

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ МЕРКУРОСОЛЯМИ

Г. С. АЧАРЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 II 1972

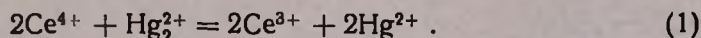
Разработан амперометрический метод определения миллиграммовых количеств церия (IV) растворами меркуросолей с использованием платинового вращающегося микроэлектрода.

Рассмотрены возможности титрования: по катодному диффузионному току церия (IV) и анодному окислению реагента—меркуросоли. Избирательность определения и интервал оптимальной концентрации во втором варианте заметно шире. Определение осуществимо в присутствии тория, титана и циркония. Мешает марганец (VII).

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

При определении церия наиболее специфичными являются методы окисления-восстановления, поскольку все остальные представители группы редкоземельных элементов не обладают переменной валентностью. Высокий окислительно-восстановительный потенциал системы Ce^{IV}/Ce^{III} позволяет использовать для реакции $Ce^{IV} + e \rightleftharpoons Ce^{III}$ различные восстановители [1—7].

Ранее были разработаны титриметрический и потенциометрический методы определения церия (IV) растворами меркуросолей [8,9] согласно следующей реакции:



При этом было показано, что для ускорения этой медленно протекающей реакции в качестве катализатора может быть применено золото (III).

Учитывая преимущества применения растворов меркуросолей [10] в редуктометрии, была поставлена цель выяснить возможности амперометрического определения миллиграммовых количеств церия (IV) этим восстановителем.

Опыты проводили на обычной амперометрической установке с платиновым вращающимся микроэлектродом. На рис. 1 (кр. 2) приведена вольтамперная кривая раствора церия (IV) на фоне 1,0 н серной кислоты. При +0,8—+0,3 в (меркуропериодидный электрод) образуется горизонтальный участок диффузионного тока, высота которого пропорциональна концентрации церия (IV). Далее раствор церия титровали

$1,68 \cdot 10^{-2} - 1,68 \cdot 10^{-4}$ н растворами меркуронитрата* в присутствии одной капли Au(III) ($1,13 \cdot 10^{-2} - 1,13 \cdot 10^{-3}$ н) в качестве катализатора** из микробюретки емкостью 5 мл с наложением внешнего напряжения $+0,5$ в (отн. МИЭ), в среде 1,0 н серной кислоты, по току восстановления церия(IV).

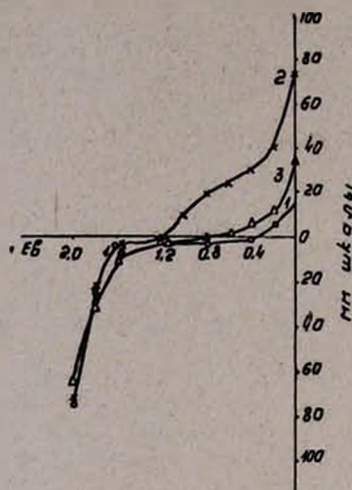


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1—1,0 н H_2SO_4 ; 2— $3,6 \cdot 10^{-3}$ М раствора церия(IV) в 1,0 н H_2SO_4 ; 3— 10^{-2} М раствора церия(III) в 1,0 н H_2SO_4 .

Эквивалентная точка фиксировалась при мольном отношении: $Ce(IV):Hg_2^{2+} = 1:2$ (рис. 2, кр. 1).

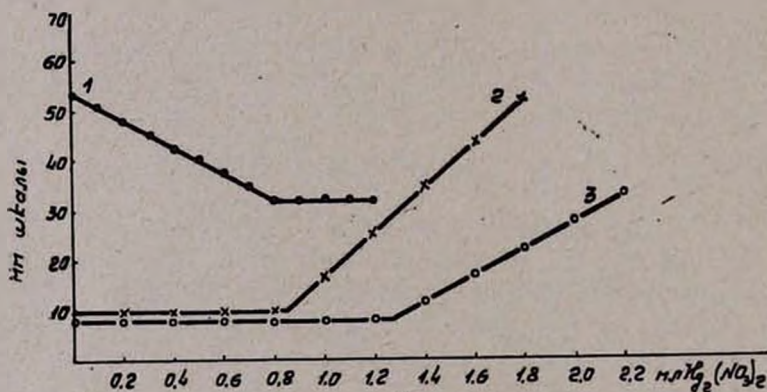


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования церия(IV) меркуронитратом: 1—по току восстановления церия(IV); 2 и 3—по току окисления меркуронитрата.

* Титр запасного раствора меркуронитрата устанавливали по йодату калия. Выделившийся йод титровали раствором меркуронитрата в присутствии роданида [10].

** Предварительно следует определить объем раствора меркуросоли, затрачиваемый на Au(III) и внести в дальнейшем соответствующую поправку.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдалась при титровании $1,05 \cdot 10^{-3}$ — $2,14 \cdot 10^{-4}$ М растворов церия(IV). Одновременно установлено, что амперометрическое определение церия (IV) меркуросолями по току его восстановления не существенно в присутствии железа (III). Попытка связать последний в комплекс не увенчалась успехом, поскольку применяемые для этой цели лиганды (фосфат, пирофосфат, фторид и т. д.) вступили в реакцию комплексообразования и с церием (IV).

Учитывая преимущества амперометрического титрования по току окисления реагента, была изучена возможность амперометрического определения церия (IV) по току окисления ртути-иона. С этой целью была снята вольтамперная кривая Се (III) в среде 0,1—8,0 н серной кислоты (рис. 1, кр. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что образующийся в титруемом растворе церий (III) в указанных условиях анодно не окисляется. Затем проводили титрование Се (IV) при потенциале +1,5 в (отн. МИЭ) по току окисления ртути-иона в среде 0,1—8,0 н серной кислоты. Конечная точка титрования, как и в первом варианте, отмечается в соответствии с уравнением (I) (рис. 2, кр. 2 и 3). Пропорциональность диффузионного тока концентрации церия при титровании по току окисления реагента наблюдалась для $9 \cdot 10^{-6}$ — $4,3 \cdot 10^{-3}$ М растворов церия (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения церия в растворах солей церия(IV)
и их математическая обработка* ($n=5$)

Взято в мг Се	Найдено в мг Се	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{x} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $w = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$
30,22	29,84	$\pm 1,91 \cdot 10^{-1}$	$29,84 \pm 0,043$	0,63
20,15	19,96	$\pm 3,35 \cdot 10^{-2}$	$19,96 \pm 0,038$	0,17
10,07	9,91	$\pm 0,804 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \pm 0,092$	0,80
6,04	5,90	$\pm 0,709 \cdot 10^{-1}$	$5,90 \pm 0,082$	1,18
4,03	3,95	$\pm 3,98 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \pm 0,046$	1,00
1,41	1,37	$\pm 2,012 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \pm 0,023$	1,46
1,00	0,98	$\pm 1,11 \cdot 10^{-2}$	$0,98 \pm 0,013$	1,23
0,60	0,58	$\pm 1,309 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \pm 0,015$	2,25
0,40	0,38	$\pm 0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \pm 0,01$	2,31
0,10	0,09	$\pm 0,908 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \pm 0,001$	1,01
0,06	0,058	$\pm 1,58 \cdot 10^{-3}$	$0,058 \pm 0,0018$	2,55

* Титрование проводили в 0,1—8 н по серной кислоте растворах.

Амперометрическому титрованию церия (IV) меркуронитратом не мешают: Cu(II); Bi(III); Cd(II); Zn(II); Pb(II); Be(II); Fe(III); Co(II); Ni(II); Ti(IV); Zr(IV); Th(IV); U(VI); As(V); Mg(II); Ca(II); Ba(II).

Особый интерес представляет возможность амперометрического титрования в присутствии циркония, тория и титана, которые чаще всего сопровождают церий (IV). Алюминий пассивирует электрод. Мешает перманганат-ион.

Методика определения в природных образцах разработана применительно к определению церия в ортите без предварительного выделения остальных редкоземельных элементов.

Ход определения. Навеску ортита разлагают серной кислотой, как обычно, окисляют церий (III) до церия (IV) висмутатом натрия при нагревании [11]. Затем к аликвотной части полученного раствора добавляют каплю 0,01 М раствора хлорида золота (III) и амперометрически титруют 10^{-3} М раствором меркуросоли при +1,5 в (МИЭ) с платиновым микроэлектродом.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты амперометрического
определения церия меркуронитратом
в ортите

Содержание Ce_2O_3 , %	Найдено Ce_2O_3 , %	Относит. ошибка, %
10,10	9,95	-0,49
10,10	10,05	-0,49
10,10	10,15	+0,49
10,10	9,72	-0,38
10,10	9,87	-0,23

ՅԵՐԻՈՒՄԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԵՐԿՈՒՐՈԱԴՆԵՐՈՎ

Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ցերիումի (IV) միլիգրամային քանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ մերկուրոաղերի լուծույթներով պլատինե պտտվող միկրոէլեկտրոդի կիրառմամբ:

Քննարկված են տիտրման հնարավորություններն ըստ ցերիումի (IV) վերականգնման և ռեագենտի (մերկուրոաղի) օքսիդացման հոսանքի: Որոշման ընտրողականությունը և կոնցենտրացիայի օպտիմալ մարզը երկրորդ տարբերակի դեպքում նկատելիորեն ընդարձակ է: Որոշումը հնարավոր է իրականացնել թորիումի, տիտանի և ցիրկոնիումի ներկայությամբ: Խանգարում է մանգանը (VII):

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF CERIUM BY
MERCUROSALTS

K. S. HADJARIAN and V. M. TARAYAN

An amperometric method has been worked out to determine milligram quantities of cerium (IV) by mercurous salts using a platinum rotating microelectrode.

The possibilities of titration are discussed according to the cathodic and anodic currents. It has been found that the region of optimal concentration in the second case is larger and the determination more selective. The determination may be realized in the presence of thorium, titanium and zirconium. Manganese (VII) interferes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. З. А. Галлай, В. Г. Типцова, В. М. Пешкова, ЖАХ, 12, 469 (1957).
2. D. Sing, A. Varma, Z. anal. Chem., 183, 172 (1961).
3. А. К. Жданов, Т. М. Рязанов, Узб. хим. ж., № 4, 18 (1962).
4. В. Д. Василенко, Г. С. Мажаровская, Сб. «Редкоземельные элементы» Изд. АН СССР, 1963, стр. 322.
5. О. А. Сонгина, Н. Г. Кемелева, А. М. Устинов, ЖВХО, 9, 697 (1964).
6. В. Л. Золотавин, Л. В. Пономарева, Зав. лаб., 22, 1045 (1956).
7. А. К. Жданов, Н. А. Курочкина, Узб. хим. ж., № 3, 15 (1961).
8. В. М. Тараян, Е. Н. Овселян, Зав. лаб. 18, 1066 (1962).
9. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Науч. тр. Ер. гос. университета, 44, Сер. хим. наук, вып. II, 87 (1954).
10. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. Ер. гос. университета, Ереван, 1958.
11. Анализ минерального сырья. Под общ. ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., Л., 1959, стр. 728.