это порошковое вещество желтого цвета. При прокаливании его в водороде получается окись трехвалентного церия, которая при взаимодействии со щелочью становится четырехвалентной. Церий – это ковкий и вязкий металл. Он легко прокатывается и при нагреве вытягивается в проволоку. Находится в зависимости от давления. При сжатии происходит значительное уменьшение объема и падает электросопротивление. Это исключительное явление объясняется появлением в электронном облаке четырехвалентных ионов. Церий является редкоземельным металлом, неустойчивым на воздухе, который постепенно окисляется, превращаясь в белый оксид и карбонат церия [2]. Металлический церий изображен на рис. 3.

Рис. 3. Металлический церий

Кроме положительного воздействия, церий может оказывать и отрицательное. Превышение порога содержания церия в цветных металлах (выше 0,3%) приводит к снижению коррозионной устойчивости. Имплантация ионов церия в материалы на основе циркония также ухудшает их коррозионную стойкость. Поэтому аналитический контроль содержания церия является важной составляющей технологических процессов, обеспечивающих выпуск качественной продукции.

В природе церий встречается в виде множества соединений и в лаборатории сталкиваются с трудность определения ионов церия в различных соединениях. Нами были изучены следующие физико-химические методы определения содержания ионов церия: фотометрический, колориметрический, титриметрический, метод отделения и гравиметрического определения [3].

В фотометрическом методе важным моментом является тот факт, что церий обладает «аномальной» степенью окисления, равной + 4. Он окисляет окрашенные органические соединения – о-толидин, метиловый голубой и др. Этот процесс сопровождается изменением окраски раствора.

Для более полного понимания этого метода рассмотрим его на примере фотометрического определения церия (IV) в растворах солей в виде церимолибденовой гетерокислоты. В этом метде проводится измерение оптической плотности растворов церимолибденовой гетерополикислоты (желтая форма) $H_8[CeMo1204o] \cdot xH_20$, который образуется при сливании раствора соли церия (IV) с молибдатом аммония. Окраска устойчива около одного часа. При этом максимум светопоглощения находится при 380 ммк. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре с фиолетовым светофильтром при 360 ммк, при котором определяется максимум светопропускания. Данный метод позволяет определять церий в присутствии редкоземельных элементов.

Определение содержания церия проводят также на основе образования окрашенного в желтый цвет соединения церия (IV) с пероксидом водорода в присутствии цитрат-, карбонат-ионов или нитрилтриуксусной кислоты в щелочном растворе. Максимальное поглощение соединения наблюдается при 305 нм в ультрафиолетовой части спектра.

Также фотометрическое определение оксида церия (IV) основывается на образовании комплекса церия (IV) с цитратом натрия, который окрашивает раствор в оранжевый цвет.

Колориметрирование проводится или по желтой окраске ионов церия (IV), или по окраске продуктов, которые образуются в результате окисления церием (IV) органических соединений. Колориметрический метод можно также классифицировать по веществу, который окисляет церий [1].

Персульфатный метод заключается в следующем: в присутствии нитрата серебра происходит окисление персульфатом аммония церия с получением сернокислого раствора желтого цвета. Метод основан на измерении интенсивности желтой окраски, содержащего церий (IV). Другие редкоземельные элементы не оказывают влияния на определение. Однако, марганец и хром должны отсутствовать, так как они окисляются в этих условиях до перманганата и хромата. Мешают определению также фториды, хлориды, фосфаты.

Измеряют светопоглощение раствора, пользуясь фиолетовым светофильтрм. Содержание церия вычисляют по калибровочной кривой.

Также было предложено использовать желтую окраску комплексного соединения, который образуется при обработке разбавленного раствора соли церия карбонатом калия, растворении выделившегося белого осадка, добавлении избытка карбоната калия и стоянии полученного раствора на воздухе.

Описаны также колориметрические методы определения церия, основанные на его реакции с пирогаллолом или галловой кислотой в аммиачной среде, в результате чего образуются окрашенные растворы или осадки.

Титриметрический метод относится к методу количественного определения церия. Он основан на определении содержания церия с помощью окислительно-восстановительных реакций, поскольку церий (IV) является сильным окислителем.

Церий (III) окисляют персульфатом аммония до церия (IV), далее титруют раствором восстановителя (растворами щавелевой кислоты с индикатором ферроином или железа (II) в присутствии фенилантраниловой кислоты или ферроина). Недостатком этого метода является его длительность и трудоемкость. Однако он позволяет определить относительно большие количества церия (от 0.005% до 0.5%).

Данный способ принадлежит к наиболее чувствительным методам определения. Метод высокоселективен, определению мешают только VO3- и МПО4- ионы.

Следующий метод это метод отделения и гравиметрического определения содержания церия. Он был предложен в 1940 году Ю.А. Черниковым и Т.А. Успенской и до сих пор не потерял своего значения. Известно, что из всех редкоземельных элементов только церий (IV) осаждается иодатом калия из сильно азотнокислых растворов. Образующийся в результате растворимый осадок 2Ce(IO3)4*KIO3*8H2O промывают эфиром или спиртом, далее высушивают и взвешивают. Чтобы определить содержание церия в осадке, можно использовать его йодометрическое титрование [4].

Существует также способ отделения церия из сплавов и стали. Он основан на растворении навески анализируемой стали (сплава) с последующим осаждением и экстракцией. Он отличающийся тем, что церий отделяют от основы сплава и макропримесей осаждением с диэтилдитиокарбаматом натрия. После осуществляют доочистку экстракцией с дитизоном в хлороформе. Предлагаемый способ позволяет определять церий при массовой доле в сплавах и стали меньше 0.001%, где макрокомпонентами могут выступать никель, железо, медь, хром и марганец. Способ также позволяет проводить определение церия при микролегировании сталей элементами группы редкоземельных элементов [5].

В данной работе были рассмотрены наиболее часто используемые физико-химические методы определения ионов церия. Однако это не единственные методы. Существует множество методов, применяемых в различных условиях и в зависимости от различных реактивов. Изучение различных способов определения ионов церия наиболее актуально в настоящий момент, так как церий называют металлом с большим будущим, в связи с обширностью применения этого металла.

Список литературы

1. Боговина В.И., Новак В.П., Тулюпа В.В.. А.С. 835960 СССР // М.Кл3 C01F 17/00, G01N 21/27. Способ определения церия / № 2793052/23-26; заявл. 09.07.79; опубл. 07.06.81. Бюл. № 21. 2 с.

2. Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). М.: Изд-во АН СССР. 1959. С. 176.

3. Методы физико-химического анализа металлов: сборник материалов / Под ред. Алфимова А.Н., Харламова И.П. М.: ОНТИ ЦНИИТМАШ, 1965. № 50. 95 с.

4. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978.432 с.

5. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 7–19.