36. Аубакиров Е.А. Ожижение угля и получение моторных топлив, технических продуктов из угольных дистиллятов с применением каталитических гидрогенизационных процессов: дисс. д-ра хим. наук. Алматы, 2007. - 257 с.

КӨМІРДЕН СҰЙЫҚ ӨНІМДЕРДІ ӨНДІРУДІҢ ЗАМАНАУИ БАҒЫТТАРЫ

Ж. Қайырбеков

Берілген жұмыста көмірді гидрогендеу технологиясын жетілдірудің, сонымен қатар ғылыми-зерттеу және өндірістік –тәжірибе жұмыстарының қазіргі заманғы жағдайларына шолу жасалған. Көмірді гидрлеу кезіндегі оған алдын-ала озонолиз, химиялық, механикалық және радиациялық әсерлерінің жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ҒЗИ-да алынған ғылыми-зерттеу жұмыстарының негізгі нәтижелері талқыланған. Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ҒЗИ-да жасалынған көмірді гидрогендеу процессін анағұрлым белгілі шетелдің көмірді сұйылту процесімен салыстырмалы мәліметтері келтірілген. Көмірді гидрлеу арқылы мотор отындарын қазақстандық технология арқылы алу АҚШ, Германия, Жапония, Ұлыбритания және Ресей мемлекеттерінде жасалған процестермен салыстырғанда бірқатар артықшылыққа ие екендігі көрсетілген.

THE MODERN ASPECTS OF PRODUCTION OF LIQUID PRODUCTS FROM COAL

Z. Kairbekov

The paper represents a review about research and pilot projects on technology of perfection of hydrogenation coals. The main results of research were received in SSE of research institute of new technologies and materials (RI NT and M) at al-Farabi KazNU on influence preliminary ozonolysis, chemical, mechanical and radiating impact on behavior of coal at its hydrogenation. Data on the most approved foreign processes of a catalytic liqefaction of coal in comparison with process of a hydrogenation of the coal, developed in SRI NT and M are represented. It is shown that the Kazakhstan's technology of receiving motor fuels by hydrogenation of coals has a number of advantages in comparison with the processes developed in the USA, Germany, Japan, Great Britain and Russia.

УДК 543.5

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Н. Матакова, К.Ж. Сагадиева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Дана динамика и основные результаты многолетних исследований поведения редкоземельных элементов в электродных процессах на жидких, твердых и твердожидких электродах в водных и минерально-органических растворах.

Для Казахстана одним из приоритетных направлений развития народного хозяйства в 21 веке является развитие редкометальной и редкоземельной отрасли цветной металлургии. Что касается редкоземельных металлов, республика обладает значительными сырьевыми запасами для их производства. Кундыбайское месторождение в Костанайской области представлено минералами черчит, бастнезит, рабдофанит, источником редкоземельных металлов являются некоторые сорта каменных углей (месторождение «Қаражыра» в Восточно-казахстанской области), природные шунгиты, фосфаты, фториды и др. Между тем, в Казахстане совершенно не развито производство чистых редкоземельных металлов и отраслей их использующих, что оборачивается потерей миллиардных долларовых поступлений в бюджет государства и отставанием республики от индустриально развитых стран мира.

Сегодня во всем мире растут масштабы производства и потребления редких и редкоземельных металлов, даже Япония, практически не имеющая сырьевых источников, является одним из основных их производителей и потребителей.

Мировой интерес к редкоземельным металлам вызван разнообразием их полезных свойств, необходимых для перспективного развития высокотехнологических современных производств электронной, радиотехнической промышленности, приборостроения, полупроводниковых материалов, используемых в ядерной энергетике, космической, авиационной и лазерной технике, обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства. Производство высокочистых редкоземельных металлов для перечисленных отраслей промышленности требует от химиков-аналитиков создание сверхточных методов физико-химического анализа, позволяющих определять весьма низкие примеси, например, вплоть до одной десятимиллионной процента никеля и меди в германии, используемом в производстве диодов, триодов.

Научная прозорливость и перспективное мышление академика М.Т. Козловского еще более 40 лет тому назад сыграли определяющую роль в экспериментальной постановке систематических исследований по разработке технологии и аналитических методов контроля редкоземельных металлов на кафедрах аналитической химии и электрохимии и редких элементов. Оптимальным методом исследования редкоземельных металлов были выбраны электрохимические методы, выгодно отличающиеся от других аналитических методов возможностью управления скоростью и направлением изучаемого процесса, сниженной опасностью загрязнения анализируемого раствора, высокой степенью концентрирования следовых содержаний исследуемого металла и качества получаемой аналитической информации, возможностью полной автоматизации определения, настоятельно необходимой для непрерывного контроля производственных и природных процессов. Эти методы обладают ценными достоинствами экспрессности и простоты исполнения анализа, сопоставительно малой трудоемкостью и достаточной доступностью стоимости и приобретения измерительной аппаратуры.

В 60-70 годы академиком Козловским М.Т. вместе с коллективами кафедры аналитической химии и лабораторией амальгамной химии Института химических наук АН КазССР были начаты широким фронтом исследования амальгам металлов с целью разработки амальгамных технологических способов получения и контроля особо чистых металлов. В их число входили цветные, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы. Разработка процесса производственного амальгамного рафинирования металлов требовала подробных сведений об электрохимических характеристиках амальгам металлов.

Основным методом исследования была выбрана амальгамная полярография в различных вариантах, как быстрый метод анализа амальгам.

Первостепенным практическим вопросом в исследовании амальгам для целей реализации амальгамной гидрометаллургии было определение растворимости металла в ртути на том основании, что измеряемый предельный диффузионный ток обусловлен растворенной частью металла, твердая фаза амальгамы электрохимически неактивна – не сказывается ни на величине предельного тока, ни на потенциале амальгамы.

Из теоретических вопросов амальгамные исследования позволяют определить коэффициенты диффузии металлов в ртути, установить равновесные потенциалы и потенциалы окисления амальгамы, состояние металлов в ртути (образование интерметаллических соединений, сольватов и др.), природу потенциалообразования, обратимость электродных процессов.

Сложность исследовательской работы с амальгамами редкоземельных металлов оказалась связанной с их высокой электрихимической активностью, чрезвычайной близостью электрохимических свойств и конкурирующим выделением водорода. Редкоземельные металлы относятся к числу труднорастворимых в ртути металлов.

Возможность точного определения растворимости редкоземельных металлов в ртути методом кулонометрии при постоянном потенциале была впервые установлена Сагадиевой К.Ж. с сотрудниками [1,2]. Более ранние работы ряда авторов научной школы академика Козловского М.Т. [3-6] были экспериментально скорректированы исключением фактора

образования пересыщенных амальгам, возможности растворения активной твердой фазы в ряде случаев, либо плохой смачиваемости ее ртутью [7,8].

Итоговые данные определения растворимости редкоземельных металлов представлены в работе [9]: для лантана – $1{,}2 \cdot 10^{-2}$, церия – $5{,}7 \cdot 10^{-3}$, празеодима – $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В случае самария, европия и иттербия их растворимость в ртути намного выше и составляет для самария 0,1 моль/л, для европия – 1,1 моль/л, для иттербия – 0,9 моль/л.

Процессы участия редкоземельных металлов в различных электродных процессах часто зависят от характера диффузии металла в ртути, определяемого структурно чувствительным коэффициентом диффузии. Путем соответствующей обработки потенциостатических кривых окисления амальгам редкоземельных металлов и последующего расчета были установлены коэффициенты диффузии ряда редкоземельных металлов в области температур $298 \div 343$ К (таблица 1) [7,8].

Таблица 1 - Зависимость коэффициентов диффузии редкоземельных металлов в ртути от температуры

РЗМ	$Д \cdot 10^{-5}$, см^2/сек			
	298 К	313 К	328 К	343 К
лантан	$0{,}46 \pm 0{,}03$	$0{,}60 \pm 0{,}04$	$0{,}82 \pm 0{,}04$	$1{,}03 \pm 0{,}06$
церий	$0{,}63 \pm 0{,}07$	$0{,}76 \pm 0{,}05$	$0{,}85 \pm 0{,}05$	$1{,}00 \pm 0{,}04$
празеодим	$0{,}57 \pm 0{,}02$	$0{,}74 \pm 0{,}02$	$0{,}89 \pm 0{,}03$	$1{,}11 \pm 0{,}07$
неодим	$0{,}60 \pm 0{,}12$	$0{,}73 \pm 0{,}06$	$0{,}86 \pm 0{,}08$	$1{,}02 \pm 0{,}10$

Сопоставление данных обнаружило значительные расхождения экспериментально определенных значений коэффициентов диффузии редкоземельных элементов в ртути с теоретическими рассчитанными их значениями. Было сделано предположение относительно диффузии крупных частиц редкоземельных элементов в ртути [10].

Обработкой экспериментальных данных путем расчета радиусов сольватированных ионов и степени ионности связи Me-Hg Коршуновым В.Н. [11,12] был доказан факт сольватирования атомов редкоземельных элементов ртутью, что в значительной степени тормозило доставку редкоземельных элементов из амальгамы к границе амальгама-раствор.

Высокая электрохимическая активность редкоземельных элементов приводит к осложнению процесса катодного выделения металла на ртути. Процесс разряда редкоземельных элементов на ртути осложняется выделением водорода на поверхности амальгамного электрода, что значительно затрудняет аналитическое применение ртутного электрода в определении редкоземельных элементов. Конкурентное активное выделение водорода на поверхности амальгамы вызывает пассивацию поверхности электрода в водном растворе и установление стационарного потенциала. Пассивация поверхности амальгамного электрода сопровождается смещением измеряемого потенциала в отрицательную сторону с ростом pH и температуры, потенциал не реагирует на присутствие в растворе комплексообразователя и поверхностно-активных веществ. Процесс окисления редкоземельных металлов из амальгамы, как следствие пассивации поверхности амальгамы, протекает с большим перенапряжением, потенциал полуволны смещен в положительную сторону по сравнению со стационарным потенциалом амальгамы, обращает внимание ввысоке значение энергии активации и зависимость ее от потенциала окисления и, наконец, процесс окисления редкоземельных металлов из амальгамы носит диффузионный характер.

С целью выяснения условий образования пассивационных пленок проведены потенциометрические исследования амальгам редкоземельных металлов в неводной среде (безводный ВКК-высших карбоновых кислот фракции C_{17}-C_{20}).

Полученные потенциометрические данные говорят о том, что образование пассивационных пленок на поверхности склонных к гидролизу РЗМ (3+) происходит в присутствии воды, а в ее отсутствии потенциалы измеряются близкими к равновесным значениям [9].

С целью выяснения природы стационарных потенциалов этих амальгам изучено влияние различных параметров на их величины. Величины потенциалов зависят от pH раствора, причем угол наклона линейной зависимости (pH-$E_{Ln(Hg)}$) составляет $\approx$60 мВ, т.е. амальгамы этих металлов веду себя подобно водородному электроду. Повышение температуры от 298 К до 343 К смещает стационарные потенциалы как гетерогенных, так и гомогенных амальгам в отрицательную область. Кроме того, установлено, что при постоянных pH раствора на величину потенциала амальгам почти не влияют наличие в растворе комплексообразователя (ЭДТА), поверхностно-активного аниона (иодид-иона), окислителя (HNO_3) концентрация одноименных ионов металла в растворе.

Результаты потенциометрических измерений свидетельствуют о том, что установление стационарного потенциала на амальгамах указанных редкоземельных металлов связано с состоянием их поверхностности. Первоначально формирующийся на ней адсорбционный слой из оксо-гидроксосоединений РЗМ (3+) вследствие гидролиза пассивирует поверхность и одновременно катализирует выделение на ней водорода с последующей его адсорбцией на поверхности электрода. Электрод функционирует в дальнейшем, как водородный [13,14].

Исследования по разработке экспрессных и высокочувствительных методик анализа редкоземельных металлов проводились в концентрационной области их следовых содержаний (10^{-3}-10^{-7} м) с учетом полученных экспериментальных данных предыдущих исследований амальгам редкоземельных металлов в концентрационной области более 10^{-4} м. Переход исследований к электрохимическому поведению следовых содержаний редкоземельных металлов был вызван учетом рассеянности этих металлов в природных объектах и их сопутствия цветным металлам в полиметаллических рудах, минералах и породах. С другой стороны, редкоземельные металлы используются в продукции различных производств в основном в качестве малых модифицирующих и легирующих добавок. Между тем, отсутствуют методики раздельного аналитического контроля редкоземельного металла в присутствии других. Предлагаются аналитические методики определения суммы редкоземельных элементов современными физическими методами с дорогой малодоступной аппаратурой, сложной в использовании.

Учитывая явление пассивации амальгамного электрода в водных растворах дальнейшие исследования проводили на твердых, твердожидких электродах различной природы - твердопастовый графитовый, стеклоуглеродный, композиционный в отсутствии и присутствии жидкого модификатора (ртути) [34] в водных, водно-органических и органических средах [15-34].

В качестве объектов исследования были выбраны европий, иттербий и церий, поскольку было экспериментально доказано, что в отличие от трехзарядных редкоземельных металлов амальгамы самария, европия и иттербия в водной и неводной средах ведут себя как близкие к обратимым системам. Во-вторых, окисление этих металлов в определенных жестких условиях из их амальгам идет до двухзарядного состояния. Состояние указанной «аномальной» зарядности ионов этих металлов, как отличительное свойство, предполагалось использовать для разделения редкоземельных металлов при разработке аналитических методик. Кроме того, редокс-потенциал систем Eu^{3+}/Eu^{2+} и Ib^{3+}/Ib^{2+} менее отрицательны по сравнению с другими редкоземельными металлами, а их растворимость в ртути значительно выше. Выбор европия, иттербия и церия для исследования был сделан с точки зрения представительства иттриевой и цериевой подгруппы редкоземельных элементов.

Природа фонов и их кислотность подбирались с целью значительного снижения водородного выделения для получения максимального анодного тока и исключения глубокого гидролиза солей редкоземельных металлов. Впервые электрохимические исследования проводились методом анодной инверсионной вольтамперометрии, что представлялось особенно важным в разработке аналитических методик определения низких содержаний редкоземельных металлов в условиях возможного выделения водорода на электроде. Инверсионная вольтамперометрия – широко распространенный метод определения микроэлементов в самых различных объектах: природных и сточных водах,

веществах особой чистоты, металлах и сплавах, биологических объектах и т.д. Метод определяет микроэлементы на уровне 10^{-7}-10^{-5}%, отличается высокой точностью, избирательностью и экспрессностью определения, сравнительной простотой аппаратурного оформления и расшифровки регистрируемых кривых [34].

Инверсионно-вольтамперометрическое исследование разряда-ионизации европия на твердом электроде проводили в интервале содержаний ионов Eu(III) в растворе ($10^{-7} \div 10^{-3}$) М. Определение европия было основано на том, что при катодной поляризации электрода в растворе трехвалентный европий восстанавливается до Eu(II) и накапливается на поверхности электрода в виде гидроксокомплексов, которые затем подвергаются электрорастворению при линейной развертке потенциала.

В первую очередь были подобраны электролиты, оптимальный pH и концентрации их составляющих компонентов, при которых не происходит осаждения гидроксида Eu(III) и наблюдается максимальный аналитический сигнал. Было установлено, что величина анодного тока европия является максимальной в следующих фоновых электролитах: (0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6) и (0,04 М HCl+0,20 М NaAc, pH=5,2) [15-19, 21,22,32].

На вольтамперограммах европия на обеих фонах регистрируются четкие анодные пики с потенциалом максимума в интервале (-1,07÷0,93) В в зависимости от условий накопления. Для выбора оптимальных условий разряд-ионизации Eu(III) на твердом композиционном электроде было изучено влияние на величину анодного тока европия скорости развертки, потенциала и времени электроконцентрирования на твердом электроде.

В качестве оптимальной была выбрана та скорость, при которой наблюдались наиболее четкие рельефные вольтамперограммы. Поэтому все дальнейшие исследования на твердом композиционном электроде для обеих фоновых электролитов проводились при скорости развертки потенциала равной 200 мВ/с.

Максимальное накопление европия из растворов с концентрацией ($10^{-6} \div 10^{-3}$) М на фонах хлоридно-ацетатного буферов протекает при -1,30 В и -1,27 В, соответственно. График зависимости максимального анодного тока европия от потенциала накопления проходит через максимум. Со сдвигом потенциала накопления в отрицательную сторону анодный ток европия падает из-за конкурирующего выделения водорода на электроде. Со смещением потенциала в область положительных значений анодный ток европия сначала растет, а затем падает из-за накопления кислорода вследствие разложения воды.

Сняты анодные вольтамперные кривые европия на композиционном электроде в зависимости от времени предварительного накопления его в пределах 5-60 мин. С увеличением времени накопления анодный ток европия растет, а затем уменьшается или остается постоянным по мере насыщения поверхности индикаторного электрода осадком металла. Оптимальное время накопления европия на фоне хлоридно-ацетатного буфера для концентрации его ионов в растворе 10^{-6} М, 10^{-5} М, 10^{-4} М, 10^{-3} М составляет 25 мин., 60 мин., 50 мин. и 15 минут, соответственно. На кривых зависимости $\lg C_{Eu(III)}$ от оптимальных значений времени накопления с увеличением концентрации ионов европия в растворе значение оптимального времени накопления вначале растет, затем падает. В области концентрации 10^{-5} М наблюдается излом, который указывает на разный механизм осаждения металла на электроде в виде нерастворимого осадка. До излома происходит заполнение монослоя, а после – полислоя поверхности электрода осадком.

Проведенное исследование электрохимического поведения ионов европия на фоне хлоридно-ацетатного буфера методом циклической вольтамперометрии показало отсутствие явных адсорбционных затруднений катодного восстановления ионов Eu(III) при низких его концентрациях в растворе ($\geq 10^{-3}$ М). Образование гидроксокомплексов европия можно рассматривать как результат взаимодействия акваионов европия с водой по следующей схеме:

$$Eu(H_2O)_6^{3+} + nH_2O \rightarrow [Eu(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{3+} + nH_3O^+$$

Далее при катодном процессе происходит восстановление европия (III) до европия (II).

Как показали исследования, во-первых, на циклической вольтамперограмме при наложении развертки потенциала в прямом и обратном направлениях наблюдается равенство катодных и анодных пиков европия. Во-вторых, потенциал восстановления европия не зависит от концентрации и от скорости развертки потенциала. Все эти факторы указывают на обратимость катодного восстановления европия (III). Процесс лимитируется диффузией ионов металла к поверхности электрода. Рассчитанные из анодных вольтамперограмм условные константы скорости реакции окисления Eu(II) до Eu(III) указывают на обратимость также и анодного процесса [18,23].

Из хлоридно-ацетатного буфера аналитический сигнал иттербия не был получен. Поэтому, для стабилизации неустойчивых двухзарядных ионов иттербия к хлоридно-ацетатному фону был добавлен насыщенный раствор сульфата натрия в соотношении (1:1). В этом случае при катодной поляризации электрода в таком растворе ионы Yb(III) после восстановления накапливаются на поверхности электрода в виде малорастворимого сульфата Yb(II), который затем подвергается электрорастворению при линейной развертке потенциала При этом на вольтамперограмме наблюдаются четкие анодные пики с потенциалом максимума в интервале (-1,09 ÷ -0,90) В в зависимости от условий накопления.

Экспериментально установлено, что для электронакопления иттербия на твердом композиционном электроде оптимальными являются следующие фоновые электролиты: 0,2 М NaAc+0,04 М HCl+нас. Na_2SO_4, (1:1); и 0,1 М NaAc +0,2 М HAc, pH=4,6. Максимальное накопление иттербия из растворов с концентрацией ($10^{-6} \div 10^{-3}$) М на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия протекает при -1,35 В; на фоне ацетатного буфера – при -1,28 В. Зависимость анодного тока иттербия от времени электронакопления изучалась в интервале $1 \div 90$ минут.

Оптимальное время электроконцентрирования европия на композиционном электроде составляет от 15 до 60 мин. в зависимости от концентрации металла в растворе [16,17,23,28,29,32].

Проведенные инверсионно-вольтамперометрические исследования разряда-ионизации Eu и Yb, каждого в отдельности, указывают на большую близость потенциалов окисления ионов металлов после их инверсии на твердом электроде, что является одной из главных проблем определения этих металлов при совместном присутствии. Устранения взаимного влияния определяемых элементов можно добиться либо путем варьирования природы электродного материала и фонового электролита, либо остановкой развертки потенциала при достижении максимума тока растворения осадка.

На основании проведенных исследований выбраны условия определения европия и иттербия при их совместном присутствии на твердом композиционном электроде. Из-за эффекта взаимного влияния, определение иттербия в присутствии европия заключается в регистрации суммы их пиков при определенных условиях анализа. Содержание иттербия может быть определено по разности суммарного пика металлов и анодного пика европия. Из проведенных исследований было установлено, что сумму пиков Eu и Yb на твердом композиционном электроде можно определить на фоне ацетатного буфера.

На ртутно-композиционном электроде с увеличением концентрации ионов в растворе выделение европия и иттербия идет энергетически легче, а на твердом композиционном электроде металлы выделяются энергетически одинаково, независимо от концентрации его ионов в растворе. При восстановлении больших количеств ионов металла ртутные капли быстро насыщаются и в дальнейшем возможно энергетически менее затратное выделение европия на поверхности ртутных капель, в связи с чем потенциал накопления европия смещается в область положительных значений. В обоих случаях величина анодного тока повышается от 2 до 7 раз, в зависимости от концентрации ионов металлов в растворе, в связи с увеличением поверхности твердого электрода за счет мелкокапельного ртутного покрытия. Присутствие ртути на электроде ускоряет разряд и ионизацию европия и иттербия по времени. Проведенное исследование иттербия на фоне ацетатного буфера на ртутно-

композиционном электроде показало, что иттербий можно определять при данных условиях и без введения сульфат-ионов.

Инверсионно-вольтамперометрическое исследование разряда-ионизации церия с твердым композиционным электродом на фоне ацетатного, фосфатного и иодатного электролитов было проведено в интервале содержаний $10^{-7} \div 10^{-3}$ М [20,23,26,28].

Выбор фонов определялся следующими соображениями. Анализ литературных данных показывает, что существуют противоречивые мнения относительно кислотности фоновых электролитов, в которых должен протекать разряд-ионизация редкоземельных элементов. Одни авторы считают, что оптимальным интервалом кислотности должен быть интервал значений pH 4,5-5,0. При меньших значениях разряду редкоземельных элементов мешает выделение водорода, при больших значениях протекает гидролиз солей редкоземельных элементов до гидроксида. Другие авторы доказывают, что оптимальное катодное выделение редкоземельных элементов можно проводить в более кислых средах (pH$\geq$ 2). В связи с этим нами были использованы как ацетатные буферные смеси (NaAc+HAc, pH 4,6; NaAc+HCl, pH 5,2), так и более кислые электролиты (0,04 М H_3PO_4 с pH 2,5 и 0,5 М KIO_3 с pH 3,0). Ацетатные буферные смеси содержат гидроксокомплексы редкоземельных элементов, способные адсорбироваться на электроде, что особенно ценно при разработке новых электрохимических методик определения низких содержаний редкоземельных элементов в растворах (менее 10^{-3} М). Реакции осаждения фосфатов и иодатов находят применение для выделения редкоземельных элементов из сложных объектов. Определение церия было основано на том, что при анодной поляризации электрода в растворе трехвалентный церий окислялся до Ce(IV) и в случае ацетатного буфера образовывался на электроде осадок $Ce(OH)_4$; фосфатного электролита - осадок $Ce_3(PO_4)_4$; иодатного – осадок $Ce(IO_3)_4$. В первую очередь нами были подобраны оптимальные концентрации и pH фоновых электролитов, при которых не происходит осаждение гидроксида, фосфата и иодата трехвалентного церия и наблюдаются максимальные катодные токи восстановления Ce(IV) до Ce(III). Меняя концентрацию и pH фосфорной кислоты и иодата калия в пределах $0{,}03 \div 0{,}10$ М и $1{,}5 \div 3{,}0$ М, соответственно, было установлено, что величина катодного тока Ce(IV) является максимальной на фонах 0,04 М H_3PO_4 (pH 2,5) и 0,05 М KIO_3 (pH 3,0).

Из катодно-анодных кривых фоновых электролитов были установлены интервалы поляризации твердого композиционного электрода в пределах $+1{,}4 \div -1{,}3$ В (0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6); $+1{,}3 \div -1{,}3$ В (0,04 М H_3PO_4, pH=2,5); $+1{,}3 \div -1{,}0$ В (0,05 М KIO_3, pH=3,0). Сравнение полученных данных с рабочими областями потенциалов, приведенными в литературе для различных электродов, показывает, что исследуемый твердый композиционный электрод на фоне ацетатного буфера выгодно отличается от платинового и графитового электродов более широким интервалом рабочих потенциалов, особенно в области отрицательных значений, что важно с точки зрения нахождения условий для определения редкоземельных элементов при совместном присутствии.

На вольтамперограммах регистрируются четкие катодные пики церия с потенциалами максимума в интервале $(+0{,}20 \div +0{,}81)$ В в зависимости от условий накопления и природы фонового электролита. Оптимальное значение потенциала накопления церия составляет $(+0{,}95 \div +1{,}05)$ В на ацетатном буферном фоне +1,0 В на фоне фосфорной кислоты и +1,15 В на фоне иодата калия. Оптимальное время накопления церия на поверхности твердого композиционного электрода на фоне ацетатного буфера составляет 5 минут при концентрациях ионов церия (IV) в растворе 10^{-5}-10^{-4} М и 40 мин. - при концентрации порядка 10^{-6} М. На фоне фосфорной кислоты и иодата калия оптимальное время накопления церия на данном электроде составляет 5 мин. при концентрациях Ce (IV) в растворе 10^{-6}-10^{-5} М.

Концентрационная зависимость анодных токов европия была изучена в интервале (10^{-7}-10^{-3} М). Для концентрации Eu(III) в растворе n10^{-6} М на фоне хлоридно-ацетатного буфера как в отсутствии, так и в присутствии ртути наблюдается прямо пропорциональная зависимость во всем изучаемом диапазоне. Сравнение величин угловых коэффициентов концентрационных зависимостей показывает, что чувствительность аналитического сигнала

к содержанию ионов металла в растворе при их разряде-ионизации с поверхности ртутно-композиционного электрода в 2-3 раза выше, чем с поверхности твердого композиционного электрода. Это указывает на перспективность использования ртутно-композиционного электрода для определения низких содержаний данных металлов.

Для концентрации ионов иттербия (III) в растворе порядка $n10^{-6}$ М на хлоридно-ацетатном фоне с добавкой сульфата натрия в присутствии ртути наблюдается прямо пропорциональная зависимость максимального анодного тока от концентрации во всем изучаемом диапазоне. Для концентрации Yb(III) в растворе данного фона порядков $n10^{-4}$ М и $n10^{-3}$ М в отсутствии ртути прямая пропорциональность наблюдается до концентрации $6 \cdot 10^{-4}$ М и $4 \cdot 10^{-3}$ М.

Исследование концентрационных зависимостей на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия показало таким образом, что на твердом композиционном электроде можно определять относительно высокие концентрации ионов иттербия (III). Нижняя граница определяемых содержаний при данных условиях составляет 10^{-4} М. Для изучения же низких концентраций ионов иттербия (III) следует применять твердый композиционный электрод, модифицированный ртутью. Нижний предел определяемых содержаний ионов европия и иттербия при данных условиях составляет 10^{-7} М.

Данные серии опытов по определению воспроизводимости результатов анализа при накоплении европия и иттербия из различных электролитов на твердом композиционном электроде и ртутно-композиционном электроде приведены в таблицах 2 и 3. Как видно из этих данных, модифицирование ТКЭ ртутью на всех изученных фонах приводит к заметному улучшению метрологических характеристик анодных токов европия и иттербия.

Сравнение метрологических параметров анодных токов европия и иттербия показывает, что более воспроизводимые результаты наблюдаются при определении европия. Из-за меньшей устойчивости двухзарядных ионов иттербия и из-за осложнений, возникающих при его определении, метрологические характеристики анодного тока иттербия в 1,2-1,3 раза мене воспроизводимые, чем европия, но вполне удовлетворительные. Рассчитанные из вольтамперограмм условные константы скорости реакции окисления Me(II) до Me(III) также указывают на увеличение скорости данного процесса в присутствии ртутной подложки.

Таблица 2 - Метрологические характеристики анодного тока европия на ТКЭ и РКЭ (n=10, P=0,95)

Электрод	Фоновый электролит	S_r	t_s, %
ТКЭ	0,4 М HCl+0,20 М NaAc, pH=5,2	0,06	4,30
РКЭ	0,4 М HCl+0,20 М NaAc, pH=5,2	0,04	2,49
ТКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,07	4.81
РКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,04	2,69

Таблица 3 - Метрологические характеристики анодного тока иттербия на ТКЭ и РКЭ (n=10, P=0,95)

Электрод	Фоновый электролит	S_r	t_s, %
ТКЭ	0,4 М HCl+0,20 М NaAc+Na_2SO_4	0,07	5,31
РКЭ	0,4 М HCl+0,20 М NaAc+Na_2SO_4	0,04	2,95
ТКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,08	5,83
РКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,05	3,40

На основании проведенных исследований выбраны условия определения европия и иттербия при их совместном присутствии на ртутно-композиционном электроде. Из проведенных исследований было установлено, что сумму пиков европия и иттербия на твердом композиционном электроде можно определить на фоне ацетатного буфера, как в присутствии, так и в отсутствии жидкого модификатора и на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия в присутствии жидкого модификатора. Содержание иттербия может быть определено по разности суммарного пика обеих металлов и анодного пика европия. Определение церия в присутствии европия и иттербия не вызывает затруднений из-за отсутствия аналитического сигнала последних в данной области потенциалов. Разработанные методики были апробированы на модельных растворах, содержащих ионы всех трех редкоземельных элементов. Правильность разработанных методик проверяли методом «введено-найдено» (таблицы 4-6) [25,28,33]. Представленные данные демонстрируют достаточно хорошую точность разработанных методик для анализа низких содержаний церия, европия и иттербия в растворе. Метрологические характеристики определения европия и церия не превышают пределов, найденных при их анализе каждого в отдельности.

Таблица 4 - Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения европия в модельных растворах (n=10, P=0,95; хлоридно-ацетатный фон; $E_н$=-1,3 В; 1-2:РКЭ, τ_H=20 мин; 3-4:ТКЭ, τ_H=20 мин)

Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено Eu, моль/л	Найдено $X \pm t_s$ моль/л	t_s, %
Ce – $2x10^{-6}$; Yb – $2x10^{-6}$	$2x10^{-6}$	$(2,03 \pm 0,05)x10^{-6}$	2,46
Ce – $2x10^{-3}$; Yb – $2x10^{-3}$	$2x10^{-6}$	$(1,96 \pm 0,06)x10^{-6}$	3,06
Ce – $2x10^{-6}$; Yb – $2x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	$(2,01 \pm 0,08)x10^{-3}$	3,98
Ce – $2x10^{-3}$; Yb – $2x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	$(2,06 \pm 0,09)x10^{-3}$	4,37

Таблица 5 - Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения иттербия в модельных растворах (n=10, P=0,95; 1-2:РКЭ, ацетатный фон; $E_н$=-1,15 В; τ_H=3 мин; 3-4:РКЭ, хлоридно-ацетатный буфер+Na_2SO_4, $E_н$=-1,35 В; τ_H=5 мин)

Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено Yb, моль/л	Найдено $X \pm t_s$ моль/л	t_s, %
Ce – $1x10^{-6}$; Eu – $3x10^{-5}$	$3x10^{-5}$	$(2,96 \pm 0,12)x10^{-5}$	4,05
Ce – $1x10^{-3}$; Eu – $6x10^{-3}$	$6x10^{-5}$	$(6,05 \pm 0,23)x10^{-5}$	3,80
Ce – $1x10^{-6}$; Eu – $3x10^{-5}$	$2x10^{-3}$	$(2,02 \pm 0,07)x10^{-3}$	3,47
Ce – $1x10^{-3}$; Eu – $6x10^{-5}$	$2x10^{-3}$	$(2,04 \pm 0,08)x10^{-3}$	3,92

Таблица 6 - Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения церия в модельных растворах (n=10, P=0,95; ТКЭ, фон – 0,04 H_3PO_4; $E_н$=-1,1 В; τ_H=5 мин)

Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено Ce, моль/л	Найдено $X \pm t_s$ моль/л	t_s, %
Eu – $2x10^{-6}$; Yb – $2x10^{-6}$	$5x10^{-6}$	$(5,08 \pm 0,16)x10^{-6}$	3,15
Eu – $2x10^{-3}$; Yb – $2x10^{-3}$	$5x10^{-6}$	$(4,88 \pm 0,17)x10^{-6}$	3,48
Eu – $2x10^{-6}$; Yb – $2x10^{-3}$	$1x10^{-3}$	$(0,98 \pm 0,03)x10^{-3}$	3,06
Eu – $2x10^{-3}$; Yb – $2x10^{-3}$	$1x10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,04)x10^{-3}$	3,64

Литература

1. Сагадиева К.Ж., Зебрева А.И., Жолдыбаева Б. Поведение амальгамы лантана в процессе электролиза при постоянном потенциале // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим.технология. – 1973. – Т. 16. – № 1. – С. 47-50.
2. Джолдасова Р.М., Сагадиева К.Ж., Зебрева А.И. Электрохимическое исследование цериевой амальгамы. Сообщение III // Изв. АН КазССР, сер. химич. – 1976. - № 3. – С. 63-66.

3. Усенова К.А., Кребаева Ш.Д. Растворимость самария, иттербия и европия в ртути // Сб. работ по химии. – Алма-Ата: КазГУ, 1973. – С. 365-375.
4. Усенова К.А., Осипова Г.В., Кребаева Ш.Д., Еникеев Р.Ш. Электрохимическое исследование амальгам редкоземельных металлов. III. Растворимость самария, иттербия и европия в ртути // Радиохимия. – 1974. – Т. 16. – Вып. 5. - С. 104-108.
5. Булина В.А., Гуманиченко Л.В., Зебрева А.И., Еникеев Р.Ш.Растворимость редкоземельных металлов в ртути // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим.технология. – 1977. – Т. 20. – № 7. – С. 959-961.
6. Булина В.А., Гуманиченко Л.В., Зебрева А.И., Еникеев Р.Ш. Электрохимическое исследование амальгам редкоземельных металлов. IV. Растворимость празеодима, неодима и гадолиния в ртути // Радиохимия. – 1977. – Т. 19. – С. 89-93.
7. Сагадиева К.Ж., Бадавамова Г.Л. Применение потенциостатического метода для определения растворимости и коэффициента диффузии некоторых РЗМ в ртути // Тез. докл. VII Всесоюзного совещания по полярографии. – Тбилиси, 1978. – С. 122-123.
8. Сагадиева К.Ж., Бадавамова Г.Л. Определение растворимости и коэффициента диффузии редкоземельных металлов в ртути // Электрохимические методы анализа. – 1981. - Ч. II. – С. 7-9.
9. Бадавамова Г.Л., Электрохимическое поведение амальгам некоторых редкоземельных металлов // Канд. дисс. – Алма-Ата, 1986. – 216 с.
10. Гладышев В.П. Диффузия металлов в ртути и природа амальгам // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. - № 10. – С. 1423-1428.
11. Коршунов В.Н. Электрохимические свойства амальгам редкоземельных элементов // Итоги науки. Электрохимия. – М.: ВИНИТИ, 1981. – Т. 17. – С. 85-89.
12. Коршунов В.Н. Транспортные свойства металлов в ртути и структура жидких амальгам // Электрохимия, 1981. – Т. 17. - № 2. – С. 295-300.
13. Зебрева А.И., Сагадиева К.Ж., Бадавамова Г.Л. Некоторые особенности электрохимического поведения амальгам редкоземельных металлов // Тез. докл. научн. конф. по общей и прикладной химии. – Алма-Ата, 1982. – С. 6-9.
14. Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж., Зебрева А.И. Окисление редкоземельных металлов из ртутного электрода // Первый симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике. – Алма-Ата, 1984. – С. 102-105.
15. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж. Исследование кинетики разряда-ионизации европия на твердом композиционном и ртутно-композиционном электродах // V Междунар. симпоз. по кинетике и аналитической химии. – М., 1995. – С. 40-43.
16. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж. Инверсионная вольтамперометрия иттербия на твердом стеклоуглеродном электроде // V Междунар. симпоз. по кинетике аналитической химии. – М., 1995. – С. 18-20.
17. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л. Адсорбционное инверсионно-вольтамперометрическое определение низких содержаний европия и иттербия на композиционном и ртутно-композиционном электродах // Респ. семинар-совещ. по аналитической химии 10-11 окт. Тез. докл. – Алматы, 1995. – С. 17-20.
18. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Сагадиева К.Ж. Исследование кинетики разряда-ионизации европия на твердом композиционном и ртутно-композиционном электродах // Вестник КазГУ. - Серия неорг. химия – Алматы, 1996. – Вып. 4. – С. 10-16.
19. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т. Влияние фона на инверсионно-вольтамперометрическое поведение РЗЭ (европий, иттербий) // Медж. конф. по аналитической химии. 5-8 сент. 1998. Тез. докл. – Алматы, 1998. – С. 34-37.
20. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Исследование процессов разряда-ионизации церия на «твердо-пастовом» графитовом электроде // Ж.. аналитической химии. – М. – Т. 54. – Вып. 11. - С. 1188-1190.
21. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Инверсионная вольтамперометрия европия на «твердо-пастовом» графитовом электроде // Конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2000. – С. 212-215.
22. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Определение РЗЭ на твердых электродах. Сообщение 1. Европий // Вестник КазГУ. - Серия химич. –2001. – № 2(22). – С. 112-114.
23. Кенжеханова Ж.Т. Инверсионно-вольтамперометрическое определение церия, европия и иттербия на твердых и твердожидких электродах // Автореферат канд.диссер. – Алматы, 2002. – 28 с.
24. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Исследование процессов разряда-ионизации европия в минерально-органических средах // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2002. – № 4(28). – С. 99-102.
25. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. Экспрессный электрохимический контроль европия в оксиде гадолиния // // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2002. – № 4(28). – С. 95-98.
26. Бадавамова Г.Л., Нурдиллаева Р.Н. Исследование процессов разряда-ионизации церия на стеклоуглеродном электроде в минерально-органических средах // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2003. – № 1(29). – С. 16-20.

27. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Электрохимические особенности поведения и анализа низких содержаний редкоземельных элементов на жидких и твердых электродах // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2003. – № 3(31). – С. 223-225.
28. Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., Кенжеханова Ж.Т. Инверсионно-вольтамперометрическое определение церия, европия и иттербия на твердых и твердожидких электродах // Конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2004. – С. 154-157.
29. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Сатыбаева М. Определение иттербия методом дифференциальной импульсной полярографии и ИВ на ртутном электроде // Тез. докл. 60-ой Респуб. научн.-практ. конф. молодых ученых и студентов по прикл. вопросам химии «Молодежь и наука: творчество и инновация». Казахст. хим. дни. – 2006. – С. 41-42.
30. Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Сатыбаева М. Влияние мешающего действия свинца на определение иттербия методом инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. 60-ой Респуб. научн.-практ. конф. молодых ученых и студентов по прикл. вопросам химии «Молодежь и наука: творчество и инновация». Казахст. хим. дни. – 2006. – С. 43-45.
31. Кенжеханова Ж.Т., Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л. Изучение мешающего действия свинца и стронция на контроль микросодержаний иттербия в ходе переработки полиметаллических свинцовых руд // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2007. – № 1(45). – С. 320.
32. Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н. Изучение электрохимических процессов на твердом композиционном электроде с участием некоторых редкоземельных металлов (европий, иттербий) // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2010. – № 4(60). – С. 105.
33. Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н. Ерітіндіде бірге журген европий, иттербий және церийдің іздік мөлшерлерінің электрохимиялық толдануы // Вестник КазНУ. - Серия химич. –2012. – № 1(65). – С. 127-131.
34. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1978. – 240 с.

СИРЕК-ЖЕР МЕТАЛДАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯСЫ

Р.Н. Матакова, К.Ж. Сағадиева

Минералды-органикалық және сулы ерітінділердегі қатты-сұйық, қатты және сұйық электродындағы СЖЭ-ң электродтық процестерінің зерттелуінің көп жылғы негізгі нәтижелері мен динамикасы берілген.

ELECTROCHEMISTRY OF RARE EARTH METALS

R.N.Matakova, K.Zh.Sagadieva

Dynamics and main results of long-term research of REM behavior in electrode processes on liquid, solid and solid-liquid electrodes in water and mineral-organic solutions are given.

УДК 614.7; 543.8

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОСЛЕДСТВИЙ ПРОЛИВОВ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТОКСИЧНОГО 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Б.Н.Кенесов, С.Е.Батырбекова
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы
e-mail: bkenesov@cfhma.kz

В работе дан краткий обзор актуальных направлений изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1- диметилгидразина. Обобщены последние результаты по изучению процессов трансформации 1,1-диметилгидразина, идентификации его основных метаболитов и разработке методик их определения. Дана характеристика современных методик определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды. В работе показано, что за последние годы за счет применения наиболее современных методов физико-химического анализа и пробоподготовки, работы в данном направлении существенно продвинулись вперед и способствовали развитию исследований по смежным направлениям. Описан характер распределения продуктов трансформации в почвах мест падения первых ступеней ракет-носителей и охарактеризованы имеющиеся методы их очистки.