

**ЭКСТРАКЦИОННО-АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ  
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ОЛОВА И КАДМИЯ В ОСОБО  
ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ**

Ю. А. КАРБАННОВ, С. И. ТАРЗЕМЯНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для отделения олова и кадмия от основы использована экстракция их диэтиловым эфиром в виде иодидных комплексов [1]. Полученный таким образом неводный экстракт, представляющий из себя диэтиловый эфир вместе с извлеченными иодидными комплексами кадмия или олова, сам по себе не пригоден для проведения в нем полярографических измерений из-за большого сопротивления раствора (малой электропроводности) [2].

Одним из необходимых условий, которому должны удовлетворять фоновые растворы в полярографии, является их достаточно высокая электропроводность, которая по порядку величины должна быть не ниже электропроводности  $0,1 \text{ M}$  водного раствора  $\text{KCl}$ . В связи с этим, прежде всего встает вопрос подбора электропроводящей смеси, одним из компонентов которой является анализируемый экстракт. Нами изучена электропроводность двойной неводной смеси диэтиловый эфир — 96%-ный  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при разном соотношении указанных компонентов в смеси, но при постоянной концентрации индифферентного электролита в ней, равной  $0,2 \text{ M}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Измерения электропроводности проводили по методу Кольрауша в сосуде, специально предназначенном для растворов с большим сопротивлением. В схему установки входили: генератор звуковой частоты, мост постоянного тока и электронный осциллограф в качестве нуль-инструмента.

Из анализа полученной изотермы удельной электропроводности следует, что при соотношении компонентов в смеси, равном 1:1, электропроводность равна  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , что по порядку величины соответствует электропроводности  $0,1 \text{ M}$  водного  $\text{KCl}$ . С увеличением доли 96%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в смеси электропроводность ее продолжает увеличиваться. Исходя из полученных данных при амальгамно-полярографическом определении следов олова и кадмия, неводный экстракт смешивался с 96%-ным этиловым спиртом в соотношении 1:2. Мы не взяли соотношения, когда на одну объемную часть экстракта приходится три и более объемных частей спирта, поскольку с увеличением доли спирта в фоновом растворе концентрация определяемого элемента уменьшается, следовательно, уменьшается и чувствительность метода.

Далее были проведены исследования по выяснению оптимальной концентрации лиганда при экстракции олова и кадмия в виде иодидных комплексов из сернокислой среды. Полученные при этом данные приведены в табл. I.

Как видно из данных таблицы, оптимальной концентрацией в серно-кислом растворе ( $0,25 N H_2SO_4$ ) для кадмия является —  $0,044 N$  и для олова —  $0,040 N$ .

Таблица 1

[Kl] г-моль	Кадмий			Олово		
	введено, г-ион/л	обнаруж., г-ион/л	% извл.	введено, г-ион/л	обнаруж., г-ион/л	% извл.
0,01	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$5,10 \cdot 10^{-7}$	66,0	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	50,0
0,02		$5,36 \cdot 10^{-7}$	69,7		$4,32 \cdot 10^{-7}$	56,1
0,03		$6,52 \cdot 10^{-7}$	84,7		$5,76 \cdot 10^{-7}$	74,7
0,04		$7,25 \cdot 10^{-7}$	94,2		$6,25 \cdot 10^{-7}$	81,2
0,05		$6,75 \cdot 10^{-7}$	88,0		$6,25 \cdot 10^{-7}$	81,2
0,06		$7,00 \cdot 10^{-7}$	91,0		$5,76 \cdot 10^{-7}$	76,0
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] г-моль						
л						
0,25		$7,3 \cdot 10^{-7}$	95		$6,2 \cdot 10^{-7}$	80,5
0,10		$7,4 \cdot 10^{-7}$	96		$6,4 \cdot 10^{-7}$	83,0
0,05	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$7,55 \cdot 10^{-7}$	98	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	86,4
0,04		$7,55 \cdot 10^{-7}$	98		$6,76 \cdot 10^{-7}$	88,0
0,01		$7,55 \cdot 10^{-7}$	98		$6,7 \cdot 10^{-7}$	87,3

Примечание: Соотношение органической и водной фаз было равно 1:4; время однократной экстракции соответствовало 3 мин.

Исследования были продолжены в направлении выяснения оптимальной кислотности исходной среды при постоянной концентрации иодида калия в ней, равной  $0,044 N$  (табл. 1). Из табл. 1 следует, что с изменением кислотности раствора в интервале  $0,25 \div 0,01 N$  по  $H_2SO_4$  процент извлечения кадмия остается практически постоянным. Для олова же оптимальная кислотность равна  $0,04 N$  по  $H_2SO_4$ .

На примере кадмия исследовано оптимальное время однократной экстракции. Концентрации иодида калия и серной кислоты при этом поддерживались оптимальными. Время экстракции менялось в пределах от 30 сек до 5 мин. В результате указанных исследований выяснено, что оптимальное время установления экстракционного равновесия между водной и органической фазами при соотношении их 4:1 равно 2,4 мин.

В работе изучено также взаимовлияние олова и кадмия при их совместном отделении экстракцией диэтиловым эфиром из сернокислой среды в виде иодидных комплексов. Концентрация олова и кадмия в исходном растворе колебалась в пределах  $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л.

Исходный раствор представлял из себя следующее. Навеска особо чистого железа в 0,1 г растворялась при слабом нагревании в 5 мл 4N HCl. Содержимое после растворения упаривалось до влажного остатка, охлаждалось и растворялось в 5 мл  $H_2O$ . Вводилась добавка стандартного раствора олова и кадмия. К полученной смеси добавляли

Содержание олова					
Число параллельных определений	Ошибка отдельного измерения	Ошибка среднего арифметического	Значение $\alpha$ и $\tau$	Абсолютное отклонение среднего от истинного	Результат анализа, %
9	$S_{x_{\text{отд}}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,09 \cdot 10^{-3}$	$S_{\bar{x}} = \pm \frac{S_{x_{\text{отд}}}}{\sqrt{n}} = \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$	$\alpha = 0,95$ $\tau = 2,31$	$\epsilon = \pm \tau \cdot S_{\bar{x}} = \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$	$(5,28 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$

## Содержание кадмия

7	$S_{x_{\text{отд}}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,069 \cdot 10^{-4}$	$S_{\bar{x}} = \pm \frac{S_{x_{\text{отд}}}}{\sqrt{n}} = \pm 0,026 \cdot 10^{-4}$	$\alpha = 0,95$ $\tau = 2,45$	$\epsilon = \pm \tau \cdot S_{\bar{x}} = \pm 0,064 \cdot 10^{-4}$	$(1,21 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
---	---	---	----------------------------------	---	---------------------------------

0,15 мл 1,5 N KI в 1,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Условия экстракции поддерживались оптимальными. Опыт показывает, что при изменении концентрации кадмия в исходном растворе и при постоянной концентрации олова в нем содержание кадмия в экстракте изменяется пропорционально концентрации кадмия в исходном растворе и наоборот.

Таким образом, в указанных пределах ( $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л) взаимовлияние олова и кадмия при их совместном определении практически не сказывается.

#### Методика экстракционно-амальгамно-полярографического определения следов олова и кадмия в особо чистом железе

Навеска железа в 0,1 г растворяется в кварцевом стаканчике при медленном нагревании в 5 мл 4N HCl. Содержимое после растворения выпаривается до влажного остатка. Остаток при слабом нагревании растворяется в 5 мл тридистиллированной воды. Переносится в делительную воронку емкостью на 25 мл, смешивается с 0,15 мл в 1,5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после добавления 1,5 мл диэтилового эфира экстрагируется один раз в течение 3 мин. Водная фаза отбрасывается, а эфирный экстракт промывается 5 мл H<sub>2</sub>O (реэкстракция железа и вымывание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Промытый экстракт переносится в ячейку для полярографирования, смешивается с 3,5 мл 0,2N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%-ном) и после продувки раствора азотом в течение 5 мин полярографируется.

Условия анализа: потенциал электролиза  $\varphi_{э} = -1,2$  в; время электролиза  $\tau_{э} = 5$  мин; чувствительность по прибору  $1 \cdot 10^{-9}$  а/мм.

Результаты анализа проб железа пл. 171913 ЖС-О на олово и кадмий представлены в табл. 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Л., Гос. н-техиздат химлитературы, 1960.

2. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. В сб. «Современные методы химического и спектрального анализа». М., Металлургиздат, 1967, стр. 230.