

**ЭКСТРАКЦИОННО-АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ПРИМЕСЕЙ
НЕПОСРЕДСТВЕННО В ХЛОРОФОРМНОМ РАСТВОРЕ
ОКСИХИНОЛИНА**

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

В настоящее время широкое применение в аналитической практике находит экстракция, как эффективный метод выделения и разделения ультрамикроримесей при анализе материалов высокой чистоты. При этом, после проведения экстракции следует реэкстракция, разрушение комплекса, удаление растворителя, а содержащиеся в остатке примеси, в зависимости от метода анализа, проходят дальнейшую обработку. В частности, при амальгамно-полярографическом окончании подбирается соответствующий индифферентный электролит, фон, в зависимости от характера определяемых примесей. При этом немало времени уходит на подбор такого электролита. Заманчивой является идея определения следов примесей непосредственно в растворителях, используемых в качестве экстрагентов [1], методом амальгамной полярографии с накоплением (экстракционно-амальгамно-полярографический метод — ЭАПН). Применение этого метода в аналитической практике, на наш взгляд, является весьма перспективным, поскольку при этом исключается реэкстракция. Общая продолжительность анализа методом ЭАПН в 2—3 раза меньше по сравнению с обычным методом (с реэкстракцией). Сокращение расхода реактивов, простота аппаратного оформления являются также бесспорным преимуществом предлагаемого метода.

Одним из наиболее универсальных комплексообразователей, используемых в аналитической практике, является оксихинолин. Данная работа посвящена выяснению возможности определения анодных зубцов элементов Pb (2+), Tl (+), Cu (2+), Jn (3+) и Cd (2+) непосредственно в 1%-ном растворе оксихинолина в хлороформе, методом ЭАПН, выявлению максимальной чувствительности их определения в этой системе, а также практическому применению 1%-ного оксихинолина в CHCl₃ для анализа хлористого лития (х. ч.) на содержание меди методом ЭАПН. Для создания токопроводящей среды при полярографировании раствор оксихинолина в CHCl₃ смешивался с раствором NH₄NO₃ в CH₃OH. На рис. 1 показана изотерма удельной электропроводности смеси хлороформ-метанол разного состава, но при постоянной концентрации NH₄NO₃, равной 0,1 N. Из рис. 1 видно, что при 50%-ном содержании хлороформа в смеси электропроводность раствора (0,006 ом⁻¹см⁻¹) только в 2 раза меньше электропроводности 0,1 N водного раствора KCl (0,012 см⁻¹ см⁻¹ при 23°C). Это значение удельной электропроводности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полярографическому анализу. Исходя из этого, 1%-ный раствор

оксихинолина в хлороформе смешивался с 0,2 N раствором метанола в соотношении 1 : 1. Опыты проводились в ячейке (рис. 2) с использованием венгерского полярографа «ОН-101». Анодом служила ртуть на дне электролизера. К аноду присоединяется сосуд для ртути, из которого при необходимости вводится в электролизер новая порция ртути. После окончания работы ртуть удаляется из ячейки через кран. Все значения потенциалов в тексте, таблицах и на рисунках даны относительно ртути на дне электролизера. Используемый в опытах хлороформ проверялся на наличие побочных продуктов разложения в соответствии

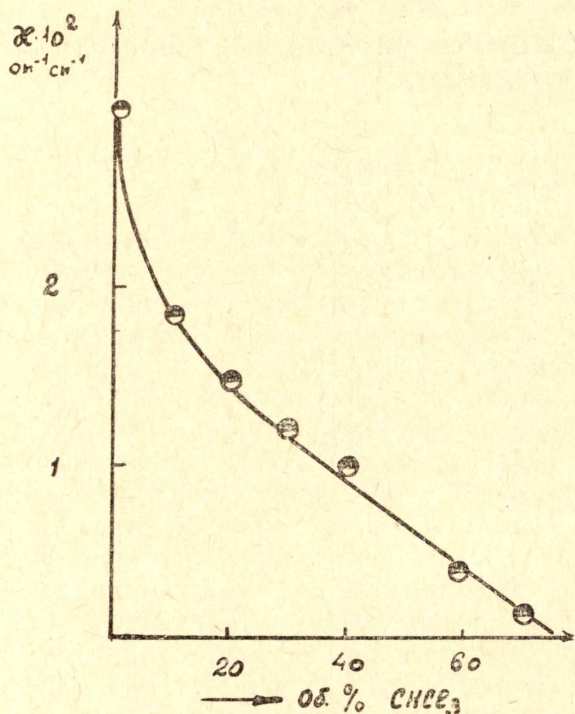


Рис. 1. Изотерма электропроводности смеси $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ при разном соотношении компонентов смеси и при постоянной концентрации электролита (0,1N HN_4NO_3) в смеси.

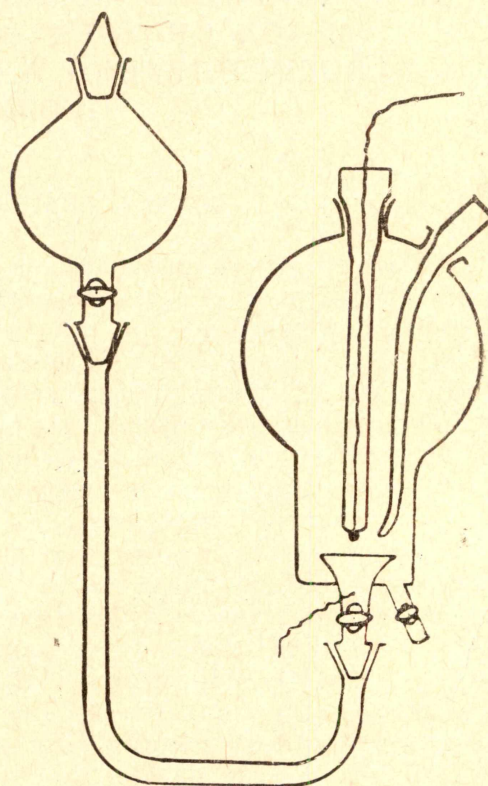


Рис. 2. Электролизер для исследований в неводных растворах методом АПН.

с методикой, описанной в Государственной фармакопее СССР [2] и подвергался трехкратной фракционированной перегонке над кальцинированной содой, как это рекомендует Вальден [3].

Опыты показали, что при хорошей очистке хлороформа от побочных продуктов (в основном от продуктов окисления перекисного характера) и при тщательном удалении кислорода из смеси можно значительно снизить величину остаточного тока. Так, например, при исследованиях с неочищенным хлороформом плотность остаточного тока по свинцу и кадмию при чувствительности прибора, равной $1 \cdot 10^{-6}$ а/мм, соответственно равна: $2 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ а/см². При исследованиях с очищенным хлороформом плотность остаточного тока снизилась соответственно до $2 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ а/см². Кислород из раствора удалялся продуванием азота, предварительно очищенного от следов влаги путем пропускания его через печь с медными стружками при $T = 150^\circ$. Перед поступлением азота в раствор он предварительно насыщался спиртом и хлороформом.

Перемешивание раствора во время предварительного электролиза также осуществлялось азотом. Объем раствора в опытах был равен 5 мл. Радиус стационарной ртутной капли $r_k = 0,048$ см. Оксихинолин очищался двукратной перекристаллизацией из горячего водного раствора. После охлаждения он высаживался в виде блестящих игл.

Как видно из рис. 3, наибольшая чувствительность определения Pb, Cu, Tl и Cd в указанном неводном растворе и в условиях наших опытов соответственно равна: $4 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-7}$; $5 \cdot 10^{-7}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, если за максимальную чувствительность принять глу-

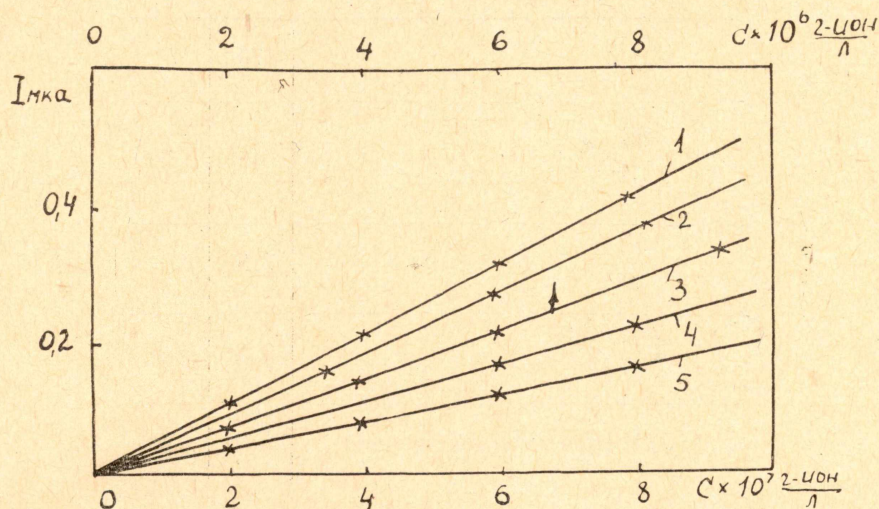


Рис. 3. Зависимость глубины анодных зубцов элементов от концентрации ионов металла в растворе 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2N \text{ NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1): 1 — свинец; 2 — кадмий, 3 — индий, 4 — медь, 5 — таллий. Условия опытов: чувств. $1 : 10^{-8}$ а/мм; потенциал электролиза $\varphi_э = -1,2$ в, время электролиза $\tau_э = 5$ мин.

бину анодного зубца 10 мм (условия опыта указаны в подписи к рис. 3). Ранее [4, 5] нами было показано, что чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением может быть повышена на $1,5 \div 2$ порядка за счет эффекта увеличения поверхности амальгамы аммония при повышенной температуре раствора. Сущность этого приема заключается в следующем. При работе с аммиачными растворами и проведении предварительного электролиза при потенциалах отрицательнее $-2,0$ в, ионы аммония восстанавливаются на стационарной ртутной капле. При этом образуется амальгама аммония, причем поверхность ее значительно увеличивается, по сравнению с первоначальной поверхностью. Если на увеличенной поверхности капли проводить предварительный электролиз при температуре, вблизи температуры кипения раствора, то за счет совместного влияния указанных двух факторов (эффекта увеличения поверхности амальгамы аммония и более интенсивного перемешивания при повышенной температуре раствора) чувствительность метода ЭАПН может быть повышена на $1,5 \div 2$ порядка (рис. 4). При этом, как видно из табл. 1, константа электролиза k_1 увеличивается в $45 \div 58$ раз, причем за счет увеличения поверхности ртутной капли она увеличивается в $5 \div 7$ раз, за счет увеличения с температурой коэффициентов диффузии ионов в растворе в $3 \div 4$ раза и за счет увеличения с температурой конвекции раствора — в $2 \div 3$ раза.

Эффект увеличения поверхности ртутной амальгамы аммония при повышенной температуре раствора был использован нами для увеличения чувствительности определения свинца и меди. Если в указанной выше неводной смеси, содержащей смесь электролитов

Таблица 1

Увеличение константы электролиза (число раз) под влиянием различных факторов в опыте со свинцом, концентр. $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л фоне $0,2 N NH_4NO_3$ в CH_3OH

$t^\circ C$	70	79
$\frac{K_1^\tau}{K_1^{25}}$ а)	45	58
$\frac{S^*}{S}$ б)	7,3	5,,
$\left(\frac{D_\tau}{D_{25}}\right)^{0,45}$ в)	3,3	3,8
Усиление перемешивания	2,0	3,0

а) K_1^τ и K_1^{25} — константы электролиза при τ и $25^\circ C$;

б) S и S^* — поверхность ртутной капли до и после образования амальгамы аммония;

в) D_τ и D_{25} — коэффициент диффузии ионов при T и $25^\circ C$;

Численность значения степени 0,45 установлена нами в другом месте.

$0,10 N NH_4NO_3 + 0,025 N LiCl$, проводить предварительный электролиз на стационарной ртутной капле при $T = 80^\circ C$ и $\varphi_э = -2,8$ (в), чувствительность определения Pb и Cu повышается соответственно в 73 и 65 раз, таким образом, максимальная чувствительность, достигнутая в наших опытах для Pb (2+) и Cu (2+) в указанной выше неводной смеси, стала соответственно равной: $3 \cdot 10^{-9}$; $6 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л (рис. 5 и 6). Очевидно, подобным же образом может быть повышена на $1 \div 1,5$ порядка чувствительность определения Tl (+), Jn (3+) и Cd (2+).

Проведенные исследования по выяснению обратимости восстановления меди, свинца, таллия, индия и кадмия в неводной смеси 1%-ный оксихинолин в $CHCl_3 + 0,2 N NH_4NO_3$ в CH_3OH (1 : 1) показали, что свинец и кадмий восстанавливаются обратимо, а таллий, медь и индий — необратимо.

Изложенные выше результаты по изучению анодных зубцов Pb (2+), Tl (+), Cu (2+), Jn (3+) и Cd (2+) показывают, что имеется вполне реальная возможность их определения непосредственно в неводном экстрагенте методом ЭАН. Для подтверждения этого обстоятельства мы использовали 1%-ный оксихинолин в хлороформе для определения меди в химически чистом LiCl. В основу методики был взят описанный Моррисоном и Фрейзером [6] оксихинолиновый метод

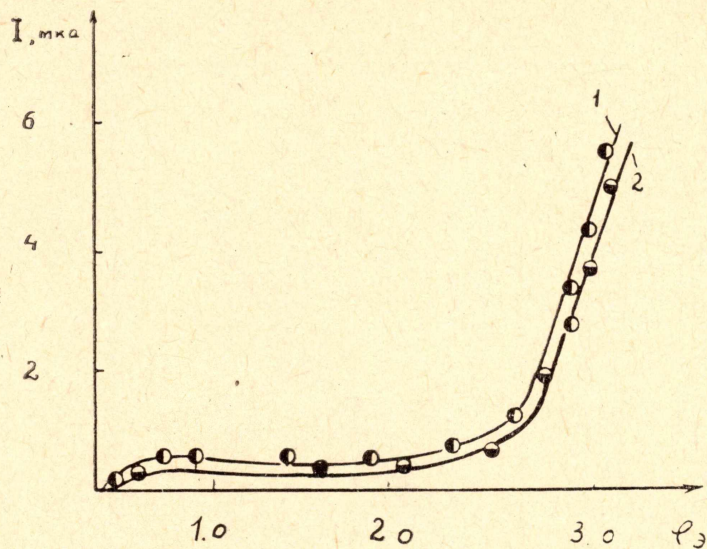


Рис. 4. Зависимость глубины анодных зубцов свинца и меди от потенциала электролиза при использовании эффекта амальгамы аммония и повышенной температуры для повышения чувствительности метода. Фон: 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + (0,2N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,05N \text{ LiCl})$ в CH_3OH (1 : 1). Кривая 1 — свинец, кривая 2 — медь. Условия опыта: $C = 2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л; чув. $3 : 10^{-8}$ а/мм; $\tau_э = 5$ мин.

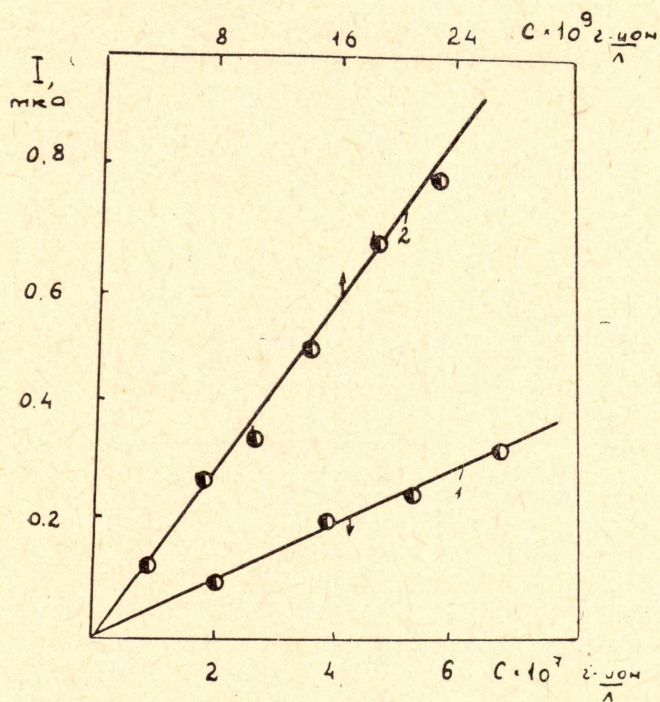


Рис. 5. Зависимость глубины анодных зубцов свинца от концентрации ионов металла в растворе: 1. чув. $1 : 10^{-8}$ а/мм, $\tau_э = 5$ мин; $\varphi_э = -1,0$ в; $T = 25^\circ\text{C}$; при использовании эффекта амальгамы аммония и повышенной температуры; чув. $1 : 10^{-8}$ а/мм; $\varphi_э = -2,85$ (в); $\tau_э = 5$ мин; $T = 80^\circ\text{C}$.

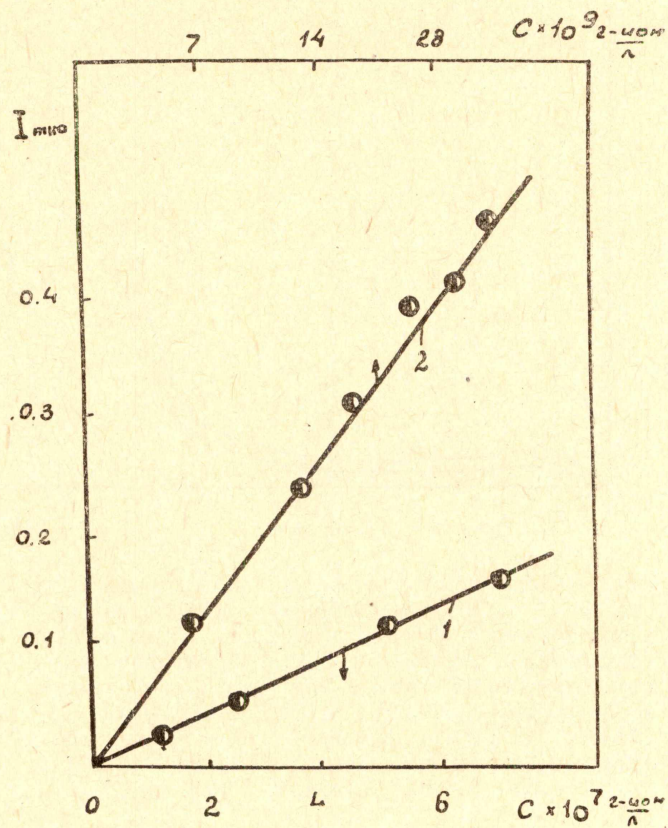


Рис. 4. Зависимость глубины анодных зубцов меди от концентрации ионов в растворе 1. Чув. 1: 10^{-8} а/мм; $\varphi_{\text{э}} = -1,0$ (в); $\tau_{\text{э}} = 5$ мин; $T = 25^{\circ}\text{C}$; 2. При использовании эффекта амальгамы аммония и повышенной температуры; чув. 1: 10^{-8} а/мм; $\varphi_{\text{э}} = -2,85$ (в); $\tau_{\text{э}} = 5$ мин; $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2

Результаты определения следов меди на синтетических смесях (х. ч.) методом экстракционной амальгамной полярографии с накоплением. рН = 4,7

Введено меди, мкг/мл	Обнаружено меди, мкг/мл	Обнаружено меди, в пробе LiCl (х. ч), в %
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—

определения меди. Изучена полнота определения $\text{Cu} (2+)$ на синтетических растворах. При этом стандартный раствор меди вводился в водную фазу. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что полнота экстракции меди по указанной выше методике составляет в среднем $65 \div 70\%$. Определение содержания меди в соли LiCl (х. ч.) заключалось в следующем: навеска соли (10 г) растворялась в 50 мл тридистиллированной воды. К этому раствору, после перенесения в делительную воронку, добавлялось 2,5 мл маскирующего раствора¹⁾ и 5 мл 1%-ного оксихинолина в CHCl_3 . После этого проводится двухкратное экстрагирование меди в течение 2 мин. каждый раз. По окончании экстракции из общего объема хлороформной фазы, равного 10 мл, берется 2,5 мл и сливается в электролизер для полярографирования. В электролизер добавляется 2,5 мл 0,2 N раствора NH_4NO_3 в CH_3OH и полярографируется. Потенциал электролиза, $\varphi_э = -1,2$ (в), время электролиза, $\tau_э = 5$ мин., чувствительность $1 : 10^{-8}$ а/мм. Содержание меди в реактиве LiCl (х. ч.) равно $(1 \div 1,5) \cdot 10^{-6} \%$. Общее время одного анализа (две параллельные и одна холостая пробы) около одного часа. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Выводы

1. Предложен метод экстракционной амальгамной полярографии с накоплением (ЭАПН). Показана возможность непосредственного определения методом ЭАПН $10^{-6} - 10^{-7}$ г-ион/л ионов свинца, меди, таллия, индия и кадмия в смеси 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2 N \text{NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1 : 1).

2. Показана возможность повышения чувствительности определения следов свинца и меди в указанном неводном растворе до $(3 \div 5) \cdot 10^{-9}$ г-ион/л методом ЭАПН при использовании эффекта амальгамы аммония и температуре 80°C .

3. Показана возможность применения метода ЭАПН в изученном экстрагенте на примере определения $10^{-5} - 10^{-6} \%$ меди в хлористом литии (х. ч.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Рефераты докладов на VII конференции работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии, Алма-Ата, 1964, стр. 98.
2. Государственная фармакопея СССР, Медгиз, стр. 117, 1952.
3. А. Васбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд. ИЛ, стр. 391, 1958.
4. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория (в печати).
5. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Ж. анал. хим. (в печати).
6. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Госхимиздат, стр. 223, 1960.

¹⁾ Состав маскирующего раствора: 2 миллимоля динатриевой соли ЭДТА и 3 миллимоля ацетата кальция растворяется в таком количестве 0,4M ацетата аммония, чтобы конечный объем раствора был равен 100 мл.