

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ $\alpha$ -НАФТИЛАМИНОМ

С. В. ВАРТАНЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 I 1974

Разработана амперометрический метод определения миллиграммовых количеств церия раствором  $\alpha$ -нафтиламина (НА) с использованием платинового вращающегося микроэлектрода.

Рассмотрены возможности титрования церия (IV) по катодному диффузионному току. На вольтамперных кривых раствора церия (IV) четко выраженная площадка диффузионного тока наблюдается в интервале 0,3—0,8 в. Методами потенциометрического и амперометрического титрования, а также спектрофотометрически установлен стехиометрический коэффициент в реакции взаимодействия церия (IV) с НА (4:1). Оптимальная кислотность: 0,3—8,3 н  $H_2SO_4$  или 1,0—3,0 н HCl. Прямая пропорциональность между концентрацией церия (IV) и величиной диффузионного тока наблюдается в интервале  $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л церия. Метод применен к определению церия в ортате.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 4.

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

В данной статье описаны возможности амперометрического определения миллиграммовых количеств церия (IV)  $\alpha$ -нафтиламином (НА), ранее примененным для редуктометрического определения золота (III) и рения [1—2]. При этом было показано, что растворы НА достаточно устойчивы в обычных лабораторных условиях и сохраняют свой титр постоянным в течение 2 недель.

### Экспериментальная часть

Раствор церия (IV) готовили согласно прописи [3], а его титр устанавливали стандартным раствором меркуронитрата с амперометрической индикацией конечной точки титрования [4]. Раствор НА получали растворением точной навески перекристаллизованного из спирта препарата и хранили в темной склянке.

Амперометрическое титрование церия НА проводили на собранной установке по току восстановления церия (IV) на вращающемся плати-

новом микроэлектрод. Электродом сравнения служил ртутьсодержащий электрод. Титрование осуществимо только по току восстановления церия (IV), т. к. реагент не дает электродной реакции в солянокислых и серноокислых растворах.

На вольтамперных кривых раствора церия (IV) четко выраженная площадка диффузионного тока наблюдается в интервале 0,3—0,8 в. В процессе добавления НА диффузионный ток церия (IV), последовательно снижаясь, в конечной точке приобретает постоянное значение (кр. типа а). Перегиб на кривых отмечается при мольном отношении  $\text{Ce(IV)} : \text{НА} = 4:1$  (рис. 1).

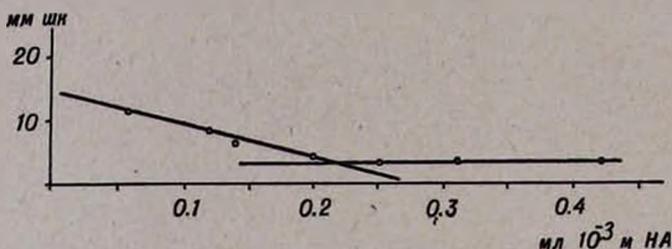


Рис. 1. Кривая амперометрического титрования церия(IV)  $\alpha$ -нафтил-амином.  $[\text{Ce(IV)}] = 3,63 \cdot 10^{-5}$  М,  $V_{\text{конечн.}} = 25$  мл, среда 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , +0,4 в.

Та же стехиометрия наблюдается и в случае потенциометрического титрования  $\text{Ce(IV)}$  НА (рис. 2).

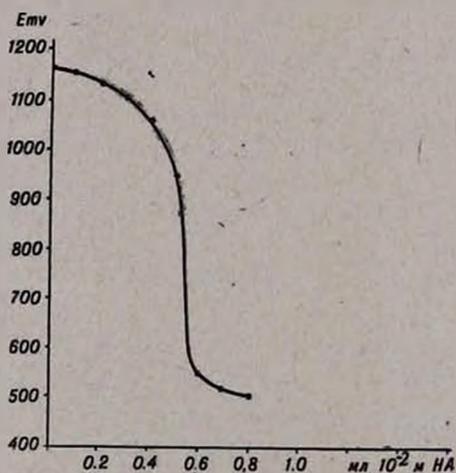


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования церия(IV)  $\alpha$ -нафтил-амином.  $[\text{Ce(IV)}] = 9,08 \cdot 10^{-3}$  М,  $V_{\text{конечн.}} = 25$  мл, среда 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Взаимодействие  $\text{Ce(IV)}$  с НА изучено также спектрофотометрически. С этой целью готовили серию растворов с постоянной концентрацией

церия (IV) и переменной НА и измеряли их оптическую плотность (рис. 3).

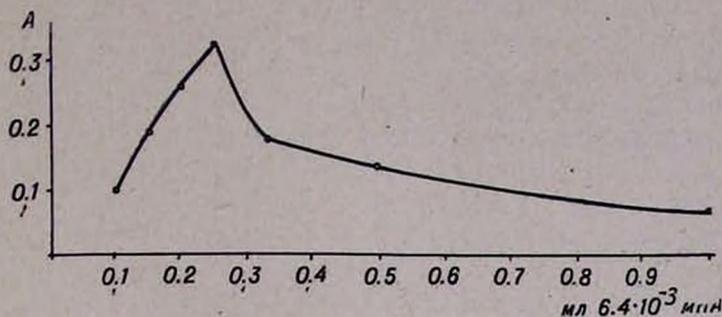
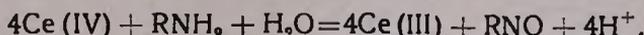
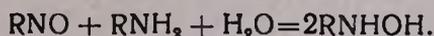


Рис. 3. Кривая спектрофотометрического определения стехиометрического коэффициента в реакции взаимодействия церия(IV) с  $\alpha$ -нафтиламином.  $[\text{Ce(IV)}] = 2.55 \cdot 10^{-4}$  M;  $\lambda = 360$  нм;  $b = 10$  мм,  $V_{\text{конечн.}} = 25$  мл, среда 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Впроть до эквивалентной точки (в присутствии избытка церия (IV)) исследуемый раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет вследствие образования соответствующего нитрозосоединения:



После эквивалентной точки добавление избытка реактива вызывает постепенное обесцвечивание титруемого раствора. Последнее, по-видимому, следует объяснить восстановлением нитрозоафталина в бесцветный гидросиламин:



Титрование проводили в сернокислой и солянокислой средах. Оптимальная кислотность: 0,3—8,3 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,0—3,0 н  $\text{HCl}$ . Точность и воспроизводимость разработанного метода была проверена математической обработкой результатов (табл. 1).

Таблица 1

Математическая обработка результатов определения церия(IV)  $\alpha$ -нафтиламином ( $\alpha = 0,95$ ,  $n = 3$ ,  $t_{\alpha} = 3,2$ )

Взято, мг Ce $X$	Найдено, мг Ce $\bar{X}$	S	Доверительный интервал, $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Кoeffициент вариации, W %
1,7936	1,8530	0,02078	$1,8530 \pm 0,0384$	1,12
1,2716	1,1336	0,01344	$1,1336 \pm 0,0248$	1,19
0,2553	0,2399	0,01170	$0,2399 \pm 0,0215$	4,78
0,1793	0,1728	0,006105	$0,1728 \pm 0,0107$	3,53

Амперометрическому определению церия (IV) НА не мешают: кадмий, медь, кальций, барий, магний, кобальт, никель, висмут, железо (III), хромат-ион и что представляют особый интерес торий, титан и цирконий. Мешают перманганат- и ванадат-ионы. Разработана методика определения церия применительно к его определению в ортитах без предварительного отделения церия от остальных редкоземельных элементов. Для контроля полученных результатов параллельно проводили амперометрическое определение тех же образцов меркуронитратом [4] и методом добавок.

*Ход определения.* Навеску ортита разлагают серной кислотой и окисляют церий (III) в церий (IV) [4]. Полученный раствор переносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки, обеспечивая при этом оптимальную кислотность. В аликвотной части раствора проводят амперометрическое титрование церия (IV) при +0,4 в, используя платиновый микроэлектрод (табл. 2).

Таблица 2  
Результаты амперометрического определения церия в ортите ( $n=3$ )

Н а й д е н о $Ce_2O_3$			Ошибка, %
меркуро- нитратом, %	методом добавок, $\alpha$ -нафтил- амином	$\alpha$ -нафтил- амином	
5,88	5,89	—	+0,16
5,88	—	5,80	-1,35

### ՅԵՐԻՈՒՄԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ $\alpha$ -ՆԱՖՏԻՎԱՄԻՆՈՎ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ցերիումի (IV) միլիգրամային քանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ պլատինե պտտվող միկրոէլեկտրոդի վրա  $\alpha$ -նաֆտիլամինով:

Պարզված է ցերիում (IV)-ի տիտրման հնարավորությունը ըստ կատոդային դիֆուզիոն հոսանքի: Որոշումը ըստ անոդային հոսանքի հնարավոր չէ:

Պոտենցիոմետրական, ամպերաչափական տիտրման, ինչպես նաև սպեկտրաֆոտոմետրական եղանակներով հաստատված են ցերիում (IV)-ի և  $\alpha$ -նաֆտիլամինի փոխազդեցության ռեակցիայի ստեխիոմետրական գործակիցները (4:1):

Օպտիմալ թթվությունը 0,3—8,3 և  $H_2SO_4$ , կամ 1—3 և  $HCl$ :

Ուղիղ համեմատական կապ դիֆուզիոն հոսանքի և ցերիումի (IV) կոնցենտրացիայի միջև նկատվում է  $2,50 \cdot 10^{-3}$ — $2,50 \cdot 10^{-6}$  գ-ինն/լ ցերիումի (IV) դեպքում: Չեն խանգարում  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Mg$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Bi$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Th$ ,  $Tl$ ,  $Zr$ : Խանգարում է մանգանը:

Մեթոդը կիրառված է օրտիտում ցերիումի որոշման համար:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF Ce(IV)  
WITH  $\alpha$ -NAPHTHYLAMINE

S. V. VARTANIAN and V. M. TARAYAN

Ce(IV) can be determined by the amperometric method with  $\alpha$ -naphthylamine. The titration was carried out in 0,3—8,3NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1-3N HCl medium. It has been shown that Ce(IV) and  $\alpha$ -naphthylamine react in 4:1 mol. ratio.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, С. В. Варганян, Г. Н. Шапошникова, ДАН АрмССР, 56, № 2, 92 (1973).
2. С. В. Варганян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 26, 211 (1973).
3. П. П. Коростелев, Приготовление растворов для химикоаналитических работ, Изд. АН СССР, 1962.
4. Г. С. Ачарян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 753 (1972).