

**ПОЛЯРОГРАФИЯ И АМАЛЬГАМНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ
С НАКОПЛЕНИЕМ НЕПОСРЕДСТВЕННО В ЭКСТРАГЕНТАХ
(ЭАПН)**

Ю. А. КАРБАИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Сочетание экстракции с полярографией имеет следующие достоинства: высокая избирательная способность, возможность работы как с макро-, так и с микроконцентрациями вещества и др. 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 операций 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 к улучшению воспроизводимости и к ускорению анализа.

Остановимся на использовании указанного метода в классической полярографии. В работе [1] вместо применявшейся обычно реэкстракции или разрушения комплекса выпариванием предложено в качестве фона использовать гомогенную тройную систему, одним из компонентов которой является органическое вещество — экстракт. Авторы используют экстракцию диэтилдитиокарбонатов (ДДК) Tl , Cu , Pb с помощью хлороформа из цитратного буферного раствора с pH 11, после чего экстракт, содержащий ДДК-комплексы Tl , Pb и Cu в $CHCl_3$ смешивается с метилцеллосольвой и водой в соотношении 25:56:19, после чего анализируется.

Приведены значения $\varphi_{1/2}$ и i_d для указанных элементов. В работе [2] изучено полярографическое поведение ДДК — комплексов Bi , $Cu(+)$, $Tl(+)$ и Pb на фоне, содержащем: 5 мл $CHCl_3$ + 1,7 мл конц. $HCl(H_2SO_4, HClO_4)$, 11,3 мл метилцеллосольва и 2 мл H_2O . Показано, что высота волны пропорциональна концентрации ионов металла в растворе в интервале $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Приводятся значения $\varphi_{1/2}$ и констант диффузионного тока для Bi , $Cu(+)$, Tl и Pb в указанных условиях. Практическое применение метода для аналитических целей показано на примере определения $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ % Pb в реактиве $NaCl$.

Более перспективным в отношении чувствительности является сочетание экстракции с амальгамной полярографией с накоплением (АПН).

В работах [3, 4, 5] предлагается метод экстракционной амальгамной полярографии с накоплением (метод ЭАПН), сущность которого заключается в определении следов элементов непосредственно в экстрагентах методом амальгамной полярографии с накоплением. Показана возможность определения $10^{-6} \div 10^{-7}$ % примесей Pb, Cu, Tl(+), Bi, In и Cd непосредственно в хлороформных растворах 8-оксихинолина и дитизона, а также этилацетатном растворе диэтилдитиокарбомата (ДДК). В отличие от ранее описанных тройных систем с использованием воды как растворителя в данном случае исследовались двойные неводные системы: экстракт-метиловый спирт. В качестве индифферентного электролита в опытах применялась соль NH_4NO_3 . Изучена электропроводность смесей хлороформ-метанол, этилацетат-метанол при разном содержании хлороформа и этилацетата в смеси, но при постоянной концентрации электролита в ней, равной 0,1 м. Показано, что электропроводность смеси хлороформ-метанол и этилацетат-метанол в соотношении 1:1 и при указанной концентрации электролита по порядку величины соответствует электропроводности 0,1 N раствора KCl ($0,011 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полярографическому анализу. В целях повышения чувствительности метода экстракционной АПН в указанных работах предлагаются два новых приема. Первый из них заключается в проведении предварительного концентрирования металла в капле ртути при температуре кипения раствора. Прием позволяет повысить чувствительность метода экстракционной АПН в среднем на порядок. Второй прием заключается в проведении предварительного концентрирования металла в ртутной капле в условиях эффекта амальгамы аммония [4] при температуре вблизи температуры кипения раствора. Прием позволяет повысить чувствительность метода экстракционной АПН более чем на 1,5 порядка. С помощью указанных приемов достигнутая максимальная чувствительность Pb, Cu, Cd, Tl(+), In и Bi в среднем составила $2,5 \div 5 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л.

Основным фактором в повышении чувствительности метода экстракционной АПН в этих условиях является увеличение на 1,5-2 порядка величины константы электролиза. Последняя характеризует интенсивность доставки вещества к электроду в процессе предварительного электролиза и зависит главным образом от интенсивности перемешивания раствора. Оценено изменение константы электролиза в зависимости от температуры и эффекта амальгамы аммония порознь и при их совместном влиянии. Рассчитаны величины энергий активации процесса конвективной диффузии. Показано практическое применение метода экстракционной АПН на примере анализа реактива LiCl (х. ч.) на содержание Pb, Cu, Cd и In. При определении $10^{-6} \div 10^{-7}$ % Pb и Cd в реактиве LiCl использовался для экстракции $1 \cdot 10^{-4}$ % раствор дитизона в CHCl_3 [4], для Cu — 1% раствор оксихинолина в CH_3Cl [3], для In — 2% раствор диэтилдитиокарбомата в этилацетате [5]. По окончании экстракции экстракт смешивался с 0,2 N раствором NH_4NO_3 в CH_3OH и полярографировался.

Общая продолжительность одного анализа 15—20 минут. В работах [6, 7, 8] изучена обратимость процесса электровосстановления Pb, Cu, Cd, Tl, In и Bi в экстрактах на ртутном капельном электроде. Показано, что процесс электровосстановления ионов Tl(+), Cu(2+), In(3+) и Bi(3+) во всех указанных выше двойных системах является необратимым, а ионов Pb(2+), Cd(2+) — обратимым.

По методу Де Форда и Юма изучен состав и константы нестойкости комплексов Pb и Cd с оксихинолином, дитизоном и ДДК в экстрактах. Концентрация оксихинолина в смеси хлороформ-метанол менялась в пределах 0,1 ÷ 3,1 % [6], концентрация дитизона $5 \cdot 10^{-3}$ — до 0,1 % [7] и концентрация диэтилдитиокарбомата в смеси этилацетат-метанол — до 0,1%—3,1% [8].

Графическим методом Ледена рассчитаны состав и константы нестойкости преобладающих в растворе комплексов.

Метод экстракционной амальгамной полярографии с накоплением находится еще в самом начале своего развития, и в ближайшем будущем можно ожидать широкое его применение в анализе материалов высокой чистоты.

В тех случаях, когда нет необходимости проводить экстракционное разделение элементов, наиболее перспективным (ускорение анализа и улучшение его воспроизводимости, сокращение расхода реактивов) следует считать проведение анализа без отделения основы. При этом, очевидно, наиболее благоприятным является случай, когда сама основа служит электролитом при анализе.

В работе [9] изучена электропроводность двойных смесей SiCl_4 с алифатическими кислородсодержащими соединениями. Показано, что SiCl_4 в смеси с $\text{H} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (93,4%) обладает электропроводностью по порядку величины не ниже электропроводности 0,1 N раствора KCl. В работах [10, 11] показана возможность определения $10^{-6} \div 10^{-7}\%$ примесей ряда элементов непосредственно в среде тетрахлорида кремния высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Fujinaga, H. Brodowsky, T. Nadai, K. Yamashita. Rev. Polarogr., 11, № 3—4, 217, 1964.
2. Т. Фудзинага, Т. Наган, К. Ятасита. I. Chem. Soc. Japan, 84, № 6, 506—509, 1963.
3. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов. В сб. работ аспирантов Томского политехнического института (в печати).
4. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, В. Ф. Гридаев. Настоящий сборник.
5. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, (в печати).
6. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, Н. П. Михеева. Настоящий сборник.
7. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, (в печати).
8. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, Н. П. Михеева. Изв. ТПИ, (в печати).
9. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, т. 128, 75 (1965).
10. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 11, (1964).
11. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, (в печати).