

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МУССА МОХАМЕД ХОДА

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ
И КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

02.00.02 - Аналитическая химия

02.00.01 - Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Донецк - 1992

№ 26. 414

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Донецкого университета.

Научные руководители -

доктор химических наук,
профессор
ШЕВЧУК И.А.

кандидат химических наук,
доцент
СИМОНОВА Т.Н.

Официальные оппоненты -

доктор химических наук,
профессор
ЦЫГАНЮК Л.П.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
КОНОВАЛЕНКО Л.И.

Ведущая организация :

Научно-исследовательский институт реактивов и химически чистых материалов для электронной техники (НИИ реактивэлектрон) г.Донецка.

Защита состоится "26" января 1993 г. в 15 часов на заседании специализированного Совета К 062.01.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Донецком государственном университете по адресу : 340055, г.Донецк, ул. Университетская, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке университета.

Автореферат разослан "25" декабря 1992 г.

Ученый секретарь специализированного Совета, доцент

T. T. Goltmanova Т.Т.ГОТЬМАНОВА

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825699 (\$)



ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. При определении микроколичеств церия в различных металлах и сплавах применяют экстракционное отделение. Для этого чаще всего используют способность церия образовывать экстрагируемые соединения с нитрат-ионами при высокой концентрации азотной кислоты (7 М). Неудобства работы с такой концентрацией азотной кислоты общеизвестны. Многие другие методы отделения церия не специфичны и трудоемки. Известно, что редкоземельные элементы экстрагируются из сульфатных растворов при помощи длинноцепочечных первичных алкиламинов. Однако экстракция таких комплексов церия с целью отделения их от алюминия и других элементов практически не изучена. Не изучено также экстракционное поведение церия в других системах: карбонатных, с применением алкиламинов симметричного и несимметричного строения. Недостаточно изучено поведение церия с целью его определения в двухфазных водных системах с применением полиэтиленгликоля. Отсутствуют данные по сравнению эффективности различных отечественных и зарубежных марок полиэтиленгликоля.

Существующие методики определения церия в алюминиевых сплавах длительны и трудоемки.

В связи с этим исследование экстракции церия из сульфатных и карбонатных растворов с целью его определения является актуальным.

Цель работы. Систематизация литературных данных по экстракции и определению церия.

1. Выбор экстрагента комплексов церия с целью упрощения методики его определения.
2. Изучение экстракции комплексов церия из сульфатных растворов.
3. Изучение экстракции комплексов церия из карбонатных растворов.
4. Изучение экстракции церия в двухфазных водных системах с применением полиэтиленгликоля и характеристика аналитических свойств этой системы.
5. Разработка методики определения церия в алюминиевых сплавах.

Научная новизна. Проведено систематическое исследование экстракции сульфатных комплексов церия. Установлен состав и константа экстракции экстрагируемого ассоциата сульфатного ацидокомплекса церия с алкиламмониевым катионом и обоснован химизм экстракции сульфатных комплексов церия.

Изучена экстракция комплексов церия из карбонатных растворов. Найдены условия рекстракции церия из сульфатных экстрактов при помощи раствора карбоната калия, что позволяет ускорить фотометрическое определение.

Изучена экстракция комплексов церия в двухфазной водной системе: вода-полиэтиленгликоль-церий-ксиленоловый оранжевый-карбонат калия.

Практическая ценность. Систематизированные данные по экстракции комплексов церия из сульфатных и карбонатных растворов позволяют выбирать оптимальные условия отделения церия от алюминия, железа и др. элементов.

Разработана экспресс-методика экстракционно-фотометрического определения церия в алюминиевых сплавах.

Разработана аналитическая методика определения церия с применением двухфазной жидкой системы. Показано, что полиэтиленгликоль-115 производства Ивано-Франковского завода тонкого органического стекла по экстракционным свойствам не уступает ПЭГ с молекулярной массой 2000 фирмы "Loba Chemie".

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Всесоюзной конференции молодых ученых по экстракции (Донецк, 1990), IX Всесоюзной конференции по экстракции (Адлер, 1991), на научных семинарах химического факультета Донецкого госуниверситета.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 работы: 2 тезисов в Материалах Всесоюзных конференций и одна депонированная статья, 1 статья находится в печати.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 15 рисунков и 20 таблиц и состоит из характеристики работы, обзора литературы, экспериментальной части из 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения (акт о внедрении методики). Список цитируемой литературы содержит 105 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы представлены работы по изучению состояния комплексоных соединений церия в водных растворах: нитратные, сульфатные, карбонатные, галогенидные и другие комплексы церия. Проведено сравнительное изучение литературных данных по экстракции церия из этих растворов. Особое внимание уделяется снижению кислотности и выбору экстрагента при отделении церия от других элементов. Обобщены литературные данные по методам определения церия в сплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во второй главе описаны используемые реактивы, растворы, аппаратура и методика работы.

Для экстракции применяли главным образом 0,1 моль/л растворы алкиламинонов и солей четвертичных аммониевых оснований в органических растворителях. Содержание в додециламин основного вещества составило 98 %, ундециламин квалификации "ч" по ТУ 6-09-07-204-74 Шосткинского завода химреактивов, три-н-октиламин фирмы "Fluka" (Швеция) содержал 95 % основного вещества, триметилцетиламоний бромид реактивной чистоты содержал 98 % основного вещества. Трицетиламин, тетрабутиламин, диметилдодециламин содержал 96 - 97 % основного вещества. Содержание основного вещества алкиламинонов определяли титрованием спиртовых растворов аминов хлористоводородной кислотой с индикатором нейтральным красным. Растворители: хлороформ, четыреххлористый углерод, алифатические спирты и другие применяли реактивной чистоты.

Типовые растворы церия (Ш) и церия (IУ) (содержание 1 мг/мл) готовили по ГОСТ 4212-76. Основное содержание церия определяли комплексонометрически по ГОСТ 10398-76. Типовые растворы меди (II), железа (III), алюминия (III), магния (II), цинка (II), кальция (II), ванадия (V) молибдена (VI), хрома (III), кобальта (II), марганца (II), никеля (II) с содержанием 1 мг/мл готовили по ГОСТ 4212-76.

В работе применяли растворы K_2CO_3 и KNO_3 из препаратов квалификации "хч" и "осч". Раствор коленолового оранжевого (10^{-2} моль/л) получали растворением в воде точной навески препарата. Использовали препараты производства "Realal" (Венгрия), "Хемалпол" (Чехословакия) и завода им. Войкова. Свободный от карбонатов аммиак готовили по ГОСТ 3760-79. Светопоглощение растворов

измеряли на колориметре концентрационном КФК-3 и спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры экстрактов измеряли на спектрометре "Specord - 75 IR" в вазелиновом масле. ПМР-спектры измеряли на спектрометре "Tesla - 467" при частоте 60 МГц.

Растворы карбонатных комплексов церия готовили сливанием раствора бикарбоната калия с раствором соли церия. При экстракции амины переводили в солевую форму встряхиванием в делительной воронке равных объемов 0,1 моль/л раствора органического основания в растворителе с 1 моль/л раствором соответствующей кислоты. Катионы церия экстрагировали из органической фазы азотной кислотой или карбонатом калия и определяли фотометрическим с ксиленоловым оранжевым или в виде карбонатных комплексов церия (IУ). Кроме того применяли комплексометрическое титрование с ксиленоловым оранжевым. Полноту экстракции контролировали по суммарному содержанию церия в водной и органической фазах в равновесном состоянии. Содержание сульфат-ионов в органической фазе определяли после экстракции 1 моль/л азотной кислотой, титрованием хлоридом бария с нитрохромазо в водно-спиртовой среде. При изучении экстракции соединений церия в двух-фазной водной системе применяли полиэтиленгликоль ПЭГ-115 по ТУ 6-14-826-78.

Опыты проводили по следующей методике: в делительную воронку помещали раствор церия, содержащий 0,1 - 1 мг Се (Ш), 0,25 мл 0,01 моль/л ксиленолового оранжевого, 5 мл 40 % $(NH_4)_2SO_4$, переменное количество раствора 3 моль/л K_2CO_3 , 5 мл раствора ПЭГ (Ш = 40 %), содержимое воронки встряхивали в течение 3 мин, что достаточно для достижения равновесия. После разделения фаз водный и органический слой анализировали на содержание церия комплексометрическим и фотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым. Карбонат-ионы в водной и органической фазах определяли титрованием 0,1 моль/л раствором HCl . pH растворов измеряли на иономере универсальной ЗВ-74. Определение железа, меди, молибдена, лананадия, хрома и других элементов проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре "Сатурн-2". Опыты проводили при температуре $20 \pm 2^\circ C$. Обработку результатов проводили на персональном компьютере "Электроника МС 0585".

В главах 3 - 6 описаны полученные результаты.

ВЫБОР ЭКСТРАГЕНТА

Церий встречается чаще всего с кальцием, железом, алюминием, редкоземельными элементами - лантаном, неодимом, празеодимом (элементы - цериевой группы), а также с другими редкоземельными элементами (элементы иттриевой группы). В природе он находится в виде минералов - церита $\text{H} (\text{Ca}, \text{Fe}) (\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12} \cdot \text{H}_2 \text{O}$ и других в гранитовых и пегматитовых жилах. В связи с разнообразием минералов для их вскрытия чаще применяют азотную кислоту, а также ее смеси с хлоритоводородной, фтористоводородной и другими. Многие минералы разлагаются серной кислотой.

Для выделения церия и других РЗЭ из смесей используют методы осаждения в виде гидроксидов, оксалатов и других соединений. В аналитической практике методы осаждения занимает много времени. Более эффективными являются экстракционные методы. Особенно распространенным методом выделения и разделения редкоземельных элементов, в том числе и церия, является экстракция из азотнокислых 7-10M растворов. Как правило, используются растворы азотной кислоты высокой концентрации (10 моль/л).

В качестве экстракционных реагентов применяют трибутилфосфат, теноилтрифторацетон, диэтиловый эфир, сложные эфиры, кетоны, нитрометан, купферон (N-нитрозофенилгидроксиламин).

Основным недостатком экстракции церия из азотнокислых растворов является высокая концентрация азотной кислоты, что обусловлено малой устойчивостью комплексов соединений церия с нитрат-ионами. При выборе экстрагента мы ставили своей задачей прежде всего снизить концентрацию кислоты. Для этой цели мы изучали экстракцию церия из сульфатных и карбонатных растворов. С сульфат- и карбонат-ионами церий (III) и церий (IV) образует разнозарядные штидо-комплексы (таб. I).

Таблица I

Сульфатные и карбонатные комплексы церия

К а т и о н	к о м п л е к с ы	
	сульфатные	карбонатные
Церий (III)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$	$\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3$
Церий (IV)	CeSO_4^{2+} , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$	$\text{Ce}(\text{CO}_3)_4$, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_5$

Высокий заряд комплексных анионов способствует их большой гидрофильности. Это делает неэффективными многие экстракционные реагенты, такие как эфиры, спирты и другие, которые хорошо экстрагируют менее гидрофильные соединения. Известно, что редкоземельные элементы лучше экстрагируются из сульфатных растворов длинноцепочечными первичными алкиламинами.

Шевчуком И.А. и сотрудниками был обнаружен факт избирательного экстракционного отделения лантана от алюминия с помощью первичных алкиламинов и разработана методика анализа смеси оксидов, содержащих алюминий и лантан. Этот факт позволял прогнозировать возможное экстракционное отделение церия от алюминия и других элементов. Однако в литературе такие данные до наших исследований отсутствовали. Важным являлось то, что при этом отделении применялся 0,15 М раствор серной кислоты, что значительно ниже, чем соответствующая концентрация азотной кислоты. Недостатком этого метода являлось применение первичных аминов и хлороформа. В связи с этим нами сделана попытка заменить первичные алкиламины и хлороформ другими экстракционными реагентами. Так ранее для экстракции сульфатных комплексов РЗЭ из щелочных растворов Шевчуком И.А. и Махно А.Я. были использованы несимметричные четвертичные аммониевые основания и третичные алкиламины. Однако данные по экстракции сульфатных комплексов церия из кислых растворов, где избирательно можно отделять церий от алюминия и других элементов, в литературе отсутствуют. В связи с сравнительно большой растворимостью в водных растворах некоторых несимметричных аммониевых солей была сделана попытка синтезировать мало растворимые в воде экстракционные реагенты. Так, в частности, мы изучили как экстракционный реагент сульфатных комплексов церия новый синтезированный на кафедре аналитической химии Донецкого государственного университета нитрат триметилгексадециламмония. С целью исключения токсичных растворителей и экстракционных реагентов нами изучена экстракция комплексов церия в двухфазных водных системах. В качестве второй фазы использован водный раствор полиэтиленгликоля-115, выпускаемого Ивано-Франковским заводом тонкого органического стекла по ТУ 6-14-826-78, а также проведено сравнение его экстракционных свойств с полиэтиленгликолем зарубежного производства, известного как полиэтиленгликоль ПЭГ с молекулярной массой 2000 фирмы "Loba Chemie". Таким образом, нами изучена экстракция комплексов церия из сульфатных и карбонатных растворов

различными экстрагентами (табл. 2).

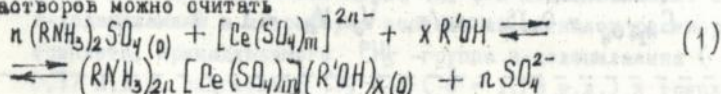
Таблица 2

Экстракционные системы

Состав водной фазы	Экстрагент
Сульфатные комплексы церия, алюминия, железа и др.	алкиламины и соли четвертичных аммониевых оснований, органические разбавители
Карбонатные комплексы церия	полиэтиленгликоль, коленоловый оранжевый
Сульфат аммония, карбонат калия	вода как разбавитель

ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ

Основным уравнением реакции экстракции церия из сульфатных растворов можно считать



В результате анализа наоциненной органической фазы на содержание *n*-додециламина и сульфат-ионов установлено соотношение

$$[RNH_3^+] : [SO_4^{2-}] = 0,105 : 0,050 = 2 : 1$$

Этому соотношению соответствует простейшая формула соединения $(RNH_3)_2SO_4$.

Для подтверждения предполагаемого механизма экстракции церия в этих условиях рассчитали долю амина в виде свободного основания

$$\alpha = \frac{[RNH_2]_0}{S} = \frac{K_a K'_D}{K_{ex}[SO_4^{2-}]_0 [H^+] + K_a K'_D + [H^+]} \quad (2)$$

Значение константы $K_a = 10^{-10,63}$, $K_{ex} = 10^{5,55}$, $K'_D = 0,6 \cdot 10^2$, тогда $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-12}$. Таким образом, в условиях экстракции церия при pH 1,7 *n*-додециламин практически полностью находится

в виде протонизированных молекул. Далее изучали состав экстрагируемого ассоциата методами химического анализа, наосщенной органической фазы, сдвига равновесия, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Соотношения компонентов в насыщенном экстракте составляет $[RNH_3^+]:[Ce^{3+}]:[SO_4^{2-}] = 5,0 : 1 : 4,2$. Простейшую формулу экстрагируемого соединения можно записать $(RNH_3)_5 [Ce(SO_4)_4]$.

Количество алкиламмониевых катионов, входящих в состав экстрагируемых ассоциатов, определяли методом сдвига равновесий с учетом уравнения (I). Найдено, что тангенс угла наклона прямой $n = 2,5$. Эти данные подтверждают состав ассоциата.

Для повышения растворимости сульфатной соли *n*-додециламмония и его ассоциата с сульфатным комплексом церия (III) в хлороформе вводили добавку алифатического спирта. Длина алкилрадикала спирта влияет на экстракцию комплексов церия (III), более эффективна добавка этилового спирта (табл. 3).

Таблица 3

Влияние длины алкилрадикала спирта на экстракцию сульфатных комплексов церия (III). $C_{Ce^{3+}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 0,15$ моль/л, $V_0 : V_B = 1 : 1$

Спирт	Экстракция R, %
	эмульсия
этиловый	96
изопропиловый	88
бутиловый	87
амиловый	85

Дальнейшее увеличение длины углеводородной цепи спирта приводит к уменьшению экстракции церия, что обусловлено возникновением дополнительных стерических затруднений из-за сольватации молекулами спирта (табл. 3). Увеличение количества этилового спирта снижает экстракцию, хотя растворимость ассоциата церия увеличивается с увеличением концентрации спирта (табл. 4).

Спирты взаимодействуют с аминами за счет образования водородных связей. Вокруг аминогруппы располагаются дополнительные углеводородные радикалы, которые при экстракции создают пространственные затруднения. Этим объясняется снижение экстракции церия (Ш) при увеличении добавок этилового спирта.

Таблица 4

Экстракция сульфатных комплексов церия (Ш) в зависимости от концентрации этилового спирта

Концентрация этилового спирта, %	10	20	30	40
Экстракция церия (Ш)			93	87
R, %	эмульсия	эмульсия		

С целью выяснения влияния спирта на процесс образования экстрагируемого ассоциата изучали ПМР - спектры хлороформных растворов ацидокомплекса церия (Ш) в *n*-додециламинном. Спектр *n*-додециламина в хлороформе состоит из сигналов растворителя, триплета, принадлежащего CH_3 -группе *n*-додециламина ($\delta = 0,77$ м.д.), синглета (CH_2)_n ($\delta = 1,18$ м.д.) и триплета α - CH_2 -группы ($\delta = 2,61$ м.д.). Сигнал при $\delta = 1,81$ м.д. принадлежит быстрообменивающимся протонам OH и NH-групп этанола и амина. В спектре раствора сульфата *n*-додециламина в смеси хлороформа и этанола наблюдается обменный сигнал при $\delta = 3,316$ м.д., триплет $\delta = 1,18$ CH_3 -группы этанола и квартет $\delta = 3,65$ CH_2 -группы этанола. Сигналы амина перекрываются сигналами этанола.

При введении в систему церия (Ш) обменный сигнал смещается в сильное поле относительно сульфата *n*-додециламина. По мере уменьшения концентрации церия (Ш) в 1,5 раза этот химический сдвиг увеличивается и в пределе стремится к химическому сдвигу сигнала в сульфате амина в смеси хлороформа и спирта ($\delta_1 = 3,12$; $\delta_2 = 2,72$; $\delta_3 = 2,68$ м.д.) (рис. 1).

Для устранения влияния воды на обменный сигнал гидроксильных групп спирта и аминогруппы экстракты сушили силикагелем. При этом химические сдвиги обменного сигнала изменялись незначительно (от 0,07 до 0,1 м.д.). При добавлении к экстракту, содержащему 17,5 мг Ce (Ш), этанола химический сдвиг обменного сигнала

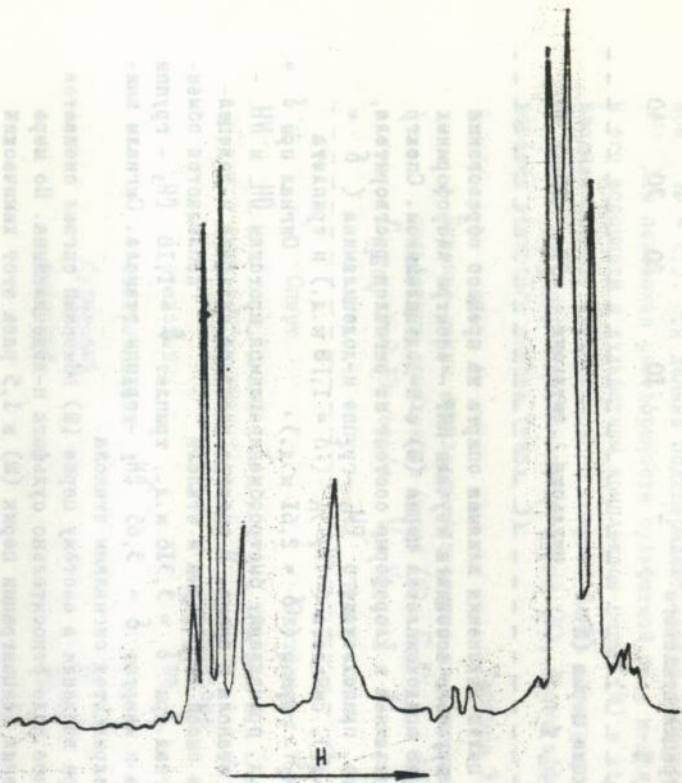
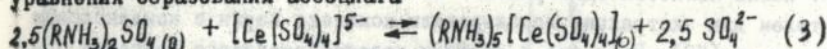


Рис. 1. Спектр ПМР сульфатного ацидокомплекса церия (III)

сдвигается в более слабое поле ($\delta = 3,25$ м.д.), т.е. практически совпадает с химическим сдвигом в сульфате *n*-додециламина. Такое изменение химических сдвигов обменного сигнала можно объяснить тем, что в результате сольватации сульфатного ацидокомплекса церия (Ш) этанолом уменьшается доля молекул спирта, участвующих в обмене с аминогруппой. Таким образом, в органическую фазу извлекается ассоциат с соотношением компонентов $[RNH_3^+]:[Ce^{3+}]:[SO_4^{2-}] = 5:1:4$, внутренняя сфера которого сольватирована молекулами этилового спирта.

Для характеристики устойчивости ассоциатов в органической фазе определяли концентрационную константу экстракции с учетом уравнения образования ассоциата



$$K_{ex} = \frac{[(RNH_3)_5Ce(SO_4)_4]_c [SO_4^{2-}]^{2,5}}{[Ce(SO_4)_4]^{5-} [(RNH_3)_2SO_4]_0^{2,5}} \quad (4)$$

При постоянных концентрациях сульфат-ионов, церия (Ш), ионной силы и pH логарифм концентрационной константы экстракции равен

$$\lg K_{ex} = \lg D - 2,5 \lg [RNH_3^+]_0$$

Исследовали низкие концентрации соли амина в органической фазе (0,002 – 0,02 М), поэтому изменение концентрации соли амина в этих пределах не влияет существенно на общие свойства органической фазы. Логарифм концентрационной константы экстракции сульфатного комплекса церия оставляет $5,55 \pm 0,30$. Близость рассчитанных констант экстракции при различных концентрациях соли алкиламмония подтверждает правильность предложенного механизма экстракции (табл. 5).

Таблица 5

Данные для расчета константы экстракции сульфатных комплексов церия (Ш) сульфатом *n*-додециламина в $CHCl_3 + 30\% C_2H_5OH$, $Ce^{3+} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 0,15$ моль/л

$[RNH_3^+]$ равн. моль/л	$\lg [RNH_3^+]$	D	$\lg D$	$\lg K_{ex}$
0,00213	- 2,67	0,054	- 1,27	5,40
0,00399	- 2,40	0,165	- 0,78	5,22
0,00435	- 2,36	0,77	- 0,11	5,76
0,00620	- 2,21	1,15	0,061	5,59
0,0135	- 1,87	8,30	0,92	5,80

$$\lg K_{ex} = 5,55 \pm 0,30$$

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Более устойчивыми по сравнению с сульфатными являются карбонатные комплексы церия. Экстракция церия из карбонатных растворов подробно не изучена. Практически полностью карбонатный комплекс церия (III) экстрагируется *n*-додециламинол в интервале концентраций $0,2 - 0,8$ моль/л KHC_2O_4 . В этих условиях диметилдодециламиний экстрагирует комплекс на 97%. С целью разработки экологически чистой методики анализа изучена экстракция церия из карбонатных растворов в двухфазной водной системе. В связи с тем, что карбонат калия является одновременно высаливателем и комплексобразователем для экстракции использовали комплекс церия с коленоловым оранжевым (КО). Введение в систему хелатообразующего реагента приводит к образованию высокозарядного аниона с рассредоточенным зарядом, что способствует осуществлению экстракции церия при помощи водорастворимого полимера полиэтиленгликоля ПЭГ-115. Для аналитических целей эта система не была исследована. Расслаивание фаз происходит при $W(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 29\%$, $W(\text{ПЭГ}) = 17\%$. Максимальная экстракция церия наблюдается при мольном соотношении $[\text{Ce}^{3+}] : [\text{КО}] = 1 : 2$, в интервале концентраций $0,01 - 0,4$ моль/л K_2CO_3 . Снижение степени извлечения церия происходит при концентрации K_2CO_3 более 1 моль/л, что связано с конкурентным влиянием карбонат-ионов и образованием высокозарядных карбонатных комплексов $\text{Ce}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, которые не экстрагируются в этих условиях. Концентрация карбонат-ионов в среде ПЭГ составила $0,26$ моль/л. Сравнительное изучение водорастворимых полимеров показало, что ПЭГ-115, выпускаемый Ивано-Франковским заводом тонкого органического стекла, по экстракционным свойствам не уступает полиэтиленгликолю фирмы "Loba" с молекулярной массой 2000. В спектрах поглощения комплекса церия (III) в водном растворе и в среде ПЭГ наблюдается максимум поглощения при 610 нм, характерный для соединения РЗЭ : КО = 1 : 2 (рис. 2). По сравнению с экстракцией церия (III) из сульфатной среды в среде карбоната калия при одном и том же значении $\text{pH}=9$ наблюдается увеличение поглощения и сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область на 30 нм. Это возможно связано с входением в координационную сферу карбонат-ионов и образованием разнолигандного комплекса церия. По сравнению с водной фазой в среде ПЭГ наблюдается увеличение оптической плотности комплекса церия в 2 раза. Полученные резуль-

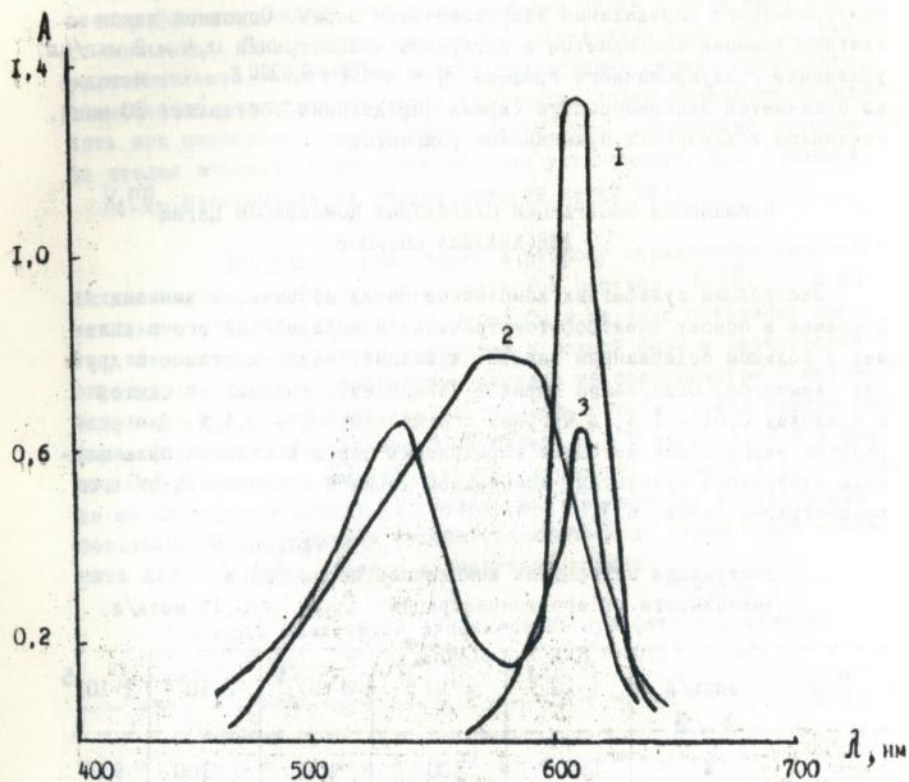


Рис. 2. Спектрофотометрические исследования комплексов

церия с Ce^{3+} в среде ПЭГ

1 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$

2 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

3 - водный раствор Ce^{3+} с Ce^{3+} в среде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2CO_3 без ПЭГ

таты использованы нами для разработки методики экстракционно-фотометрического определения микроколичеств церия. Основной закон светопоглощения соблюдается в интервале концентраций 0,4 - 2 мкг/мл, уравнение градуировочного графика $Y = 0,0196 + 0,0280 X$. Методика отличается экспрессностью (время определения составляет 20 мин), снижением токсичности применяемых реагентов.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СПЛАВОВ

Экстракция сульфатных комплексов церия первичными аминами положена в основу спектрофотометрического определения его в сплавах с большим содержанием железа, алюминия, меди, марганца и других элементов. Содержание церия в алюминиевых сплавах находится в пределах 0,01 - 1 %, в чугунах и сталях 0,001 - 0,1 %. Для разработки экспрессной методики определения церия в сплавах была изучена экстракция сульфатных комплексов церия в зависимости от его концентрации (табл. 6).

Таблица 6
Экстракция сульфатных комплексов церия (Ш) в
зависимости от его концентрации $C_{H_2SO_4} = 0,15$ моль/л

$C_{Ce^{3+}}$ моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
R, %	96	100	100	100	93

Как видно из табл. 6, экстракцию сульфатных комплексов церия (Ш) жидким анионообменником можно использовать для извлечения микроколичеств церия. Актуальной аналитической задачей является отделение микроколичеств церия от железа при его содержании в стали $C_{Fe^{2+}} < 10^{-3}$ %. Нами исследована возможность экстракции микроколичеств церия (Ш) из раствора карбонильного железа в присутствии восстановителя. Для устранения влияния железа (Ш) его восстанавливали до железа (II) аскорбиновой кислотой. Железо (II) не образует устойчивых сульфатных комплексов анионного типа. Экстракция сульфатных комплексов церия (Ш), отличающаяся высокой избирательностью, была положена в основу разработки ускоренного спектрофотометрического

кого определения церия в алюминиевых сплавах. Нами был выбран спектрофотометрический метод определения церия в виде карбонатного комплекса. Выбор этого метода был обусловлен тем, что другие редкоземельные элементы не мешают определению церия. Кроме того, возможность экстракции церия карбонатом калия позволяет определять его непосредственно в экстракте, что значительно сокращает стадии анализа. Отдельными опытами установлено, что 1 моль/л K_2CO_3 практически не экстрагирует церий (Ш).

Для сдвига равновесия в сторону образования карбонатных комплексов необходимо применять 2 М раствор K_2CO_3 . В оптимальных условиях экстракции церия было изучено поведение других элементов. Содержание элементов в водной фазе и экстракте определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре "Сатурн-2", используя градуировочный график, проведенный через все стадии анализа. В экстракте найдено 98 % церия, 0,4 % кальция, 3,0 % цинка, 0,6 % марганца. Железо, никель, алюминий, кобальт в экстракте не обнаружены (табл. 7). Результаты проведенных исследований показали, что экстракцию сульфатных комплексов церия можно применить для его определения в алюминиевых сплавах.

Таблица 7

Степень извлечения элементов из сульфатных растворов

$$[RMH_2] = 0,1 \text{ моль/л}, [H_2SO_4] = 0,15 \text{ моль/л}$$

Элемент	R, %
Кальций (II)	0,4
магний (II)	1,4
медь (II)	4,1
цинк (II)	3,0
марганец (II)	0,6
железо (II)	не обнаруживается
никель (II)	не обнаруживается
алюминий (III)	не обнаруживается
кобальт (II)	не обнаруживается
ванадий (V)	6
молибден (VI)	60
хром (III)	II
церий (III)	98

Нами разработана методика экстракционно-фотометрического определения церия в алюминиевых сплавах, основанная на экстракции сульфатных комплексов церия солями первичных алкиламинов, реэкстракции карбонатом калия и фотометрировании реэкстракта. Из металлов, входящих в состав алюминиевых сплавов, окрашенные карбонатные комплексы образует медь и железо. Для отделения церия от железа и меди при экстракции прибавляли тиомочевину. Результаты анализа алюминиевых сплавов и метрологические характеристики приведены в табл. 8.

Таблица 8

Воспроизводимость экстракционно-фотометрического определения церия

Образец	\bar{x} , %	$\bar{x} \pm \delta$, %	Sr
145	0,418	0,418 \pm 0,009	0,026
146	0,139	0,139 \pm 0,005	0,0072
147	0,213	0,213 \pm 0,026	0,049
148	0,520	0,520 \pm 0,018	0,042
149x	0,034	0,034 \pm 0,001	0,051
150x	0,267	0,267 \pm 0,030	0,0605

Правильность методики была проверена методом введено-найденно табл. 9.

Таблица 9

Проверка правильности определения церия в алюминиевых сплавах методом добавок

$n = 3$; $P = 0,95$

Введено, %	Найдено, $\Delta \bar{x} \pm \delta$, %	Sr
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	0,070
$8,0 \cdot 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	0,021
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(9,9 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	0,015
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,92 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	0,063

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнение экстракции комплексов церия из азотнокислых и серноокислых растворов. Комплексы церия из серноокислых растворов экстрагируются длинноцепочечными алкиламинами при значительно более низкой кислотности, чем из азотнокислых, что объясняется большей устойчивостью комплексов церия с сульфат-ионами, чем с нитрат-ионами.

2. Изучена экстракция комплексов церия из сульфатных растворов. Методами химического анализа, сдвига равновесий, ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что в органическую фазу экстрагируется ассоциат с соотношением ионов: $[\text{RNH}_3^+] : [\text{Ce}^{3+}] : [\text{SO}_4^{2-}] = 5:1:4$.

3. На основании экспериментальных данных определена концентрационная константа экстракции ассоциата церия (Ш) с сульфат-ионами и алкиламмониевым катионом. Для ассоциата $(\text{RNH}_3)_5[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]$, экстрагируемого хлороформом, она равна $\lg K_{\text{ex}} = 5,55 \pm 0,30$. Наблюдается постоянство константы экстракции при разных значениях соли алкиламмония, что свидетельствует о правильности предложенного химизма экстракции.

4. Изучена экстракция комплексов церия из карбонатных растворов, при 0,2 - 0,8 моль/л KHCO_3 . $R_{\%} = 97 - 99$.

5. Изучено влияние различных органических растворителей на экстракцию сульфатных и карбонатных комплексов церия при помощи жидких анионообменников. Полнота экстракции комплексов церия достигается в случае применения хлороформа + 30 % этанола.

6. С целью разработки методики определения церия в алюминиевых сплавах изучено влияние соединений алюминия, железа и др. элементов на избирательную экстракцию церия. В оптимальных условиях (0,15 М H_2SO_4) в присутствии восстановителя экстракция церия не мешают алюминий, железо, медь, кобальт, никель, ванадий, кальций, магний и др.

7. Изучена экстракция комплексов церия (Ш) с ксиленоловым оранжевым в двухфазной водной системе: вода-полиэтиленгликоль-церий-ксиленоловый оранжевый-карбонат калия, сульфат аммония. Показано, что полиэтиленгликоль-115 производства Ивано-Франковского завода тонкого органического стекла не уступает по экстракционным свойствам полиэтиленгликолю с молекулярной массой 2000 фирмы "Loba Chemie".

8. Разработана методика фотометрического определения церия в алюминиевых сплавах с предварительной экстракцией его в виде сульфатных комплексов. В отличие от существующей она позволяет более быстро определить церий в присутствии других РЗЭ.

Основные результаты диссертации
изложены в работах :

1. И.А.Шевчук, Т.Н.Симонова, Мусса Мохамед Хода. Экстракция сульфатных комплексов церия (Ш). Донецк, 1991. - 12 с. + Доп. в УкрНИИТИ, 14.06.1991.
2. Мусса Мохамед Хода, А.Я.Махно, И.А.Шевчук. Экстракция некоторых анионов несимметричными солями ЧАО // Всесоюзная конференция молодых ученых по экстракции, Тезисы докладов: - Донецк, 1990. - С.60.
3. И.А.Шевчук, Т.Н.Симонова, Мусса Мохамед Хода, А.Н.Рокун, М.Ю.Зубрицкий. Экстракция карбонатных и сульфатных комплексов церия // IX Всесоюзная конференция по экстракции. Тезисы докладов ; Адлер, 1991. - С.278.
4. И.А.Шевчук, Т.Н.Симонова, Мусса Мохамед Хода, А.Н.Рокун. Определение церия в алюминиевых сплавах (в печати).

Подписано в печать 18.12.92.

Формат 60x84/16. Бумага писчая. Офсетная печать.

Усл. п. л. 1,0. Заказ 995. 100 экз. Бесплатно.

Р-т ИЗП АН Украины. 340048, г. Донецк, ул. Университетская, 77.

469699

AB 26.414
AB 26.414

БЕСПЛАТНО.