

## Redox-reaction Products of 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1 with Ce(IV) - New Analytical Forms for its Quantitative Determination

A.N. Chebotarev\*, I.S. Efimova, E.V. Raboshvil, E.M. Rakhliitskaya

Odessa I.I. Mechnikov national university, Department of analytical chemistry, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, Ukraine, 65082; \*e-mail: alexch@ukr.net

Received: August 17, 2018; Accepted: January 17, 2019

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

*The results of redox interaction of Ce (IV) with 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1 (carnosine-KAN) in aqueous solutions (pH 1.75) have been presented. The destructive oxidation of CAS into two fragments (2-nitroso-4-sulfonaphthol-1 (L<sup>1</sup>) and 1-nitroso-4-sulfonaphthalene (L<sup>2</sup>)) is accompanied by reduction of Ce(IV) to Ce(III). It was found that an increase in the Ce<sup>(III)</sup>-L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup> system acidity to pH ~ 11 leads to formation of the [Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O] complex. After acetonitrile is introduced to [Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O] – L<sup>2</sup> system (up to 40% by volume) self-organization of products involving CH<sub>3</sub>CN is observed. The resulting water-acetonitrile system becomes turbid, and after ~10 min phase separation is observed. Phase I contains a solvate {L<sup>2</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>} of «straw» color (360 nm) and phase II (lower layer) contains solvated complex {[Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]}·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> of «blue» color (640 nm). The use of these solvates allows determination of Ce(IV) in the range 2.2 ÷ 50.1 µg/cm<sup>3</sup> (y = 0.5526c + 0.0575, R<sup>2</sup> = 0.9917, ε<sub>360</sub> = 6.2·10<sup>3</sup>) and 4.2 ÷ 84.0 µg/cm<sup>3</sup> (y = 0.1862c + 0.0265, R<sup>2</sup> = 0.9952, ε<sub>640</sub> = 2.05·10<sup>3</sup>), respectively. The revealed dependence was used for indirect (volumetric) determination of Ce(IV) (y = -0.7857c + 20.4440, R<sup>2</sup> = 0.9988). The methods was tested on standard samples of mineral origin and herbal pharmaceutical preparations.*

**Keywords:** cerium, carnosine, oxidation-reduction, complexation, spectrophotometry, two-phase system, determination techniques

## Продукты редокс-взаимодействия 4-сульфо-2-(4'-сульфо-нафталин-1'-азо) нафтола-1 с Ce(IV) — новые аналитические формы для его количественного определения

A.N. Чеботарев\*, И.С. Ефимова, Е.В. Рабошвил, Е.М. Рахлицкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; \*e-mail: alexch@ukr.net

Поступила: 17 августа 2018 г; Принята: 17 января 2019 г

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

*Представлены результаты редокс-взаимодействия Ce(IV) с 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 (кармоазин – КАН) в водных растворах (pH 1.75), сопровождающиеся восстановлением Ce(IV) до Ce(III) и деструктивным окислением КАН по азогруппе до двух фрагментов: 2-нитрозо-4-сульфонафтол-1 (L<sup>1</sup>) и 1-нитрозо-4-сульфонафталин (L<sup>2</sup>). Установлено, что повышение pH в системе «Ce<sup>(III)</sup>-L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup>» до pH ~11 приводит к образованию комплекса [Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]. При введении в новую систему «[Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O] – L<sup>2</sup>» до 40 об.% ацетонитрила (CH<sub>3</sub>CN) наблюдается процесс самоорганизации продуктов с участием CH<sub>3</sub>CN. Полученная водно-ацетонитрильная система мутнеет, и по истечению ~10 мин. происходит ее расслоение с образованием двух жидких, прозрачных, несмешивающихся фаз: верхний слой (фаза I) – содержит сольват {L<sup>2</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>} светло-желтого цвета (360 нм), и нижний слой (фаза II) – сольватированный комплекс состава {[Ce<sup>(III)</sup>(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]}·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> голубого цвета (640 нм). Использование указанных сольватов в качестве аналитических форм позволяет проводить спектрофотометрическое (СФМ) определение Ce(IV) в интервале концентраций 2.2÷50.1 мкг/см<sup>3</sup> (y = 0.5526c + 0.0575, R<sup>2</sup> = 0.9917; ε<sub>360</sub> = 6.2·10<sup>3</sup>) и 4.2÷84.0 мкг/см<sup>3</sup> (y = 0.1862c + 0.0265, R<sup>2</sup> = 0.9952; ε<sub>640</sub> = 2.05·10<sup>3</sup>) соответственно. Выявленная зависимость изменения объемов фаз от концентрации Ce(IV) в исходном растворе использована в качестве градуировочного графика для его непрямого (объемного) определения (y = -0.7857c + 20.4440, R<sup>2</sup> = 0.9988). Разработанные методики определения Ce(IV) с КАН апробированы на стандартных образцах минерального происхождения и растительных фармацевтических препаратах.*

**Ключевые слова:** церий, кармоазин, окисление-восстановление, комплексобразование, спектрофотометрия, двухфазная система, методики определения

Церий широко используется в различных отраслях промышленности, а также играет важную роль в жизнедеятельности разных организмов [1-3]. Среди лантаноидов одним из самых высоких потенциалов имеет редокс-пара  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.74$  В, что обуславливает возможность Ce(IV) участвовать в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). В организме человека, выступая как эссенциальный биоэлемент и сильный окислитель, церий катализирует обменные процессы, снижает артериальное давление, уровень сывороточного холестерина и глюкозы, а также способствует накоплению химических веществ в организме за счет образования прочных комплексов (КС) [3-5]. Вместе с тем в биологических жидкостях живых организмов ионы церия провоцируют воспалительные процессы в легких и трахеях, а также, биоаккумулируясь, проявляют токсичное действие ( $LD_{50} CeO_2 = 175-250$  мг/кг) [5]. В медицине и фармацевтической промышленности соединения церия используют как противовоспалительные, противораковые, антиоксидантные и седативные препараты. Он является компонентом материалов для протезирования, заменителей костной ткани, а также препаратов для лечения симптомов «морской болезни» и усиливающих функциональную активность репродуктивной системы [6,7]. В промышленности церий применяется в качестве модификатора сплавов, при производстве оптических изделий и стекол, твердотельных аккумуляторных батарей и катализаторов [8-10].

Из известных физических и физико-химических методов определения церия и редкоземельных элементов (РЗЭ) в объектах сложных по природе и химическому составу следует отметить рентгеноспектральный, кулонометрический, вольтамперометрический и люминесцентный методы анализа [11-13]. Однако, рентгеноспектральный метод определения РЗЭ не отличается высокой чувствительностью, а люминесцентный и кулонометрический – высокой избирательностью. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения РЗЭ хоть и позволяет определять практически все РЗЭ, но требует дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного обслуживающего персонала. Таким образом, можно констатировать, что спектрофотометрия (СФМ) по-прежнему остается одним из доступных и используемых методов определения церия в природных и промышленных объектах, что обусловлено сочетанием простоты, экспрессности и надежности при достаточной чувствительности [13,14]. Об этом свидетельствует и ряд новых зарубежных публикаций, подтверждающих востребованность и интерес к классической спектрофотометрии для химического анализа широкого набора объектов и материалов на содержание церия [15-18]. Ввиду малой реакционной способности церия

в низшей валентности – Ce(III), существующие методики ориентированы на его определение в высшем валентном состоянии – Ce(IV). Известные СФМ методики в большинстве своем основаны на способности Ce(IV) участвовать в ОВР с органическими реагентами (ОР) и, как правило, сопровождаются обесцвечиванием их собственной окраски: 8-оксихинолин, тетрон, дианизидин, бензидин, вератрол, метиловый красный, метиловый оранжевый, метиленовый голубой, о-диантипирилметан, тропеолин 00 и др. [13,14,19-21]. При этом информация о стехиометрии и строении продуктов реакции в подобных редокс-системах не всегда исчерпывающа и достоверна, что затрудняет понимание особенностей происходящих процессов и, как следствие, надежности полученных результатов анализа. С другой стороны, при СФМ определении Ce(III,IV) с использованием известных ОР [11,13,21], реагирующих по донорно-акцепторному механизму, необходимо маскирование или отделение сопутствующих макро- и микро-элементов ввиду малой селективности таких ОР. Так, авторами [15] в качестве реагента для спектрофотометрического определения 10-100 ppm Ce(IV) в горных породах предложена сульфаниловая кислота, которая при pH 4.75 образует комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 490 нм. В работе [16] показано, что 5,11,17,23-тетраakis[(о-карбоксифенил)азо]-25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арен при pH 6 образует с Ce(IV) интенсивно окрашенный комплекс ( $\epsilon_{515} = 7.81 \cdot 10^4$ ) состава 1:1. Градуировочный график линеен в интервале концентраций Ce(IV)  $5.0 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Предлагаемая аналитическая форма была апробирована при анализе геологических материалов. Авторы [17] для повышения чувствительности определения Ce(IV) в грунтах предлагают использовать экстракционное концентрирование в виде его разнолигандного комплекса. Установлено, что Ce(IV), о-метоксифенилтиомочевина и йодид-ион образуют экстрагирующийся хлороформом разнолигандный комплекс с максимумом поглощения при 318 нм состава 1:1:2. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации Ce(IV) 22.5 мкг/см<sup>3</sup>. Для разработки спектрофотометрических методик определения Ce(IV) также используют его способность вступать в окислительно-восстановительные реакции. Авторами [18] предложено методику определения Ce(IV) основанную на обесцвечивании малахитового зеленого йодом, образующимся в результате взаимодействия Ce(IV) с йодидом калия в слабокислой среде (pH 4.5-5.5). При использовании полосы поглощения при 605 нм в качестве аналитической, закон Бера выполняется в интервале концентраций 0.6-4.6 мкг Ce(IV) в 25 мл раствора. Методика была успешно использована

при анализе силикатных горных пород, грунтов и оксидов РЗЭ. Следует отметить, что в работах [16,18] не обсуждается селективность предложенных реагентов, а методики [15,17] при своей высокой чувствительности являются малоизбирательными. Учитывая выше сказанное, поиск новых органических редокс-реагентов, позволяющих повысить эффективность, селективность и надежность СФМ методик, представляется своевременной и перспективной задачей аналитической химии церия.

Решение данной задачи возможно при использовании ОР, которые способны вступать в редокс-взаимодействие с Ce(IV) и последующим образованием КС за счет связывания восстановленного иона Ce(III) окисленной формой ОР. Одним из таких реагентов является 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармазин – КАН), взаимодействующий с поливалентными металлами, потенциал редокс-пар которых не менее 0.90 В (Hg(II), V(V), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), и Ce(IV)), т.е. сильными окислителями [22, 23]. Впервые в качестве редокс-реагента КАН предложен для колориметрического определения ионов Cr(VI) [24, 25]. Данная реакция обладает рядом преимуществ, а окислительно-восстановительный механизм взаимодействия может обеспечить ее высокую селективность за счет различия величин редокс-потенциалов ряда поливалентных элементов [26]. С этой точки зрения, особый интерес представляет ион Ce(IV), имеющий наивысший потенциал редокс-пары в указанном выше ряду. Нами [27] оптимизированы и изучены условия редокс-взаимодействия в системе Ce(IV) — КАН в растворах. Отмечено, что восстановление Ce(IV) до Ce(III) сопровождается деструктивным окислением молекулы КАН по азогруппе до двух фрагментов: 2-нитрозо-4-сульфонафтол-1 (L<sup>1</sup>) и 1-нитрозо-4-сульфонафталин (L<sup>2</sup>), которые могут служить компонентами новых аналитических форм СФМ определения Ce(IV). Цель данного исследования состоит в разработке селективных, экономически доступных и простых методик определения церия в сложных по химическому составу и природе объектах с использованием редокс-реагента КАН.

### Материалы и методики исследований

Исходный стандартный раствор Ce(IV) 1·10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup>, готовили растворением навески Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 2. Концентрацию церия устанавливали титриметрически с использованием аскорбиновой кислоты и индикатора вариаминового синего [13,21]. Раствор КАН 1·10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили путем разбавления исходных.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в кюветках толщиной поглощающего слоя l=1;3 см в диапазоне 200–780 нм. Кислотность среды контролировали стеклянным электродом ЭСП-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-130.

Для метрологической оценки и апробации разработанных методик использовали стандартные образцы: горные породы «Габбро Эссекситовое» (I) и «ТРАПП» (II) Сибирского филиала ВНИИФТРИ и института геохимии СО РАН (ГОСТ 14263-69) – содержание церия 0.0150 и 0.0022%, соответственно; донный ил оз. Байкал (III) (БИЛ – 1) института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН с содержанием церия - 0.0080 % (табл.1). Дополнительно, предложенные методики апробированы на фармацевтических препаратах – таблетки БАД «Спирулина» (ОАО «Концерн Стирол», г. Горловка); корни валерианы (ЗАО «Лектравы», Украина, г. Житомир), содержащие по данным [28] заметные количества церия.

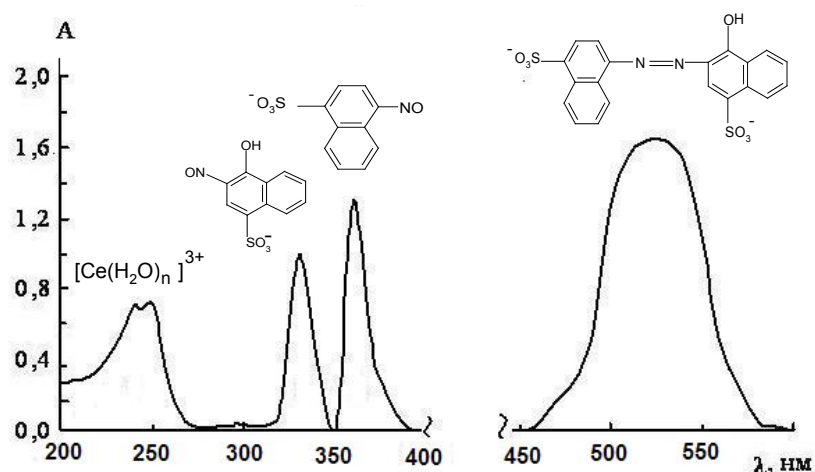
### Результаты исследований и их обсуждение

На рис.1 представлены спектры светопоглощения водных растворов системы «Ce(IV)—КАН» в диапазоне 200÷400 нм, полученных в оптимальных условиях редокс-взаимодействия (pH<sub>ОБР</sub>=1.75; Ce:КАН=1:1; t~20 °С) [27], и для сравнения спектр исходного раствора КАН (λ<sub>max</sub>= 530 нм).

Таблица 1. Элементный состав (%) используемых стандартных образцов.

Элемент Станд. образец	Элемент											
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	S	Cr	*)
I	7.5	7.3	10.7	0.6	3.5	0.17	1.8	49.1	1.1	6.8	1.4	17.7
II	7.9	7.8	8.0	2.5	4.2	0.1	2.1	46.2	1.0	2.0	0.5	19.2
III	13.6	1.8	7.0	2.2	2.0	0.4	1.9	61.1	0.7	16.5	0.7	8.9

\*) сумма микроэлементов (P, Ba, F,Co, Cl, Cs, Cu, Dy, Er, B, Ge, Ho, La, Li, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Ga, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, U, V, Zr и др.).



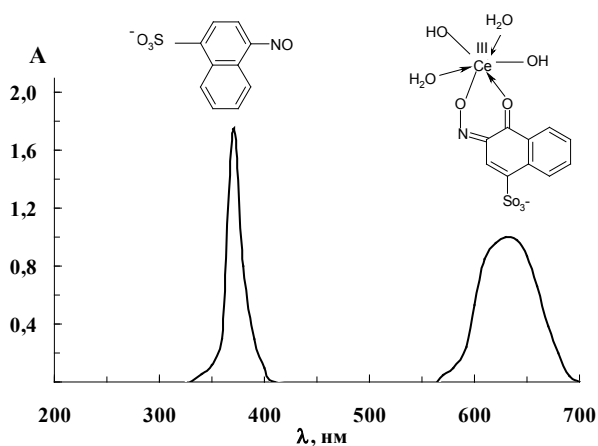
**Рис.1.** Электронные спектры светопоглощения водных растворов КАН и продуктов его редокс-реакции с Ce(IV) при pH 1.75.

Как видно из рис.1, в области 200÷400 нм УФ-спектра проявляются три ярко выраженные полосы светопоглощения: дуплет при 240-250 нм согласно [29-31] относится к аквакомплексам восстановленных ионов Ce(III). Полосы при 330 и 360 нм по данным [32] соответствуют двум нитрозосоединениям  $L^1$  и  $L^2$  соответственно, которые в нашем случае являются продуктами окислительного диспропорционирования молекулы КАН по азогруппе [23]. В отличие от отмеченных выше редокс-реагентов на Ce(IV) [19-21], полного обесцвечивания реакционной системы «Ce(IV)—КАН» не наблюдается. Учитывая устойчивую светло-желтую окраску растворов образованной химической системы «Ce(III) -  $L^1$  -  $L^2$ », светопоглощающая частица ( $L^2$ ) может быть принята за аналитическую форму.

Пространственная структура  $L^1$  (рис.1), содержит функционально-аналитическую группу (ФАГ) типа ON=C(O)C, способную к комплексообраз-

зованию. Однако при заданном pH 1.75 между ионами Ce(III) и потенциальным лигандом —  $L^1$  ( $\lambda=330$  нм) взаимодействие не происходит. Известно [21,31], что ОР, включающие указанную ФАГ, становятся реакционно-способными по отношению к гидролизованым формам ионов М в щелочной среде. Принимая во внимание сказанное, в системе «Ce<sup>III</sup> —  $L^1$  —  $L^2$ » постепенно ( $\Delta pH=0.50$ ) повышали pH от 1.75 до ~ 11.00 и одновременно регистрировали спектры светопоглощения в диапазоне 200÷700 нм. По завершению эксперимента в области pH  $\geq 10$  визуально отмечено изменение окраски раствора от светло-желтого до оливкового, а в зарегистрированном спектре (рис.2) произошли заметные изменения по сравнению со спектром на рис.1.

Исчезновение дуплета при 240-250 нм и полосы при 330 нм, а также появление новой широкой полосы светопоглощения средней интенсивности при 640 нм мы относим к продукту взаимодействия  $L^1$  с гидролизованными ионами Ce(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> [27, 29-31]. При этом полоса, отнесенная к  $L^2$ , осталась при неизменной длине волны 360 нм (рис.1, 2.).

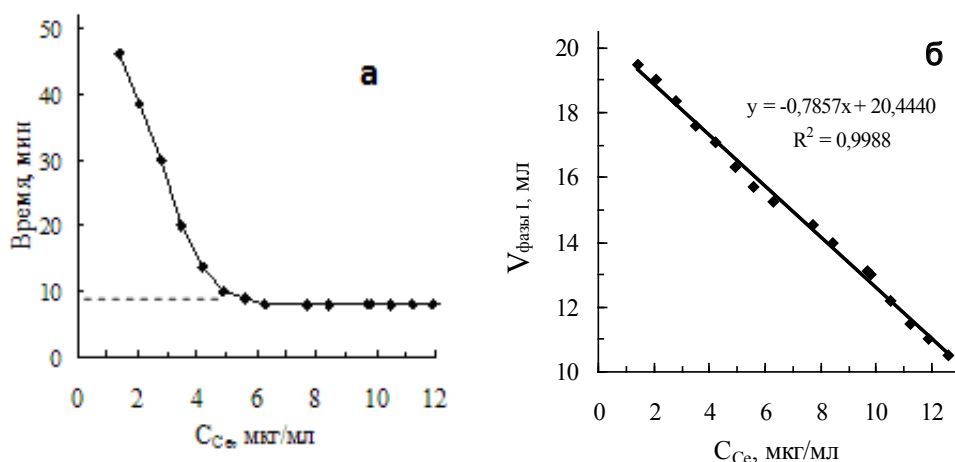


**Рис.2.** Электронные спектры светопоглощения продуктов взаимодействия в химической системе «Ce<sup>III</sup> —  $L^1$  —  $L^2$ » в области pH  $\geq 10$ .

Возможное осаждение ионов  $Ce^{3+}$  в виде  $Ce(OH)_3$  согласно [29] не происходит вследствие кинетически более выгодной реакции комплексообразования. Бидентатный характер лиганда  $L^1$ , а также координационное число  $Ce(III)$  шесть, несомненно, свидетельствует о формировании комплекса  $[Ce^{III}(OH)_2 \cdot L^1 \cdot 2H_2O]$ . Наблюдаемый оливковый цвет раствора новой системы состава « $[Ce^{III}(OH)_2 \cdot L^1 \cdot 2H_2O] - L^2$ » является комбинацией двух цветов — светло-желтого для  $L^2$  и вновь образованного комплекса  $Ce(III)$  с  $L^1$  голубого (640 нм). Наличие двух светопоглощающих частиц в такой системе может оказывать взаимное влияние на их химико-аналитические характеристики (ХАХ). В аналитической химии существуют различные приемы дифференциации (разделения) аналитических сигналов: математические, физические и химические. Одним из широко используемых, простых и эффективных способов является изменение природы реакционной среды, т.е. переход от водной к водно-органической среде посредством введения хорошо растворимых в воде органических растворителей разной природы. Из числа изученных [33] растворителей (этанол, ацетон, ацетонитрил, диметилацетамид, диметилформаимид, диметилсульфоксид) только в присутствии ацетонитрила ( $CH_3CN$ ), начиная с 40 об.%, визуально заметно помутнение новой водно-ацетонитрильной системы в области  $pH \sim 10$ . По истечению нескольких минут происходит ее постепенное расслоение с образованием двух несмешивающихся прозрачных жидких фаз: верхний слой (фаза I) – светло-желтого цвета и нижний слой (фаза II) – голубого. Зафиксированный самопроизвольный процесс перехода первоначально однофазной многокомпонентной химической системы в двухфазную может быть следствием, по крайней мере, двух факторов, приводящих к самоорганизации продуктов

редокс-взаимодействия и комплексообразования. С одной стороны, происходит упорядочение пространственной структуры комплекса  $[Ce^{III}(OH)_2 \cdot L^1 \cdot 2H_2O]$  за счет внедрения во внутреннюю координационную сферу двух молекул  $CH_3CN$  вместо молекул  $H_2O$  с образованием нового разнолигандного комплекса (РКС) состава -  $[Ce^{III}(OH)_2 \cdot L^1 \cdot (CH_3CN)_2]$ . С другой стороны, молекулы  $CH_3CN$  активно сольватируют как сам РКС, так и побочный продукт  $L^2$ . Образованные при этом ассоциаты (молекулярные ансамбли)  $\{L^2 \cdot (CH_3CN)_n\}$  приобретают значительно большую гидрофобность, по сравнению с сольватированными молекулами РКС  $\{[Ce^{III}(OH)_2 \cdot L^1 \cdot (CH_3CN)_2] \cdot (CH_3CN)_n\}$ , что приводит к формированию собственной фазы I (верхний слой), а сольватированный РКС остается в нижнем слое (фаза II). С нашей точки зрения, наблюдаемый эффект нарушения монофазности первоначально гомогенной жидкофазной системы происходит вследствие ее перенасыщения сольватированными молекулами РКС и  $L^2$  с разными величинами гидрофобно-липофильного баланса. Несомненно, это связано с процессами их самоорганизации [34,35] в водно-ацетонитрильной среде. Для более четкой фиксации границы раздела фаз I и II вводили водный раствор желатина (Ж - 1 об.%). Полученная полидисперсная смесь полипептидов с жестким каркасом полисвязей способствует их дополнительной стабилизации [36]. Отмечено, что объем и время формирования обеих фаз связаны с исходной концентрацией  $Ce(IV)$  при сохранении первоначального объема химической системы 50  $cm^3$  (рис. 3).

Как видно из рис.3а, начиная с  $C_{Ce} = 5 \text{ мкг/см}^3$  время, необходимое для установления гетерогенного равновесия в системе, связано с концентрацией ионов  $Ce(IV)$  и составляет не менее 10 мин.



**Рис.3.** Зависимость изменения времени формирования двухфазной системы – а и объема фазы I – б от концентрации  $Ce(IV)$  в исходном растворе (=40 об.%,  $C_{ж} = 0,1$  об.%;  $pH_{\text{КОМП}} \sim 10$ ).

Представленная графическая зависимость (рис. 3б) изменения величины объема сформировавшейся фазы I от концентрации Ce(IV) может быть использована в качестве градуировочного графика для непрямого (объемного) метода определения Ce(IV). К тому же, "объемный" метод, не требующий физико-химической регистрации величины аналитического сигнала, с успехом может быть использован во внелабораторных (полевых) условиях как самостоятельный метод с несложной процедурой измерения объема одной из фаз.

Известно [34,35], что замена реакционной среды (водной на водно-органическую или органическую) изменяет не только состав продуктов взаимодействия, но и их ХАХ. В табл.2 представлены рассчитанные ХАХ для новых аналитических форм СФМ определения церия, равномерно распределенных в двух несмешивающихся фазах (I и II). Как видно из табл.2, увеличение молярных коэффициентов светопоглощения предложенных аналитических форм и, соответственно, снижение предела СФМ определения церия до 0.8 мкг/см<sup>3</sup> расширяет диапазон определяемых концентраций при сохранении значений  $\lambda_{\text{макс}}$ , что указывает на преимущества водно-ацетонитрильной среды. Именно в данной реакционной среде происходит самоорганизация конечных продуктов взаимодействия с образованием гетерогенной жидкофазной системы и распределение их в фазах I и II, согласно стехиометрическим соотношениям и молекулярным массам соответствующих сольватов. В свою очередь, это позволяет использовать в качестве измеряемого экстенсивного свойства объем одной из сформировавшихся фаз, принятого за аналитический сигнал, величина которого пропорциональна концентрации церия. Ниже представлены методики пробоподготовки стандартных образцов минерального происхождения и растительных фармацевтических препаратов, согласно рекомендациям [37], модифицированные с учетом природы и химического состава их макроосновы.

**Методика пробоподготовки стандартных образцов горных пород «Габбро Эссекитовое», «ТРАПП» и донного ила оз. Байкал.**

Порошкообразные навески (2-3 г) воздушно-сухой пробы высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при  $t \sim 110-120$  °С в течение 60-90 мин. Переносили в стеклоглеродные тигли, растворяли в смеси минеральных кислот (нитратная, фтороводородная, сульфатная) и упаривали до влажных солей. В полученный остаток вносили 20-25 мл хлорида кальция (насыщенный), 5-6 мл пероксида водорода (конц. ~30%), 50-55 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты; кипятили не менее одного часа и выстаивали до образования кристаллов (оксалатов редкоземельных элементов (РЗЭ)) на протяжении 12 часов. Последние отфильтровывали на бумажном фильтре, переносили в фарфоровый тигель для озоления (250-300°С) и прокаливали в муфельной печи (500-600°С) в течение 3-4 часов. Охлажденный остаток оксидов РЗЭ растворяли в 10 см<sup>3</sup> сульфатной кислоты, переносили в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, доводили объем дистиллированной водой до метки, перемешивали. Полученный раствор может быть использован для всех трех вышеприведенных вариантов количественного определения церия.

**Методика пробоподготовки фармацевтических образцов БАД «Спирулина» и корней валерианы.** Воздушно-сухие навески фармацевтических препаратов (4-5 г) растирали в фарфоровой ступке, переносили в фарфоровый тигель, озоляли и прокаливали, как указано выше. Полученный остаток растворяли во фтороводородной кислоте, которую вносили порциями по 10 см<sup>3</sup> при нагревании на электроплитке до полного растворения. Вносили 20-25 мл хлорида кальция (насыщенный), 5-6 мл пероксида водорода (конц. ~30%), 50-55 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, кипятили в течение одного часа и выстаивали до образования кристаллов оксалатов РЗЭ на протяжении 12 часов. Далее поступали, как в разделе пробоподготовки стандартных образцов. Количественные измерения содержания церия в объектах различной природы проводили по нижеприведенной методике с построением градуировочных графиков.

**Таблица 2.** Химико-аналитические характеристики продуктов редокс-взаимодействия в водно-ацетонитрильной среде (n=3, P=0.95).

Аналитическая форма	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	C диапазон, мкг/см <sup>3</sup>	Уравнение градуировочного графика
{L <sup>2</sup> ·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>n</sub> }	360	6.2	2.2÷50.4, I=1	$y = 0.5526c + 0.0575, R^2 = 0.9917$
			0.8÷8.4, I=3	$y = 0.2354c - 0.0080, R^2 = 0.9916$
{[Ce <sup>III</sup> (OH) <sub>2</sub> ·L <sup>1</sup> ·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>n</sub> }	640	2.05	4.2÷84.0, I=1	$y = 0.1862c + 0.0265, R^2 = 0.9952$
			1.4÷28.0, I=3	$y = 0.0598c - 0.0036, R^2 = 0.9917$

**Построение градуировочных графиков.** Для построения градуировочных графиков в ряд стаканов емкостью 50 см<sup>3</sup> вносили: заданные объемы стандартного раствора Се(IV) в диапазоне 0.5 ÷ 100.0 мкг/см<sup>3</sup>, подкисленные Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до рН 1.75; 0.5 см<sup>3</sup> 3·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора КАН; раствор желатина (1 об. %) и ацетонитрил (до 40 об.%). По окончании редокс-взаимодействия Се(IV) с КАН при рН 1.75, в том же растворе устанавливали рН ~ 10. Полученный раствор КС переносили в мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> и доводили объем до метки дистиллированной водой. В случае СФМ определений церия использовали аналитические формы с λ<sub>1макс</sub> = 360 нм или λ<sub>2макс</sub> = 640 нм. Интенсивность светопоглощения растворов регистрировали в диапазоне длин волн λ = 250 ÷ 700 нм по отношению к стандартному раствору КАН. Строили графические зависимости в координатах интенсивность светопоглощения (А) — концентрация церия (мкг/см<sup>3</sup>). При “объемном” варианте определения, полученные после пробоподготовки растворы, содержащие 0.5 ÷ 100.0 мкг/см<sup>3</sup> Се(IV) переносили в стеклянную отградуированную трубку (ΔV=0.2 см<sup>3</sup>) диаметром 8 мм и измеряли объем одной из сформировавшихся фаз. Строили соответствующую зависимость в координатах объем фазы (см<sup>3</sup>) — концентрация Се(IV) (мкг/см<sup>3</sup>).

**Методика количественных измерений.**

В химические стаканы вносили растворы полученные после пробоподготовки, устанавливали рН 1.75, вводили 0.5 см<sup>3</sup> 3·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора КАН; раствор желатина (до 1 об.%), ацетонитрил (до 40 об.%), в том же растворе устанавливали рН ~ 10 и доводили до постоянного объема 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В случае СФМ определения интенсивность

светопоглощения измеряли при λ<sub>1макс</sub> = 360 нм или λ<sub>2макс</sub> = 640 нм по отношению к раствору КАН, а концентрацию церия в анализируемых образцах определяли по градуировочным графикам (табл.2) в зависимости от диапазона рабочих концентраций Се(IV). При “объемном” варианте измеряли объем одной из сформировавшихся фаз, а концентрацию церия в анализируемых образцах определяли по градуировочному графику (рис.3). Правильность предлагаемых методик подтверждали результатами химического анализа стандартных образцов. Дополнительный контроль метрологических характеристик осуществлялся по методу стандартных добавок, а также для сравнения одним из известных редокс-реагентов – Тропеолин 00, который позволяет определять до 1·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> Се(IV) [38] по обесцвечиванию красителя. Число параллельных измерений (n) было одинаковым для каждой из выборок, представляющих результаты анализов, полученных предлагаемыми и классическими методиками.

Попарное сравнение стандартных отклонений (дисперсий) для всех трех предлагаемых методик по критерию Фишера (F<sub>P,f1,f2</sub>), а также среднеарифметических величин каждой из отдельных пар выборок по критерию Стьюдента (t<sub>P,f</sub>) дают основание утверждать о хорошей внутригрупповой воспроизводимости и удовлетворительной сходимости с результатами, полученных классическими методиками, и в целом об их правильности. Дополнительно достоверность результатов, представленных в табл.3, подтверждена химическим анализом фармацевтических образцов растительного происхождения (табл. 4).

**Таблица 3.** Результаты определения церия в стандартных образцах (n=4; P=0.95).

Стандартный образец, Се %	Реагент	λ, нм	Найдено x±Δx, %	S <sub>r</sub> , %	
Горная порода «Габбро Эссекситовое», 0.0150	Кармоазин	360	0.0135±0.0020*	2.2	
		640	0.0136±0.0010*	2.3	
	Тропеолин 00	360	0.0139±0.0020**	3.4	
		640	0.0139±0.0030**	3.7	
	Объемный метод		530	0.0170±0.0030	3.4
				0.0137±0.0050	7.3
Горная порода «ТРАПП», 0.0022	Кармоазин	360	0.0017±0.0007*	9.2	
		640	0.0015±0.0005*	8.5	
	Тропеолин 00	360	0.0021±0.0003**	4.4	
		640	0.0020±0.0004**	4.6	
	Объемный метод		530	0.0015±0.0006	8.8
				0.0016±0.0008	10.3

Таблица 3. (продолжение).

Стандартный образец, Се %	Реагент	$\lambda$ , нм	Найдено $x \pm \Delta x$ , %	$S_r$ , %
Донный ил оз. Байкал, 0.0080	Кармоазин	360	0.0083 $\pm$ 0.0010*	5.6
		640	0.0084 $\pm$ 0.0010*	5.7
	Тропеолин 00	360	0.0081 $\pm$ 0.0015**	6.2
		640	0.0081 $\pm$ 0.0010**	6.0
		530	0.0088 $\pm$ 0.0020	5.9
		Объемный метод	0.0077 $\pm$ 0.0030	7.8

\* – найдено по градуировочному графику (СФМ); \*\* – найдено по методу стандартных добавок (СФМ)

Таблица 4. Результаты определения церия в фармацевтических препаратах растительного происхождения (n=4; P=0.95).

Объект анализа	Метод определения	$\lambda$ , нм	Найдено $x \pm \Delta x$ , мкг/г	$S_r$ , %
Таблетки БАД «Спирулина»	Кармоазин	360	1.99 $\pm$ 0.07*	3.1
		640	1.98 $\pm$ 0.06*	2.9
	Тропеолин 00	360	2.19 $\pm$ 0.11**	5.7
		640	2.21 $\pm$ 0.16**	6.5
		530	2.03 $\pm$ 0.07	3.0
		Объемный метод	2.40 $\pm$ 0.35	7.5
Корни валерианы	Кармоазин	360	2.38 $\pm$ 0.16*	5.8
		640	2.36 $\pm$ 0.14*	5.4
	Тропеолин 00	360	2.36 $\pm$ 0.17**	6.6
		640	2.35 $\pm$ 0.15**	6.4
		530	2.10 $\pm$ 0.10	4.1
		Объемный метод	2.40 $\pm$ 0.25	9.4

\* – найдено по градуировочному графику (СФМ); \*\* – найдено по методу стандартных добавок (СФМ)

Согласно данным приведенным в табл. 3 и 4 можно заключить, что предлагаемые методики характеризуются правильностью и хорошей воспроизводимостью. В целом, КАН можно считать сравнимым по чувствительности с другими органическими реагентами для спектрофотометрического определения Ce(IV), однако важно отметить его высокую селективность по отношению к определяемому элементу.

### Выводы

Рассмотрены и обсуждены особенности редокс-взаимодействия Ce(IV) с 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 (КАН) в водных растворах (рН 1.75), сопровождающиеся восстановлением Ce(IV) до Ce(III) и деструктивным окислением молекулы КАН по азогруппе до двух нитрознафталиновых фрагментов: 2-нитрозо-4-сульфонафтол-1 (L<sup>1</sup>) и 1-нитрозо-4-сульфонафталин (L<sup>2</sup>). При постепенном повышении рН среды в образованной системе «Ce(III)–L<sup>1</sup>–L<sup>2</sup>» до рН~11 наблюдается изменение светло-желтой окраски раствора до оливковой вследствие формирования комплекса состава

[Ce(III)(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]. Высказано предположение, что оливковый цвет раствора является комбинацией двух цветов – светло-желтого для L<sup>2</sup> (360 нм) и комплекса Ce(III) с L<sup>1</sup> (640 нм) – голубого цвета. Введение в новую химическую систему «[Ce(III)(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·2H<sub>2</sub>O]–L<sup>2</sup>» до 40 об.% ацетонитрила приводит сначала к ее помутнению, а по истечению ~10 мин. к расслоению с образованием двух жидких, прозрачных, несмешивающихся фаз: верхний слой (фаза I) – светло-желтого цвета и нижний слой (фаза II) – голубого. С нашей точки зрения, при участии CH<sub>3</sub>CN осуществляется самоорганизация продуктов в указанной выше системе за счет внедрения двух молекул CH<sub>3</sub>CN во внутреннюю координационную сферу КС вместо молекул воды. В дальнейшем новый разнолигандный комплекс (РКС) и фрагмент L<sup>2</sup> сольватируются молекулами CH<sub>3</sub>CN с последующим их количественным перераспределением между двумя фазами I и II. Показано, что использование сольватов {L<sup>2</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>} и {[Ce(III)(OH)<sub>2</sub>·L<sup>1</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>} позволяет проводить СФМ определение Ce(IV) с КАН в интервале концентраций 2.2÷50.1 мкг/см<sup>3</sup>



( $y=0.5526x + 0.0575$ ,  $R^2 = 0.9917$ ;  $\epsilon_{360}=6.2 \cdot 10^3$ ) и  $4.2 \div 84.0$  мкг/см<sup>3</sup> ( $y=0.1862x + 0.0265$ ,  $R^2 = 0.9952$ ;  $\epsilon_{640}=2.05 \cdot 10^3$ ) соответственно. Найденная зависимость изменения объемов двух несмешивающихся фаз, содержащих указанные сольваты от концентрации Ce(IV) в исходном растворе, использована в качестве градуировочного графика для его непрямого (объемного) определения ( $y=-0.7857x + 20.4440$ ,  $R^2 = 0.9988$ ). Разработанные методики определения Ce(IV) с КАН апробированы на фармацевтических препаратах и подтверждены результатами анализа стандартных образцов.

### Литература

1. Skal'nyj A.V.; et al. Himicheskie jelementy v fiziologii i jekologii cheloveka. M.: Oniks 21 vek, 2004, 216 P.
2. Lin Y.; Yang Z.; Cheng J.; et al. Preparation, characterization and antibacterial property of cerium substituted hydroxyapatite nanoparticles. *J. Rare Earths*. 2007, 25 (4), 452-456.
3. Kuen-Song Lin; Sujun Chowdhury; et al. Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: a review. *J. Mol. Sci.* 2010, 11, 3226-3251.
4. Hirst S.M.; Karakoti A.; Singh S.; et al. Bio-distribution and in vivo antioxidant effects of cerium oxide nanoparticles in mice. *Environ. Toxic.* 2013, 28, 107-118.
5. Shherbakov A.B.; Zholobak N. M.; Ivanov V. K.; Tret'jakov Ju. D.; Spivak N.Ja.; Ogljad. Nanomaterialy na osnove dioksida cerija: svojstva i perspektivy ispol'zovanija v biologii i medicine. *Biotehnologija*. 2011, 4 (1), 9–28.
6. Ivanov V.K.; Shherbakov A.B.; Usatenko A.V.; Strukturno-chuvstvitel'nye svojstva i biomedicinskie primenenija nanodispersnogo dioksida cerija. *Uspehi himii*. 2009, 78 (9), 924-941.
7. Baker C.H.; Hunter R.J.; Preedy V.R.; Radiation Protection with Nanoparticles. In: Nanomedicine in Health and Disease. *Science Publishers*, 2011, 448 P.
8. Djomichev I.A.; Egorov V.I.; Postnikov E.S.; Sgibnev E.M.; Sidorov A.I.; Hrushheva T.A.; Vlijanie ionov cerija na pogloshhenie i ljuminescenciju molekulyarnyh klasterov serebra v silikatnyh steklah posle ionnogo obmena. *Nauchno-tehnicheskij vestnik informacionnyh tehnologij, mehaniki i optiki*. 2013, 84 (2), 27-32.
9. Villami F. M.; Redkozemel'nye jelementy. Tehnologija i primenenie : per. s angl. M.: *Metallurgija*, 1985, 375 P.
10. Mihajlov G.G.; Makrovec L.A.; Vlijanie cerija i aluminij na rastvorimost' kislорода v zhidkoj stali. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Serija «Metallurgija»*. 2013, 13 (2), 21-26.
11. Polujektov N.S.; Kononenko L.I.; Efrjushina N.P.; Bel'tjukova S.V.; Spektrofotometricheskie i ljuminescentnye metody opredelenija lantanoidov. K.: *Naukova dumka*, 1989, 256 P.

Предложенные методики экспрессны, отличаются простотой исполнения, высокой селективностью, достаточной чувствительностью, а также отвечают необходимым метрологическим характеристикам.

Авторы выражают благодарность зав. отделом аналитической химии и физико-химии координационных соединений Физико-химического института имени А.В. Богатского НАН Украины д.х.н, проф. Антоновичу В.П. за предоставленные стандартные образцы горных пород «ТРАПП», «Габбро Эссекитовое» и донного ила оз. Байкал.

12. Stoianov O.O.; Ivanov V.K.; Shcherbakov A.B.; Stoyanova I.V.; Chivireva N.A.; Antonovich V.P.; Determination of cerium(III) and cerium(IV) in nanodisperse ceria by chemical methods. *Russian journal of inorganic chemistry*. 2014, 59 (2), 15–23.
13. Rjabchikov D.I.; Rjabuhin V.A.; Analiticheskaja himija redkozemel'nyh jelementov i ittrija. M.: *Nauka*, 1966, 380 P.
14. Gajduk O.V.; Pantaler R.P.; Blank A.B.; Spektrofotometricheskoe opredelenie cerija v prisutstvii Ca, Sr i Al. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2007, 73 (3), 15-18.
15. Ahmed M. Abdulla; Omed I. Haidar; Spectrophotometric Determination of Cerium in Some Ore in Kurdistan Region – Iraq. *Journal of Natural Sciences Research*. 2015, 5 (24),
16. Le Van Tan; Nguyen Thi Ngoc Le; Spectrophotometric Determination of Cerium Using Azocalixarene Derivative in Geological Samples. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2011, 2 (6), 381-385
17. Shashikant R Kuchekar; Ramesh M Naval; Sung-H Han; Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Cerium(IV) by Using o-Methoxy Phenylthiourea as an Analytical Reagent. *Solvent Extraction Research and Development*. 2016, 23 (1), 19 – 29.
18. Etesh K Janghel; Y Pervez; Facile spectrophotometric determination of cerium using malachite green-iodid system in geological and environmental samples. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2009, 68, 940-944.
19. Le Van Tan, Nguyen Thi Ngoc Le. Spectrophotometric determination of cerium using azocalixarene derivative in geological samples. *J. Chem. Eng. Appl*. 2011, 2 (6), 381-385.
20. Berka A.; Vulterin Ja.; Zyka Ja.; Novye redoksmetody v analiticheskoi himii. M.: *Himija*. 1968, 318 P.
21. Marchenko Z.; Fotometricheskoe opredelenie jelementov. M.: *Mir*. 1971, 324 P.
22. Chebotarev A.N.; Efimova I.S.; Kachan S.V.; Komponentnyj sostav i himiko-analiticheskie harakteristiki redoks-sistem pri spektrofotometricheskom opredelenii ionov metallov peremennoj valentnosti. *Vestn. ONU imeni I.I. Mechnikova, Himija*. 2009, 14

(11-12), 23-47.

23. Chebotarev A.N.; Pljuta K.V.; Raboshvil' E.V.; Bevzjuk E.V.; Snigur D.V.; Vol'tamperometricheskoe povedenie karmoazina na ugol'no-pastovom jelektrode v vodnyh rastvorah. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii*. 2016, 5-6 (109), 26-30.

24. Kravcova N.M.; Petrashen' V.I.; Kolorimetricheskoe opredelenie hroma vizual'nym metodom s primeneniem karmoazina. *Trudy Novocherkas. politehn. in-ta im. S.Ordzhonikidze*. 1956, 41 (55), 27 – 34.

25. Kravcova N.M.; Kolorimetricheskoe opredelenie hroma karmoazinovym metodom. *Trudy komissii po analiticheskoi himii*. 1958, 8 (11), 161 – 167.

26. Chebotarev A.N.; Efimova I.S.; Guzenko E.M.; Shherbakova T.M.; Kompleksoobrazovanie v okislitel'no - vosstanovitel'noj sisteme hrom(VI) — 4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin -1'-azo)naftol-1. *Ukr. him. zhurn.* 2008, 74 (7), 7 – 12.

27. Chebotarev A.N.; Efimova I.S.; Homutova M.N.; Osobennosti kompleksoobrazovanija cerija(IV) s 4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo) naftolom-1 v rastvorah i ego analiticheskie formy. *Ukr. him. zhurn.* 2009, 75 (12), 106.

28. Fursa N.S.; Kruglov D.S.; Shkrobot'ko P.Ju.; Agafonov V.A.; Kolosova O.A.; Karabanova E.N.; Baryshev V.A.; Izuchenie jelementnogo sostava kornevishh s kornjami kul'tiviruemoj v Voronezhskoj oblasti valeriany v sravnenii iz drugih mest vyrashhivaniya. *Vestnik VGU, Serija: himija, biologija, farmacija*. 2010, 2, 158 – 163.

29. Nazarenko V.A.; Antonovich V.P.; Nevskaja E.M.; Gidroliz ionov metallov v razbavlenykh rastvorah. *M.: Atomizdat*. 1979, 192.

30. Trubacheva L.V.; Pechurova N.I.; Izuchenie gidroliza cerija (IV) v sul'fatnom rastvore. *Zhurn.*

*analit. himii*. 1981, 26 (12), 3254.

31. Voskresenskaja O.O.; Skorik N.A.; Sostav, ustojchivost' i reakcionnaja sposobnost' tartratnyh gidroksokompleksov cerija (IV) v sul'fatnoj srede. *Zhurn. neorg. Himii*. 2000, 45 (12), 2090.

32. Chernih V.P.; Zimenkovs'kij B.S.; Gricenko I.S.; Organichna himija. Vuglevodni ta ih funkcional'ni pohidni. Kn.2. *H.: Osnova*. 1996.

33. Chebotarev A.N.; Efimova I.S.; Obrazovanie dvuhfaznoj sistemy — rezul'tat jeffekta samoorganizacii nanorazmernykh chastic pri kompleksoobrazovanii Ce(IV) s karmoazinom v vodno-acetonitril'noj srede. *Nanostruktury i nanomaterialy*. Kiev, 19-22 oktjabrja 2010: tez. Dokl II Mezhdunarodnoj konferencii. Belarus'. Rossija. Ukraina, 269.

34. Shtykov S.N.; Organizovannye sredy – strategija, osnovannaja na principah biopodobija v analiticheskoi himii. *Visn. Hark. nac. un-tu*. 2000, 6 (29), 495.

35. Guillermo Lasarte-Aragon' es; Rafael Lucena; Soledad C' ardenas; Miguel Valc' arcel; Use of switchable hydrophilicity solvents for the homogeneous liquid–liquid microextraction of triazine herbicides from environmental water samples. *J. Sep. Sci.* 2015, 1–6.

36. Civadze A.Ju.; Strukturnaja samoorganizacija v rastvorah i na granice razdela faz. *M.: Izdatel'stvo LTI*. 2008, 544.

37. Bok R.; Metody razlozhenija v analiticheskoi himii. *M.: Himija*. 1984, 432.

38. Gayduk O.V.; Gudzenko L.V.; Ivkova T.I.; Pantaler R.P.; Blank A.B.; Kontrol' soderzhanija aktivirujushhih dobavok cerija, neodima i evropija v scintilljacionnyh materialah spektrofotometricheskim metodom. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. 2008, 16 (39), 15.