ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФОРМЫ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ. ЧАСТЬ III. *f*-МЕТАЛЛЫ

¹ТРУБАЧЕВ А. В., ¹ШУМИЛОВА М. А., ²ТРУБАЧЕВА Л. В.

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г.Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

² Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Электрохимическое поведение ионов *f*-металлов в минерально-органических растворителях с высокой сольватирующей способностью характеризуется протеканием необратимых, либо квазиобратимых электродных реакций и, как правило, сдвигом потенциалов катодных максимумов в сторону более отрицательных значений, при этом предельные токи в электролитах, содержащих более 30 об.% органического растворителя имеют диффузионно-кинетический характер, либо осложнены вкладом адсорбции, а их величина меняется по-разному в зависимости от содержания органического компонента фонового электролита. Приведена сравнительная характеристика электрохимического поведения ионов ряда редкоземельных элементов – Ce(III), Pr(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), а также U(VI) и Th(IV) в смешанных водно-органических средах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, изучены особенности их вольтамперометрического поведения в диметилформамид-, диметилсульфоксид-пиридин-содержащих электролитах, описаны равновесия реакций образования и диссоциации смешанно-лигандных комплексов металлов, образующихся в данных условиях, а также электрохимические стадии, ответственные за формирование аналитических сигналов *f*-элементов в концентрированных минерально-органических растворах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вольтамперометрия, *f*-металлы, минерально-органические электролиты, смешанно-лигандные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Изучению вольтамперометрического поведения ионов редкоземельных *f*-элементов (РЗЭ) в водных средах различного состава посвящен ряд работ [1 – 4]. Отмечено, что в соответствии со строением электронных оболочек ионов РЗЭ при электрохимическом восстановлении могут иметь место как одноэлектронные переходы, так и переходы с участием трех электронов, при этом процесс осложнен предшествующей диссоциацией аквакомплексов [5]. В неводных органических растворителях преобладающее большинство ионов РЗЭ восстанавливаются на электроде непосредственно до металла через трехэлектродную реакцию, причем электродные процессы, как правило, обратимы. Данные закономерности нарушаются при наличии процессов комплексообразования в растворах, а также при восстановлении в водно-органических смесях [6]. В области исследования электрохимического поведения ионов редкоземельных элементов в смешанных водно-органических растворителях к настоящему времени изучено электровосстановление ионов металлов цериевой и иттриевой подгрупп в галогенидных минерально-органических электролитах, предложены методы селективного вольтамперометрического определения РЗЭ с применением минерально-органических сред, обладающих высокой сольватирующей способностью [7, 8]. Подходы к разработке эффективных методов вольтамперометрического определения урана с использованием различных типов электродов и фоновых электролитов приведены в [9 – 12]. В целом, для изученных *f*-металлов в сильносольватирующих минерально-органических растворителях характерно протекание необратимых, либо квазиобратимых электродных реакций, сопровождаемое, как правило, сдвигом потенциалов катодных максимумов в сторону более отрицательных значений, при этом предельные токи в электролитах, содержащих более 30 об.% органического растворителя имеют диффузионно-кинетический характер, либо осложнены вкладом адсорбции, а их величина меняется по-разному в зависимости от содержания органического компонента фонового электролита.

В данной работе приведена сравнительная характеристика вольтамперометрического поведения ионов Ce(III), Pr(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), U(VI) и Th(IV) в смешанных водно-органических средах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, изучены особенности их вольтамперометрического поведения в диметилформамид(ДМФ)-, диметилсульфоксид(ДМС)- и пиридин(Py)-содержащих электролитах, описаны равновесия реакций образования и диссоциации смешанно-лигандных комплексов металлов, образующихся в данных условиях, а также электрохимические стадии, ответственные за формирование аналитических сигналов *f*-элементов в концентрированных минерально-органических растворах, что имеет важное значение для разработки новых методов контроля их содержания в природных и технических объектах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы исследуемых растворов церия(III), празеодима(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III), диспрозия(III), урана(VI), тория(IV) регистрировали на полярографическом анализаторе РА-2 (Чехия) и полярографе универсальном ПУ-1 (г. Гомель) в режиме линейной развертки поляризующего напряжения, задавая различные скорости сканирования потенциала (от 0,1 до 2,0 В/с) в области потенциалов от -0,5 до -2,5 В. Исследования проводили в термостатируемой электрохимической ячейке, используя в качестве рабочего электрода ртутный капаящий электрод (РКЭ) либо стационарный ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке (СРПЭ), и электродов сравнения – насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), хлорсеребряный электрод (ХСЭ) или донную ртуть (дон. Нг). Растворы в ячейке деаэрировали аргоном в течение 5 мин, после чего снимали вольтамперограммы, поддерживая температуру постоянной и равной $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Рабочие растворы деполаризаторов готовили растворением точных навесок соответствующих оксидов металлов либо их солей в 0,1 М HClO_4 при нагревании или дистиллированной воде соответственно, а электролиты для полярографирования – смешением в мерной колбе емкостью 25 см³ соответствующих аликвот растворов металлов, органических растворителей (ДМФ, ДМС, Py) и неорганических кислот (или их солей), доводя объем до метки дистиллированной водой. Необходимые значения pH исследуемых растворов устанавливали с помощью иономера И-120М добавлением соответствующих количеств растворов щелочи или кислоты. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер и природа электроаналитических сигналов ионов *f*-металлов в минерально-органических электролитах с высокой сольватирующей способностью зависят от физико-химических свойств данных сред, их состава, соотношения органического и неорганического компонента, при этом одним из определяющих факторов является образование в растворе смешанно-лигандных комплексных частиц металлов, включающих в состав координационной сферы молекулы органических растворителей и неорганических анионов, электрохимически активные формы которых имеют различные концентрационные области существования. Установление состава преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде комплексов, имеющих различные электрохимические характеристики, лежит в основе нахождения оптимальных условий селективного вольтамперометрического определения *f*-элементов с применением минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью. Для ионов *f*-металлов в качестве таких сред изучены ДМФ- и ДМС-содержащие электролиты.

Значения равновесных потенциалов ($E_{\text{равн.}}$) и токов обмена (i_0) металлов в смешанных минерально-органических электролитах, констант устойчивости образующихся в растворах комплексных частиц (K_y) и их состав определяли в соответствии с известными уравнениями [13]:

$$E_{\text{равн.}}(\alpha + \beta) = \alpha E_K + \beta E_a - 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a'}{a''} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_K}{i_a} \quad (1)$$

$$\lg i_0 = \alpha \lg i_a + \beta \lg i_K - (\alpha \lg a'' + \beta \lg a') - \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\alpha\beta}{2,3} \Delta E_{\text{ак}} \quad (2)$$

$$E_{\text{равн.компл.Ме}} - E_{\text{равн.Ме}} = -2,3 \frac{RT}{nF} (\lg K_y + p_1 \cdot \lg C_L) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta E_{\text{равн.}}}{\Delta \lg C_L} = -p_1 \cdot 2,3 \frac{RT}{nF} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \lg C_L} = p_2 - \beta \cdot p_1, \quad (5)$$

где p_1 – количество лигандов, координированных центральным ионом в преобладающем в растворе комплексе, p_2 – количество лигандов, координированных центральным ионом в электрохимически активном комплексе.

Церий(III), празеодим(III) и европий(III) в хлоридных растворах диметилсульфоксида образуют катодные пики тока в области потенциалов от -0,8 до -1,8 В (нас.к.э.), пригодные для аналитического использования. Увеличение содержания ДМС в фоновом хлористоводороднокислом растворе хлорида лития вызывает смещение потенциалов восстановления ионов-деполяризаторов в область более отрицательных значений, при этом предельные токи с увеличением концентрации органического растворителя от 0,5 до 2,5 моль/л возрастают для Ce(III) в 2÷2,5 раза, Pr(III) и Eu(III) – в 1,1÷1,4 раза и наблюдается улучшение воспроизводимости вольтамперограмм. На рис. 1 в качестве примера приведены вольтамперограммы хлоридного раствора смеси Ce(III), Pr(III) и Eu(III) в отсутствие и в присутствии диметилсульфоксида.

Рис. 1. Катодные вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворов Ce(III), Pr(III) и Eu(III) на фоне 0,25 M LiCl, pH 3,0 (HCl), $v=0,25$ В/с: 1 – фон, 2 – в отсутствие ДМС, 3 – в присутствии 2,5 М ДМС (РКЭ)

Причиной, вызывающей сдвиг катодных потенциалов, является образование комплексных частиц Ce(III), Pr(III) и Eu(III), включающих в состав координационной сферы молекулы органического растворителя. На основании зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена церия, празеодима и европия от концентрации ДМС и хлорида в растворе установлен состав преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексных частиц, что можно представить уравнениями диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:

Как видно из приведенных уравнений, электрохимически активные формы Ce(III), Pr(III) и Eu(III), образующиеся в данных условиях, содержат в составе координационной сферы по две молекулы ДМС. Найденным значениям констант устойчивости смешанных комплексов Ce(III), Pr(III) и Eu(III), преобладающих в хлористоводороднокислых диметилсульфоксидсодержащих растворах, отвечают следующие значения pK_y : для комплекса Ce(III) 1,46; для комплекса Pr(III) 1,51; для комплекса Eu(III) 1,62. Электрохимически активные формы комплексов, содержащие в составе координационной сферы 2 молекулы ДМС, восстанавливаются на электроде квазиобратимо с участием трех электронов. Предельные токи церия(III), празеодима(III) и европия(III) в диметилсульфоксидсодержащих растворах осложнены адсорбцией, наибольший вклад которой наблюдается для тока церия(III). Линейные зависимости предельных токов деполяризаторов от их содержания в растворе сохраняются в области концентраций $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л для Ce(III); $1,5 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для Pr(III) и $8,0 \cdot 10^{-5} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для Eu(III).

Гадолиний(III) во фторидных растворах диметилформамида образует на вольтамперограмме хорошо выраженный катодный максимум в области потенциалов от -1,8 до -2,3 В (нас.к.э.). В оптимальных условиях проявления электроаналитического сигнала вольтамперограмма гадолиния(III) имеет вид, приведенный на рис. 2.

Рис. 2. Вольтамперограмма $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора Gd(III) на фоне 0,5 М раствора NaF в присутствии 0,1 М ДМФ; 2 – фоновая кривая, pH=5,55, $v=0,2$ В/с (СРПЭ)

В данных условиях Gd(III) восстанавливается на электроде необратимо с участием одного электрона, при этом зависимость между содержанием Gd(III) в растворе и его максимальным током линейна в интервале концентраций Gd(III) $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. На основании зависимостей равновесных потенциалов и токов обмена гадолиния от концентраций фторида и ДМФ найден состав преобладающих в объеме раствора и разряжающихся на электроде комплексных частиц Gd(III), существующих в диметилформамидфторидных средах: в объеме раствора преобладают комплексные частицы состава $[Gd(C_3H_7NO)_3F_4]^-$, на электроде разряжаются $[Gd(C_3H_7NO)_2F_2]^+$ и уравнение химической реакции, предшествующей собственно электродному процессу, можно записать в следующем виде:

Видно, что электрохимически активная форма Gd(III), образующаяся в указанных условиях, содержит в своем составе две молекулы ДМФ и два фторид-иона и имеет координационную сферу, отличную от координационной сферы комплекса в объеме раствора.

Тербий(III) и диспрозий(III) в диметилформамидсодержащих фторидных электролитах ($C_{\text{NaF}} = 0,5 \text{ M}$, pH 6,0) восстанавливаются на СРПЭ с образованием катодных максимумов тока при потенциалах -1,37 В и -1,58 В (нас.к.э.) соответственно. Электровосстановление протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. Увеличение концентрации ДМФ при постоянной концентрации фторида, а также концентрации фторида при постоянной концентрации ДМФ вызывает изменение значений равновесных потенциалов и токов обмена тербия и диспрозия, что свидетельствует, как и в случае с гадолинием, о протекании процессов комплексообразования Tb(III) и Dy(III) с ДМФ и фторид-ионами, при этом в объеме раствора преобладают комплексы, имеющие значение p_1 по ДМФ и фториду, равное 3, и значение p_2 , равное 2. На основании данных значений можно записать следующие уравнения диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:

Уран(VI) в уксуснокислых растворах (0,1 М ацетатный буферный раствор, pH 4,7) восстанавливается на СРПЭ в области потенциалов от -0,2 до -1,0 В, давая две волны: первая волна формируется при -0,2 ÷ -0,3 В, вторая – при -0,5 ÷ -0,6 В (ХСЭ). Введение ДМФ или ДМС в уксуснокислый раствор ведет к образованию на вольтамперограмме четкого пика тока урана(VI) в области потенциала второй волны, при этом предельные токи урана(VI) с ростом концентрации ДМФ (ДМС) от 0,5 до 10,0 М увеличиваются в 1,5–2 раза и наблюдается улучшение воспроизводимости вольтамперограммы. Электровосстановление в данных условиях протекает необратимо при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока с участием одного электрона. В диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих ацетатных растворах преобладают комплексные сольваты урана(VI) состава $\text{U(VI)}:\text{ДМФ} = 1:1$ ($\beta = 9,77 \cdot 10^2$) и $\text{U(VI)}:\text{ДМС} = 1:1$ ($\beta = 5,57 \cdot 10^2$), а на электроде разряжаются ионы уранила UO_2^{2+} , что можно представить следующими уравнениями реакций:

где (bf) – буферное окружение. Введение ДМФ или ДМС в янтарнокислые растворы урана(VI), содержащие тетраборат натрия, приводит к сдвигу потенциала электровосстановления U(VI) в область более отрицательных значений, при этом катодный процесс также необратим и протекает с участием одного электрона. Предельный ток U(VI) носит диффузионно-кинетический характер в обоих случаях, но с большим кинетическим вкладом в случае диметилформамидных сред. В отличие от ацетатных диметилформамид- и диетилсульфоксидсодержащих фоновых электролитов в янтарнокислых растворах тетрабората натрия в присутствии ДМФ и ДМС на электроде разряжаются комплексные сольваты состава $\text{U(VI)} : \text{ДМФ}$ и $\text{U(VI)} : \text{ДМС} = 1 : 1$ в соответствии со следующим схемами электрохимических реакций:

В буферных средах на основе аминоксуснокислых хлористоводородных растворов на электроде также разряжаются электрохимически активные частицы, содержащие в составе координационной сферы также по одной молекуле ДМФ (ДМС):

Введение ДМФ в сернокислые растворы урана(VI) приводит к исчезновению его катодной волны, а в присутствии ДМС фиксируется слабовыраженный катодный максимум в области потенциалов от -0,08 до -0,12 В (нас.к.э.). Введение пиридина в сернокислые растворы (0,1 М H_2SO_4) обеспечивает формирование на вольтамперограмме хорошо выраженного катодного пика тока U(VI) в области потенциалов от -0,2 до -0,3 В. Потенциал восстановления урана(VI) при изменении содержания пиридина в растворе от 0,1 до 2,0 М смещается в область более отрицательных значений на 100–120 мВ, предельный ток

возрастает в 1,5 – 2 раза, имеет диффузионно-кинетическую природу, а электродный процесс протекает необратимо с участием 1 электрона. Зависимости рассчитанных значений равновесных потенциалов и логарифмов токов обмена урана(VI) от логарифмов концентраций пиридина и сульфата свидетельствуют о том, что в объеме раствора преобладают комплексные частицы состава $U(VI):C_5H_5N:SO_4^{2-} = 1:1:2$, а на электроде разряжаются свободные ионы уранила в соответствии с уравнением диссоциации, предшествующей собственно электродному процессу:

Торий(IV) в водных средах восстанавливается на электроде при потенциалах более отрицательных, чем потенциал выделения водорода, в связи с чем изучение вольтамперометрического поведения тория(IV) в водных растворах не имеет практического значения. В ацетонитриле при электровосстановлении тория(IV) на РКЭ наблюдается одна волна [14], высота которой прямо пропорциональна его содержанию в растворе, однако электродная реакция заключается в восстановлении ионов водорода, которые образуются в результате сольволиза, а не восстановления ионов Th(IV). В диметилсульфоксиде была получена одна необратимая диффузионная волна, высота которой пропорциональна концентрации тория(IV) в области его содержаний 1 – 5 ммоль/л. Показано, что в данном случае волна соответствует электровосстановлению тория(IV). Применение концентрированных минерально-органических фоновых электролитов с высокой сольватирующей способностью в качестве фоновых сред для вольтамперометрического определения Th(IV) в литературе не обсуждалось. В результате проведенных исследований установлено, что введение ДМС в 0,2 М раствор хлорида лития (pH 3,5) в присутствии 0,5 М сульфата натрия обеспечивает формирование электроаналитического сигнала тория(IV) при содержании ДМС не менее 6 М в области потенциалов от -1,4 до -1,5 В (дон. Нг). Увеличение концентрации ДМС в растворе вызывает смещение потенциала восстановления тория(IV) в область менее отрицательных значений. Электродный процесс протекает квазиобратимо при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. С учетом зависимостей равновесного потенциала и логарифма тока обмена тория от логарифмов концентраций ДМС и сульфата уравнение предшествующей диссоциации смешанных сульфатно-диметилсульфоксидных комплексов тория(IV), образующихся в данных условиях, можно записать в следующем виде:

Видно, что электрохимически активная частица тория(IV) отличается по составу координационной сферы от преобладающих в растворе комплексов на одну молекулу ДМС и одну сульфатную группу.

Прямо пропорциональная зависимость между значением предельного катодного тока тория(IV) и его содержанием в сульфатно-диметилсульфоксидном растворе хлорида лития соблюдается в пределах концентраций Th(IV) от $8,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при этом на вольтамперометрическое поведение тория(IV) на оказывает влияние уран(VI), что создает условия для возможности прямого определения тория в присутствии урана(VI).

ВЫВОДЫ

Изучено электрохимическое поведение ионов *f*-металлов в сильно сольватирующих минерально-органических растворителях, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин. Показано, что в данных средах для изученных *f*-элементов характерно протекание необратимых, либо квазиобратимых электродных реакций, сопровождаемое, как правило, сдвигом потенциалов катодных максимумов в сторону более отрицательных значений, при этом предельные токи в электролитах, содержащих более 30 об.% органического растворителя имеют диффузионно-кинетический характер, либо осложнены вкладом адсорбции, а их величина меняется по-разному в зависимости от содержания органического компонента фонового электролита. Приведена характеристика вольтамперометрического поведения ионов Ce(III), Pr(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III),

U(VI) и Th(IV) в смешанных водно-органических средах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, изучены особенности их вольтамперометрического поведения в диметилформаид-, диметилсульфоксид- и пиридин-содержащих электролитах, найден состав электрохимически активных частиц ионов *f*-металлов, дана оценка устойчивости образующихся в данных условиях комплексов, что имеет важное значение для разработки новых методов контроля содержания *f*-элементов в природных и технических объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chitale V. K., Pitre K. S. Study of electroreduction and kinetics of electrode reaction of praseodymium(III) in potassium chloride at a dropping mercury cathode // *Journal of the Indian Chemical Society*, 1983, vol. 60, no. 4, pp. 353-355.
2. Khan F., Pitre K. S., Chitale V. K., Mahajani A. V. Polarographic determination of stability constants and thermodynamic parameters of the complexes of praseodymium(III) with hydroxylamine, hydrazine and phenylhydrazine // *Journal of the Indian Chemical Society*, 1984, vol. 61, no. 2, pp. 165-166.
3. Захаров М. С., Захарова Н. Г., Жихарев Ю. Н. Вольтамперометрическое поведение гольмия и диспрозия в растворах галогенидов щелочных металлов // *Журнал аналитической химии*. 1994. Т. 49, № 3. С. 282-286.
4. Захаров М. С., Захарова Н. Г., Жихарев Ю. Н. Вольтамперометрическое поведение неодима в растворах галогенидов щелочных металлов // *Журнал аналитической химии*. 1994. Т. 49, № 3. С. 277-281.
5. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
6. Фиалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985. 240 с.
7. Трубаев А. В., Шумилова М. А., Трубаева Л. В. Вольтамперометрическое поведение ионов РЗЭ цериевой подгруппы в минерально-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 6, № 5. С. 507-511.
8. Шумилова М. А., Трубаев А. В. Вольтамперометрия ионов *f*-элементов иттриевой подгруппы в галогенидных и смешанных минерально-органических фоновых электролитах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2008. Т. 10, № 4. С. 495-504.
9. Yantasee W., Lin L., Fryxell G. E. Carbon paste electrode modified with carbamylphosphoric acid functionalized mesoporous silica: a new mercury-free sensor for uranium detection // *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, no. 10, pp. 870-873.
10. Lin L., Thongngamdee S., Wang J., Lin Y., Sadik O. A., Ly S.-Y. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode // *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 535, no. 1-2, pp. 9-13.
11. Zanello P., Cinquantini A., Mazzocchin G. A. Electrochemical behavior of uranyl(VI) in different non-aqueous solvents // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, vol. 131, pp. 215-227.
12. Трубаев А. В., Суханов Е. А. Вольтамперометрическое поведение ионов уранила в кислых водно-органических растворах // *Аналитика и контроль*. 2007. Т. 11, № 4. С. 242-249.
13. Курбатов Д. И., Трубаев А. В. Изучение комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) в кислых водно-органических растворителях // *Журнал неорганической химии*. 1982. Т. 27, № 9. С. 2255-2260.
14. Манн Ч. К., Барнес К. К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. 480 с.

ELECTROCHEMICAL ACTIVE FORMS OF METALS IONS IN AQUEOUS-ORGANIC MEDIA WITH HIGH SOLVATING ABILITY. PART III. *F*-METALS

¹Trubachev A. V., ¹Shumilova M. A., ²Trubacheva L. V.

¹ Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

² Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The electrochemical behavior of *f*-metal ions in highly solvent mineral organic solvents containing dimethylformamide and dimethylsulfoxide was studied. It is shown that in these media, the process of electroreduction of depolarizers is characterized by irreversible electrode reactions and, as a rule, by a shift of cathode maximum potentials towards more negative values, with limiting currents in electrolytes containing more than 30 vol.% organic solvent of diffusive-kinetic character or with adsorption contribution, and their value varies differently depending on the content of the organic component of the background electrolyte. The formation of electroanalytical signals of *f*-metals ions in mineral-organic electrolytes depends on the physical and chemical properties of these media, their chemical composition, the ratio of organic and inorganic components, while one of the determining factors is the formation in solution of complex solvates of analytes, electrochemically active forms of which have different composition and different concentration areas of existence. The finding of such areas, determination of the composition and provision of conditions for the formation of the corresponding complex particles is the basis of elaboration of a new perspective voltammetric method for the *f*-elements determination in natural and technical objects. A comparative characteristic of the electrochemical behavior of Ce(III), Pr(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), U(VI), Th(IV) in mixed aqueous organic media containing organic solvents with high solvation ability is presented, the features of the voltammetric behavior of these ions in dimethylformamide and dimethylsulfoxide electrolytes have been studied, the electrochemical stages responsible for the formation of analytical signals of *f*-elements in concentrated mineral-organic solutions, as well as the equilibrium of the reactions of formation and dissociation of mixed-ligand metal complexes formed under these conditions are described. The composition of the electrochemically active forms ions of *f*-elements has been found, the stability of complex particles formed in the solution is estimated.

KEYWORDS: voltammetry, *f*-metals, mineral organic electrolytes, mixed-ligand complexes.

REFERENCES

1. Chitale V. K., Pitre K. S. Study of electroreduction and kinetics of electrode reaction of praseodymium(III) in potassium chloride at a dropping mercury cathode. *Journal of the Indian Chemical Society*, 1983, vol. 60, no. 4, pp. 353-355.
2. Khan F., Pitre K. S., Chitale V. K., Mahajani A. V. Polarographic determination of stability constants and thermodynamic parameters of the complexes of praseodymium(III) with hydroxylamine, hydrazine and phenylhydrazine. *Journal of the Indian Chemical Society*, 1984, vol. 61, no. 2, pp. 165-166.
3. Zaharov M. C., Zaharova N. G., Zhiharev Yu. N. Voltamperometric behavior of holmium and dysprosium in solutions of alkali metal halides. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1994, vol. 49, no. 3, pp. 282-286.
4. Zaharov M. C., Zaharova N. G., Zhiharev Yu. N. Voltamperometric behavior of neodymium in solutions of alkali metal halides. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1994, vol. 49, no. 3, pp. 277-281.
5. Rijabchikov D. I., Rijabuhin V. A. *Analiticheskaya himiya redkozemelnykh elementov i ittriya* [Analytical chemistry of rare-earth elements and yttrium]. Moscow: Nauka Publ., 1996. 380 p.
6. Fialkov Yu. Ya., Gristhenko V. F. *Elektrovydelenie metallov iz nevodnykh rastvorov* [Electrical separation of metals from non-aqueous solutions]. Kiev: Naukova Dymka Publ., 1985. 240 p.
7. Trubachev A. V., Shumilova M. A., Trubacheva L. V. Voltamperometric behavior of RZE cerium subgroup in mineral-organic solvents with high solvating ability. *Analitika i kontrol* [Analytics and Control], 2001, vol. 6, no. 5, pp. 507-511.
8. Shumilova M. A., Trubachev A. V. Voltamperometry of ions of yttrium subgroup *f*-elements in halide and mixed mineral-organic background electrolytes. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 4, pp. 495-504.
9. Yantasee W., Lin L., Fryxell G. E. Carbon paste electrode modified with carbamylphosphoric acid functionalized mesoporous silica: a new mercury-free sensor for uranium detection. *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, no. 10, pp. 870-873. <https://doi.org/10.1002/elan.200302868>
10. Lin L., Thongngamdee S., Wang J., Lin Y., Sadik O. A., Ly S.-Y. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 535, no. 1-2, pp. 9-13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.003>
11. Zanello P., Cinquanti A., Mazzocchin G. A. Electrochemical behavior of uranyl(VI) in different non-aqueous solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, vol. 131, pp. 215-227. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)87072-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)87072-1)
12. Trubachev A. V., Sukhanov E. A. Voltamperometric behavior of uranium (VI) ions in acid aqua-organic mediums. *Analitika i kontrol*, [Analytics and Control], 2007, vol. 11, no. 4, pp. 242-249.
13. Kurbatov D. I., Trubachev A. V. Izuchenie kompleksov molibdena(VI) i vol'frama(VI) v kislykh vodno-organicheskikh rastvoritelyakh [Study of the complexes of molybdenum(VI) and tungsten(VI) in acidic aqueous-organic solvents]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1982, vol. 27, no. 9, pp. 2255-2260.
14. Mann Ch. K., Barnes K. K. *Elektrokhimicheskie reaktsii v nevodnykh sistemakh* [Electrochemical reactions in non-aqueous systems]. Moscow: Himiya Publ., 1974. 480 p.

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, главный специалист УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)508-200, e-mail: trub_av@mail.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)218-955, e-mail: mashumilova@mail.ru

Трубачева Лариса Викторовна, кандидат химических наук, зав. кафедрой фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. 8(3412)916-447, e-mail: trub12@mail.ru