

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПРИМЕСИ ТАЛЛИЯ В КАДМИИ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ
МЕТОДОМ АПН**

Т. И. СЕМЕНЯК, В. Е. КАТЮХИН, А. А. КАПЛИН

(Представлена научно-техническим семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

За последнее время в литературе появился ряд статей по определению таллия в кадмии и продуктах его производства методами полярографии с накоплением.

В работах [1—3] таллий предварительно отделяли экстракцией от основы, а затем полярографировали на кислом или нейтральном фонах. В работе [4] таллий определяли без отделения основы, предварительно связав кадмий в комплекс с ЭДТА.

При разработке методики определения таллия в кадмии особой чистоты нами опробованы наиболее употребляемые фоны. Наибольшая разность потенциалов между пиками свинца, таллия и кадмия ($\Delta\varphi_{\text{Cd-Tl}}$ равна 0,19 в; $\Delta\varphi_{\text{Pb-Tl}} - 0,27$ в) наблюдается на фоне 1 М раствора КОН.

Кроме того, при такой концентрации щелочи кадмий еще не выпадает в осадок в виде гидроокиси.

На фоне 1 М раствора КОН сняты зависимости тока окисления ионов таллия от потенциала электролиза, от концентрации ионов таллия и от времени электролиза. Из этих зависимостей следует, что оптимальный потенциал накопления для таллия равен $-0,8$ в; при этом кадмий на электроде восстанавливается незначительно, если его в растворе меньше, чем $1 \cdot 10^{-3}$ г. Если же кадмия в растворе будет больше $1 \cdot 10^{-3}$, то его сравнительно много накапливается на электроде, что мешает определению таллия.

На этом фоне также изучалось влияние избыточных количеств свинца и кадмия при определении таллия. Показано, что 30-кратный избыток свинца и десятитысячный избыток кадмия не мешает определению таллия.

В ходе исследований выяснилось, что при содержаниях таллия, меньших, чем $5 \cdot 10^{-8}$ г, пики таллия с последующими электролизами постепенно уменьшаются. Причинами этого явления, на наш взгляд, могут быть:

- 1) взаимодействие таллия с подложкой электрода;
- 2) образование и.м.с. таллия с другими металлами в ртути;
- 3) экранировка поверхности электрода осадком гидрата окиси таллия (Zn^+), который образуется в результате анодного процесса.

Для подтверждения присутствия первой из указанных причин опробованы электроды различной конструкции: ртутная капля на платиновом контакте, ртутная капля и ртутная пленка на серебряной подложке, графитовый и ртутно-графитовый электроды. На всех электродах таллий

уменьшается от электролиза к электролизу. Следовательно, можно сделать вывод о том, что не происходит взаимодействия таллия с подложкой электрода.

Возможность образования и.м.с. таллия с кадмием и свинцом (как наиболее вероятными элементами) изучалась методом, описанным в [5]. Результаты опытов показали отсутствие образования и.м.с. между этими элементами.

Для подтверждения возможности появления ионов $Tl(III)$ в растворе нами поставлены опыты по определению числа электронов, участвующих в электродном процессе при окислении таллия. Обнаружено, что таллий окисляется как по одно- так и по трехэлектродной схеме. Следовательно, образование труднорастворимой пленки $Tl(OH)_3$ на электроде не исключено.

С целью предотвращения образования такой пленки электролиз проводился в щелочной и нейтральной средах с добавлением гидразингидрата, который являлся восстановителем, но положительных результатов добиться не удалось ни в щелочном (1 М КОН), ни в нейтральном (1 М NH_4F) растворах. Кроме того, исследована возможность удаления гидроокисной пленки с электрода в кислотах. Для этого после очередного электролиза электрод помещался в растворы кислот различной концентрации (0,1 ÷ 3 н) и выдерживался при потенциале — 2,5 в в течение 30 ÷ 120 сек. После промывания электрода в бидистиллате снова проводили электролиз и фиксировали на полярограмме пик таллия. Но и в этом случае уменьшения пиков предотвратить не удалось.

Исследована возможность определения таллия в неводных средах с использованием растворителей, не содержащих (OH^-) ионов. В качестве фона применялся тетраэтиламмоний йодистый в ДМФА, но чувствительность определения таллия на этом фоне оказалась недостаточной.

Исследовалась возможность определения таллия без отделения основы. При этом пик кадмия предполагалось подавлять органическими реагентами, предложенными Лошкаревым с сотрудниками [6]. Опыты показали, что подавление кадмия достигается (трибутилфосфатом и *n*-бутанолом), но при этом таллий либо не полярографируется совсем, либо полярографируется с низкой чувствительностью.

Таким образом, результаты вышеупомянутых исследований не позволяют однозначно указать причину невоспроизводимости анодных пиков таллия на щелочном и нейтральном фонах.

В дальнейшем при использовании экстракционного способа отделения основы пики таллия воспроизводились удовлетворительно. Причина обсуждаемых явлений, вероятно, будет выявлена в последующей работе.

При разработке методики определения таллия в кадмии первоначально в качестве метода разделения кадмия и таллия нами применялся метод вакуумной отгонки. Но воспроизводимых результатов нам добиться не удалось, что объясняется недостатками метода отделения основы. Поэтому было использовано экстракционное разделение кадмия и таллия. Таллий экстрагировался из бромистоводородной среды диэтиловым эфиром [7].

Нами оценено количество остающегося после экстракции кадмия. Выяснено, что оно не превышает 10^{-6} г/мл. Такие количества кадмия не мешают определению таллия при полярографическом анализе.

На синтетических смесях определялась полнота отделения таллия от кадмия. Таллий переходит практически полностью в органическую фазу, кадмий—остается в водной. Полнота извлечения таллия 94—98%.

После проведенных исследований разработана амальгамно-полярографическая методика определения таллия в кадмии особой чистоты.

Сущность методики заключается в том, что навеска кадмия (0,5 г) растворяется в HCl с добавлением HNO₃ (для ускорения растворения). Раствор упаривается досуха. Приливается 6 мл HCl (1:2) для растворения полученной соли, добавляется 3 мл HBr и 2 капли Br₂ для создания устойчивой бромистоводородной среды, а затем из этой среды диэтиловым эфиром (6 мл) извлекается таллий и определяется на фоне 1 М раствора KOH.

Результаты анализа кадмия особой чистоты на содержание в нем таллия приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ образца Cd	Определяемый элемент	Число опытов	$\bar{c} \cdot 10^3$ %	$\pm \epsilon$	Содержание % · 10 ⁶	Данные спектр. анализа, %
30	Tl	4	1,36	0,11	1,36 ± 0,11	1 · 10 ⁻⁶
27	Tl	4	7,52	0,33	7,52 ± 0,33	9,2 · 10 ⁻⁶

ЛИТЕРАТУРА

1. Роррег R. Chem. Zvesti. 18, № 5—6, 414, 1964.
2. Коминали Бунсиро. Japan Analyst, 18, № 2, 253, 1969.
3. И. Левин, Г. Ф. Родина. Ж. аналитич. химии, 23, № 9, 1315, 1968.
4. Теммерман E., Verbeek F. J. Electroanal. Chem., 19, № 4, 423, 1968.
5. Л. Ф. Заичко. Кандидатская диссертация, Томск, 1968.
6. М. А. Лошкарев, Ю. Д. Гудзенко, М. Г. Ефремов. Республиканский межвузовский научно-техн. сб. «Хим. технология», вып. 17, изд-во Харьковского гос. ун-та, 1971.
7. Сб. «Кадмий, методы анализа». ГОСТ 12072.0-71 — ГОСТ 12072.8-71. Госкомитет стандартов СМ СССР, М., 1972.