

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ В МЕТОДЕ АПН ДЛЯ
АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ.
ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЭКСТРАГЕНТОВ**

Ю. А. КАРБАИНОВ

(Представлена кафедрой аналитической химии)

Дальнейший прогресс современной науки и техники требует разработки и внедрения новейших методов исследования и анализа материалов. Методы должны быть точными, быстрыми, избирательными и доступными для автоматизации. Этим требованиям удовлетворяют экстракционные методы разделения элементов.

Экстракционные методы особенно удобны химику-аналитику, так как они пригодны как для микро-, так и для макроконцентраций; используемая при этом аппаратура не сложнее делительной воронки, а для проведения самого процесса экстракции требуется лишь несколько минут. Экстракционные приемы удобно сочетать с различными методами определения, в частности, с фотометрическими, спектральными и полярографическими.

Сочетание экстракции с методом амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном электроде является одним из перспективных путей анализа материалов высокой чистоты, если учесть, что метод АПН позволяет определять 10^{-7} и менее процентов примесей. Наиболее важной областью применения экстракции в анализе следов является определение микрокомпонентов, которое без отделения от макрокомпонента — основы обычно вообще невозможно. Например, проведение анализа индия высокой чистоты на содержание меди, свинца, висмута и цинка методом АПН становится практически невозможным без предварительного отделения избытка индия экстракцией.

По литературным данным [1—3], хорошего отделения индия ($\sim 99\%$) от меди, свинца, цинка и висмута можно достигнуть экстрагированием его диизопропиловым или диэтиловым эфиром из 5*N* НВг. Это подтверждено в работе [4] при разработке амальгамно-полярографической методики совместного определения следов меди, свинца, висмута и цинка в индии с отделением избытка индия экстракцией диэтиловым эфиром и с последующим определением указанных выше примесей на фоне 0,5 М этилендиамина + 0,2 М КОН. Максимальная чувствительность методики составляет: по меди — $4 \cdot 10^{-7}\%$; по свинцу — $2 \cdot 10^{-7}\%$; по висмуту — $4 \cdot 10^{-7}\%$; по цинку — $2 \cdot 10^{-7}\%$; при времени электролиза 30 минут. Продолжительность анализа образца индия (при двух параллельных и одной холостой пробах) составляет 5—6 часов. Впоследствии эта методика была усовершенствована [5]. В частности, авторы заменили щелочной раствор этилендиамина (фон для полярографирования), поскольку он оказался непригодным для систематических

анализов: этилендиамин требует длительной очистки электролизом, к тому же он разлагается и в связи с этим создает большие трудности при работе с ним. В качестве фона здесь использовался раствор 0,1 М винной кислоты + 0,25 М уксуснокислый аммоний. Чтобы индий не мешал определению свинца и меди, до достижения пика In производилась остановка потенциометрического барабана для полного растворения индия, после чего снимали зубцы свинца и меди.

Предварительное отделение индия от сопутствующих ему примесей экстракцией диизопропиловым эфиром из 5 М НВг было использовано также Синяковой и др. [6—7] при разработке амальгамно-полярографической методики определения цинка, кадмия, свинца и меди в индии и его солях, с последующим полярографированием на щелочных фонах.

Отделение In от любых количеств различных элементов (цинка, меди, свинца, кадмия и др.), с которыми индий часто встречается в природных объектах и промышленных продуктах, может быть осуществлено также экстракцией 20%-ным раствором ди-(2-этил)-гексилфосфорной кислоты в керосине [8] из серно-, азотно- и хлорнокислых растворов в сравнительно широком интервале кислотности, в то время как перечисленные элементы остаются в водной фазе. Количественного отделения индия можно достичь также экстракцией его из солянокислых растворов (рН 4—5) *n*-бутанолом и раствором ди-*n*-бутилфосфата в CCl_4 [9].

В работе [3] предложен метод концентрирования индия, основанный на соосаждении его с CoS, с последующим отделением индия от SO_4^{2-} экстракцией дитизоном в присутствии сульфосалициловой кислоты (рН 4,8 ÷ 5,2). Метод использован для отделения индия от галлия.

С. И. Синяковой [10] показано, что экстрагирование микрограммовых количеств индия диэтиловым эфиром из 4,5 М растворов НВг не идет количественно, причем наличие кадмия в растворе понижает степень извлечения индия тем более, чем больше содержание кадмия.

В ряде случаев [11—16] наиболее целесообразным является, наоборот, отделение микрокомпонента от основы. Хорошее отделение таллия от индия достигается экстрагированием его диизопропиловым или диэтиловым эфирами из 6 *N* НВг [1—2].

При разработке амальгамно-полярографической методики определения таллия в индии высокой чистоты [12] с успехом был заменен сравнительно дефицитный диизопропиловый эфир наиболее доступным диэтиловым эфиром. При этом таллий экстрагировали в трехвалентном состоянии (окисление Tl (+) → Tl (3+)) производили 3%-ным раствором H_2O_2). Для удаления индия, перешедшего в эфирный слой, производили двукратную реэкстракцию последнего. Определение таллия методом АПН удобнее вести Tl (+). Восстановление его до одновалентного состояния проводили раствором солянокислого гидразина в среде 6 *N* HCl с последующим полярографированием на фоне 0,1 *N* NH_4Cl + 0,05 М комплексом на III. Максимальная чувствительность методики по таллию составляет $2 \cdot 10^{-6}$ % из навески индия 0,2—0,5 г.

Метод амальгамной полярографии с накоплением был использован также при разработке методики определения следов германия в индии высокой чистоты [14] с предварительным отделением германия экстракцией четыреххлористым углеродом из среды 9 *N* H_2SO_4 , с последующей реэкстракцией германия водой. Максимальная чувствительность методики по германию составляет $1 \cdot 10^{-6}$ % при ошибке определения 6 ÷ 10% отн. На возможность количественного отделения германия от основы экстракцией его четыреххлористым углеродом из среды 9 *N* H_2SO_4 указано в работе [17]; четыреххлористым углеродом германий количественно извлекается также из 6—8 *N* HCl [18—20].

Сочетание экстракции с методом амальгамной полярографии с накоплением оказалось успешным при разработке ряда высокочувствительных методик определения ультрамикрконцентраций сурьмы в олове высокой чистоты [13, 15—16], а также галлия в алюминии высокой чистоты [11]. Согласно литературным данным [21—23], сурьма отделяется от ряда элементов (Sn (4+), Cu, Pb и т. д.) в виде Sb(5+) этилацетатом из 6 N раствора HCl, что, в частности, и было использовано в работе [13]. Здесь по окончании экстракции пентавалентную сурьму восстанавливали до трехвалентного состояния (для этих целей применялся гипофосфит натрия). Определение сурьмы проводилось на фоне 0,2 N HCl. Максимальная чувствительность методики при разработанных условиях составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Так же разработаны амальгамно-полярографические методики определения сурьмы в олове высокой чистоты с отделением сурьмы от основы экстракцией диизопропиловым эфиром [15] и алкилфосфорными кислотами [16]. В связи с тем, что сурьма экстрагируется в пентавалентном состоянии, а полярографировать ее удобнее в виде Sb(3+), в этих работах были проведены исследования по выяснению полноты восстановления Sb(+5) в Sb(3+) раствором солянокислого гидразина в 1 N HCl. Показано, что процент восстановления сурьмы в этих условиях близок 99-100%. Для ускорения растворения металлического олова в концентрированной H₂SO₄ авторы [15—16] использовали CoCO₃. Чувствительность методик по сурьме при разработанных условиях составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$, а при использовании пленочного электрода вместо стационарной ртутной капли — $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Васильева и Виноградова [11] применили метод АПН для определения ультрамалых количеств галлия, цинка и кадмия в особочистом алюминии. Для отделения галлия от основы использовалась экстракция его этиловым эфиром из 6 N HCl. На определение галлия в двух навесках с двумя холостыми опытами затрачивается 8 часов. Чувствительность методики (из навески алюминия в 2 г) составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Разработаны также амальгамно-полярографические методики определения таллия в горных породах [10] и меди в люминофоре Л-34 [24] с предварительным отделением таллия и меди экстракцией. Экстракция Tl(3+) проводилась из 3 N HBr изо-пропиловым эфиром (для окисления Tl(3+) → Tl(3+) использовался бром). Определение таллия (Tl(+)) проводили на фоне 0,2 N HCl (для восстановления Tl(3+) → Tl(+)) применялся 1%-ный раствор сернокислого гидразина). Экстракция меди проводилась из солянокислой среды (pH 4,5) раствором ацетилацетона в хлороформе (1:3), с последующим определением меди на фоне 0,2 M раствора тартрата аммония. Чувствительность методики $1 \cdot 10^{-6}\%$, продолжительность (три параллельные и одна холостая пробы) 6—7 часов.

В ряде случаев использование экстракции в методе АПН оказалось эффективным для очистки фоновых растворов [11, 25].

Сочетание экстракции с полярографией имеет следующие достоинства: высокая избирательная способность, возможность работы как с макро-, так и с микроконцентрациями вещества и т. д. Нежелательной операцией при этом комбинированном методе анализа является реэкстракция, так как этот процесс усложняет и удлиняет анализ и, кроме того, приводит к дополнительным потерям вещества и ошибкам анализа. В последнее время начинает развиваться принципиально новое и перспективное направление в использовании экстракционных методов в полярографическом анализе, сущность которого заключается в определении следов примесей непосредственно в экстрагентах. Перспективность этого направления заключается в исключении операции

реэкстракции, что приводит к значительному сокращению общего времени анализа, сокращению расхода реактивов и др. К тому же, исключение таких операций, как реэкстракция, разрушение комплекса и удаление органической фазы, прямо или косвенно связанных с потерями, должно привести, кроме ускорения анализа, и к улучшению его воспроизводимости.

Остановимся на использовании указанного метода в классической полярографии. Установлено [26], что хлороформенный раствор оксихинолината меди в смеси с 0,1 М раствором NaClO_4 в CH_3OH (в соотношении 1:10) дает четкую полярографическую волну с $\varphi_{1/2} = -0,43$ (вольт).

В работе [27] вместо применявшейся обычно реэкстракции и разрушения комплекса предложено в качестве фона использовать гомогенную тройную систему, одним из компонентов которой является органическое вещество — экстракт. Авторы используют экстракцию диэтилдитиокарбонатов (ДДК) Pb , Cu и Ni с помощью хлороформа из цитратного буферного раствора с pH 11, после чего экстракт, содержащий ДДК — комплексы Pb , Cu и Ni , смешивали с метилцеллюлозой и водой в соотношении 25:56:19 и анализировали. Приведены значения $\varphi_{1/2}$ для указанных элементов.

В работе [28] изучено полярографическое поведение ДДК — комплексов Pb , Cu , Ni на фоне, содержащем 5 мл $\text{CHCl}_3 + 1,7$ мл конц. $\text{HCl}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4)$, 11,3 мл метилцеллюлозы и 2 мл H_2O . Показано, что высота волны пропорциональна концентрации ионов металла в растворе в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Приводятся значения $\varphi_{1/2}$ и констант диффузионного тока для Pb , Cu и Ni в указанных условиях. Практическое применение метода для аналитических целей показано на примере определения $5 \cdot 10^{-4} \div 5,10^{-5} \%$ Pb в реактиве LiCl . Более перспективным в отношении чувствительности является сочетание экстракции с амальгамной полярографией с накоплением (АПН) [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, стр. 134, 1960.
2. F. Pohl, W. Bonsel. Z. anal. chem., 161, 108 (1958).
3. С. И. Синякова, Н. А. Руднев, Шень Юй-чи, Р. М. Джумасв. Журнал аналит. химии, 16, 132 (1961).
4. М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Сб. трудов ИРЕА, вып. 5-6, 1963, стр. 88.
5. Н. А. Месяц, Р. С. Тютюнькова, М. С. Захаров, Л. Ф. Заичко. Известия Томск. политехн. ин-та (в печати).
6. С. И. Синякова, А. Г. Дударева, И. В. Маркова, И. Н. Талалеева. Журн. аналит. химии, 18, 377 (1963).
7. С. И. Синякова, А. Г. Дударева, И. В. Маркова, И. Н. Талалеева. Сб. трудов ИРЕА, вып. 5-6, стр. 58, 1963.
8. И. С. Левин, Т. Г. Азаренко. Журн. аналит. химии, 18, 1335 (1963).
9. A. Kiss, Chem. analyt., 70, 197 (1964).
10. С. И. Синякова. Докторская диссертация, ГЕОХИ, АН СССР, М. 1963.
11. Л. Н. Васильева, Е. Н. Виноградова. Журнал аналит. химии, 18, 454 (1963).
12. Н. А. Месяц, Б. Ф. Назаров, М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Журн. аналит. химии, 19, 959 (1964).
13. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Сб. трудов ИРЕА, вып. 5-6, стр. 79, 1963.
14. О. С. Степанова, М. С. Захаров, Л. Ф. Трушина. Завод. лабор., 10, 1180 (1964).
15. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров, Л. Г. Щипкова. Известия Томск. политехн. ин-та, (в печати).
16. И. С. Левин, Л. Н. Лищенко, Л. Ф. Заичко. Известия СО АН СССР (в печати).
17. Н. В. Сташкова, А. И. Зелянская. Известия СО АН СССР, 1, 59 (1959).
18. D. Jlicsa, Rev. chim., 13, 377 (1962).
19. M. Basinska, W. Rutkowski, chem. analyt., 8, 353 (1963).

20. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналит. химии, Госхимиздат, стр. 206, 1960.
 21. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналит. химии, Госхимиздат, стр. 247, 1960.
 22. Y. Schweitzer, E. Stroms, *Analyt. chim. acta.* 19, 154 (1958).
 23. E. Khorasani, M. Khundkar, *Analyt. chim. acta.* 21, 24 (1959).
 24. Л. Г. Балецкая, М. С. Захаров, А. А. Лельчук, Л. Н. Дуденко. Известия Томск. политехн. ин-та (в печати).
 25. Г. А. Прохорова, Е. Н. Виноградова, Н. В. Лукашенкова. Сб. трудов ИРЕА, вып. 5-6, стр. 117, 1963.
 26. A. Weglarczyk, *chem. analyt.* 7, 969 (1962).
 27. T. Fujnaga, H. Brodowsky, T. Nagai, K. Jamasita, *Rev. Pologogr.*, 11, 217 (1964).
 28. T. Fujnaga, H. Brodowsky, T. Nagai, K. Jamasita, *J. Chem. Soc. Japap.*, 84, 506 (1963).
 29. Ю. А. Карбаинов. Кандидатская диссертация, Томск, 1966.
-