

УДК 543.7: 543.422: 546.655

**А. О. Стоянов¹, В. П. Антонович¹, А. Б. Щербаков², И. В. Стоянова¹,
Н. А. Чивирева¹**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина, email: antonovichvp@ukr.net

²Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины
ул. Академика Заболотного, 154, 03680, Киев, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЦЕРИЯ В ЗОЛЯХ НАНОКРИСТИЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Разработаны методики прямого и косвенного спектрофотометрического определения разновалентных форм церия в образцах нанокристаллического диоксида церия (НДЦ). Установлено практически полное доминирование Ce(IV) во всех образцах НДЦ.

Ключевые слова: спектрофотометрическое определение церия (III, IV), диоксид церия.

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которым этот материал проявляет высокую биологическую активность.

Перспективы использования НДЦ для воздействия на биологические системы определяются двумя основными факторами: присущей данному материалу высокой кислородной нестехиометрией и его низкой токсичностью. Известно также, что с уменьшением размера частиц НДЦ возрастает его способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

В последние годы было установлено, что эффективную защиту живых организмов от свободных радикалов способны обеспечивать золи нанокристаллического диоксида церия, биологическая активность и токсичность которых зависит от соотношения валентных форм церия [1, 2].

Цель данной работы – определение соотношения валентных форм церия в золях НДЦ, полученных с использованием различных стабилизаторов.

Общий подход к спектрофотометрическому определению Ce(IV) и Ce(III) основан на их окислительно-восстановительных свойствах [3].

Экспериментальная часть

Квалификация препаратов, использованных в работе, была не ниже ч.д.а. Применяли H_3PO_4 (ос.ч. 12-3) с нормированной долей веществ, восстанавливающих $KMnO_4$ (ТУ 2612-014-00203677-97). Раствор $KMnO_4$ с эквивалентной молярной концентрацией 0.1 М (фактор эквивалентности 1/5) готовили и стандартизовали по известной методике [4].

Исходные растворы фосфатов церия (III) и церия (IV) готовили растворением навесок $Ce_2(SO_4)_3$ и $Ce(SO_4)_2$ в концентрированном растворе H_3PO_4 при нагревании с последующим разбавлением 3М H_3PO_4 . Содержание церия в соответствующих сульфатах устанавливали титриметрически [4].

Раствор $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л метанилового желтого (МЖ) готовили растворением соответствующей навески продажного препарата в воде.

Запись спектров поглощения и их первых производных производили на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer). Скорость сканирования -15 нм/мин, $\Delta\lambda = 1$ нм. При построении градуировочных графиков и количественном определении церия использовали среднее арифметическое из трех измерений величины первой производной (D1).

Результаты и их обсуждение

Исследовали образцы золей НДЦ, отличающихся по размерам частиц CeO_2 , концентрации церия, полученных как без использования стабилизаторов, так и стабилизированных полиакриловой и лимонной кислотами.

Золи, стабилизируемые лимонной и полиакриловой кислотами, были получены и очищены по методике [5]. Согласно схеме синтеза используемые стабилизаторы, специфически адсорбируясь на поверхности наночастиц CeO_2 , препятствуют агрегации и коагуляции золя. Размеры частиц НДЦ (от 2 до 20 нм) устанавливали методами лазерного светорассеяния.

В работе изучены четыре образца НДЦ:

№1	~0,05 М CeO_2 , HNO_3 , pH = 1,5	20 нм
№2	~5 мг/мл CeO_2 , полиакриловая кислота, pH = 8,3	10 нм
№3	~0,1 М CeO_2 , цитрат, pH = 9 (SO_4^{2-})	5 нм
№4	~0,1 М CeO_2 , цитрат, pH = 8 (Cl^-)	5 нм

Для определения разновалентных форм церия использовали подходы, разработанные ранее для анализа труднорастворимых неорганических соединений, в частности, фторидов редкоземельных элементов [3].

Нами показана перспективность применения спектрофотометрии для определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) в неорганических церийсодержащих материалах при использовании в качестве их растворителя фосфорной кислоты, которая при разложении образцов позволяет сохранить исходные степени окисления церия.

Для фотометрического определения Ce(III) использовано его окисление перманганат-ионом в фосфорнокислой среде. Содержание Ce(III) устанавливали по ослаблению окраски KMnO_4 . Присутствие Ce(IV) не мешает определению Ce(III) . Зависимость уменьшения оптической плотности раствора перманганата калия ΔA от содержания церия (III) описывается уравнением прямой $\Delta A = 4,0312C - 0,0047$ ($R^2 = 0,9988$), где C – концентрация церия (III), мг/мл.

Для определения Ce(IV) использовали реакцию окисления метанилового желтого этим ионом в 3-6 М H_3PO_4 среде. Содержание Ce(IV) устанавливали по уменьшению оптической плотности раствора МЖ. Зависимость уменьшения оптической плотности раствора метанилового желтого от содержания церия (IV) описывается уравнением прямой ($\Delta A = 0,1752C - 0,0335$, ($R^2=0,9986$), где C – содержание церия (IV), мкг/мл). Интервал линейности градуировочного графика 0,3-5,0 мкг/мл Ce(IV) .

Изучено влияние лимонной кислоты на протекание реакции Ce(IV) с МЖ. Известно, что в кислых средах Ce(IV) окисляет лимонную кислоту, восстанавливаясь до Ce(III) [6]. Нами установлено, что в среде 3 М H_3PO_4 определению Ce(IV) не мешают 1000-кратные избытки лимонной кислоты, что, вероятно, связано

с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала Ce(IV) в фосфорнокислой среде.

Для определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) также использовали различия в спектрах поглощения фосфатных комплексов в интервале 320-400 нм, где у Ce(III) полностью отсутствует поглощение [3], а для решения обратной задачи – определения Ce(III) в присутствии Ce(IV) – производную спектрофотометрию первого порядка [7]. Обнаружение Ce(III) возможно в присутствии не более 8-кратного избытка Ce(IV).

Для количественного определения церия (III) в смеси с церием (IV) использовали данные производной спектрофотометрии первого порядка в сочетании с данными спектрофотометрического определения Ce(IV). Определение проводили по следующей схеме анализа:

- Измерение величины $D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV)$ при $\lambda = 236-238$ нм
- Измерение оптической плотности ($\lambda = 320$ нм) и расчет содержания Ce(IV) по соответствующему градуировочному графику
- Расчет величины $D1$, соответствующей содержанию Ce(IV), по градуировочному графику
- Расчет величины $D1 Ce(III) = D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV) - D1 Ce(IV)$
- Расчет содержания Ce(III) по соответствующему градуировочному графику

Зависимость величины $D1$ от содержания Ce(III) при $\lambda = 236-238$ нм описывается уравнением прямой $D1 = 2.782C + 0.0226$ ($R^2 = 0.9986$; C – концентрация Ce(III) в мг). В этом интервале длин волн зависимость величины $D1$ от содержания Ce(IV) описывается уравнением прямой $D1 = 3.3744C + 0.1245$ ($R^2 = 0.9996$; C – концентрация Ce(IV) в мг)

Все исследуемые образцы переводили в истинные растворы с помощью фосфорной кислоты, что необходимо для реализации предложенных методик определения разновалентных форм церия.

При разбавлении исходных растворов 3 М H_3PO_4 выпадает обильный осадок, который при дальнейшем добавлении фосфорной кислоты растворяется. На рисунке 1а представлены спектры поглощения разбавленных водных растворов анализируемых зольей. Для всех растворов наблюдается широкий максимум в интервале 285-290 нм (для образца 2 – наименее выражен). По спектрам трудно судить о доминировании в растворах Ce (III) или Ce (IV). Спектры поглощения фосфорнокислых растворов представлены на рис.1б. Сопоставление данных рис.1а и 1б позволяет сделать вывод о том, что в полученных растворах церий находится преимущественно в виде Ce (IV).

Фотометрическое определение Ce (III) (по обесцвечиванию растворов $KMnO_4$) возможно только для образца №1, но не №2 и №3, содержащих в качестве стабилизаторов органические кислоты.

Как при реакции Ce(III) с $KMnO_4$, так и при реакции Ce(IV) с МЖ для достижения постоянства окраски необходимо 15-20 мин. При анализе зольей НДЦ время, необходимое для стабилизации окраски продуктов соответствующих реакции, существенно увеличивается, что связано, вероятно, с процессом разрушения стабилизированных наночастиц диоксида церия.

Определение Ce(III) проводили по следующей методике. Аликвотную часть полученного раствора помещали в колбу вместимостью 25 мл, добавляли 3 М H_3PO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ М $KMnO_4$ и разбавляли до метки 3 М H_3PO_4 . Установлено, что для

завершения реакции необходимо 2-2,5 часа. Содержание Се (III) рассчитывали по градуировочному графику.

При определении Се (IV) с МЖ к аликвотной части раствора в мерной колбе вместимостью 25 мл добавляли 3 М H_3PO_4 , $2 \cdot 10^{-4}$ М МЖ и разбавляли 3 М H_3PO_4 . Содержание Се (IV) рассчитывали по градуировочному графику.

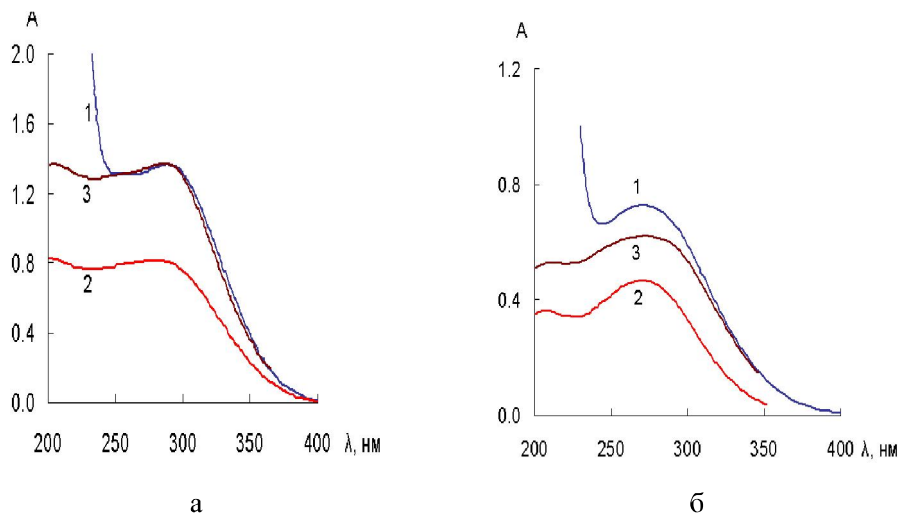


Рис.1. Спектры поглощения водных (а) и фосфорнокислых (б) растворов золь НДЦ

- а) 1. – образец № 1, разбавление в 250 раз; 2.– образец № 2, разбавление в 250 раз; 3 – образец № 3, разбавление в 300 раз
 б) 1. – образец № 1, разбавление в 300 раз; 2.– образец № 2, разбавление в 300 раз; 3 – образец № 3, разбавление в 600 раз; 3М H_3PO_4

Установлено, что для завершения реакции с МЖ при анализе образцов №1 и № 2 необходимо 3,5 часа, в то время как при анализе образца №3 постоянство окраски наблюдается через 5 часов. Увеличение кислотности среды до 6 М H_3PO_4 не ускоряет реакцию. Нагревание анализируемых фосфорнокислых растворов, содержащих наночастицы CeO_2 (раствор №1) и МЖ, приводит к появлению в растворе окрашенных взвешенных частиц, что препятствует использованию спектрофотометрического метода анализа.

Для определения общего содержания церия использовали комплексонометрическое титрование. К аликвотным частям исходного золя добавляли 5 мл 6 М H_2SO_4 и 1,0 мл H_2O_2 (конц) для восстановления церия. Упаривали до влажных солей, растворяли в H_2O , добавляли 10 мл 20% раствора уротропина и титровали 0,025 М раствором трилона Б с арсеназо III в качестве индикатора. Результаты определения Се(III), Се(IV) и общего содержания церия представлены в таблице.

Для анализа золя НДЦ, полученного по той же методике [5], но с использованием в качестве исходного вещества $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, использовали метод первой производной спектров поглощения. С использованием описанной выше схемы количественного определения находили содержание форм церия. Обнаружено, что с течением времени происходит увеличение содержания в растворе как Се(III), так и Се(IV), т.е. процесс разрушения коллоидных частиц достаточно длительный.

Установлено, что добавление к фосфорнокислым растворам золей фторид-ионов способствует существенному ускорению разрушения коллоидных частиц. Сопоставление результатов, полученных данным методом, с данными комплексонометрического определения общего церия показало, что в присутствии фторид-ионов определение возможно через 1,5 час.

Таблица

Результаты определения церия в золях НДЦ (n = 3–5, P = 0,95)

Образец	Найдено, %		
	Ce(III)	Ce(IV)	Ce _{общ}
№1	0,86±0,04	5,59±0,45	6,69±0,16
№2		3,52±0,10	3,57±0,13
№3		11,76±0,11	12,21±0,10
№4	2,63±0,09	12,71±0,11	15,20±0,10

Из полученных данных следует, что во всех изученных золях наночастиц CeO₂, независимо от размеров частиц, наблюдается доминирование Ce (IV).

Литература

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, №9. – С.924-941.
2. Щербаков А.Б., Иванов В.К., Жолобак Н.М., Иванова О.С., Крысанов Е.Ю., Баранчиков А.Е., Спивак Н.Я., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия – перспективный материал для биомедицинского применения // Биофизика. – 2011. – Т.56, №6. – С.995-1015.
3. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тилухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т.6, №3. – С.149-158.
4. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. – Л.: Химия, 1968. – 144 с.
5. Иванов В.К., Полежаева О.С., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Синтез и исследование термической устойчивости золей нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т.55, №3. – С.368-373
6. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т.3. – М.: Госхимиздат, 1967. – 840 с.
7. Стоянов А.О. Производная спектрофотометрия для обнаружения и определения церия (III) в присутствии церия (IV) // Тез. док. XIV конф. молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с междунар. участием.– Одесса, 2012. – С. 65.

Стаття надійшла до редакції 14.09.12

**О. О. Стоянов¹, В. П. Антонович¹, О. Б. Щербаков², І. В. Стоянова¹,
Н. О. Чивірева¹**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Одеса, вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, Україна.

²Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
вул. Академіка Заболотного, 154, 03680, Київ, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНОВАЛЕНТНИХ ФОРМ ЦЕРІУ У ЗОЛЯХ НАНОКРИСТАЛИЧНОГО ДІОКСИДУ ЦЕРІУ

Резюме

Розроблено методики прямого і непрямого спектрофотометричного визначення різновалентних форм церію у зразках нанокристалічного діоксиду церію (НДЦ). Встановлено практично повне домінування Ce (IV) у всіх зразках НДЦ.

Ключові слова: спектрофотометричне визначення церію (III, IV), діоксид церію.

**A. O. Stoyanov¹, V. P. Antonovich¹, A. B. Shcherbakov², I. V. Stoyanova¹,
N. A. Chivireva¹**

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the National Academy of Sciences of
Ukraine,
154 Acad. Zabolotny str., 03680, Kyiv, Ukraine

DETERMINATION OF THE AVIOVALENT FORMS OF THE CERIUM IN NANOCRYSTALLINE CERIA

Summary

The techniques of direct and indirect spectrophotometric determination of aviovalent forms of cerium in the samples of nanocrystalline ceria (NDC) are developed. Almost complete dominance Ce (IV) in all samples NDC was determined.

Key words: spectrophotometric determination of cerium (III, IV), ceria