

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАМИКРОПРИМЕСЕЙ НЕПОСРЕДСТВЕННО В ХЛОРОФОРМЕННОМ РАСТВОРЕ ДИТИЗОНА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ АПН

А. Г. СТРОМБЕРГ, Ю. А. КАРБАИНОВ, В. Ф. ГРИДАЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Ранее [1] нами был предложен метод экстракционной амальгамной полярографии с накоплением (ЭАПН) для определения ультрамикроримесей в материалах высокой чистоты. Сущность его заключается в определении следов непосредственно в экстрагентах методом АПН. Применение подобного метода в аналитической химии, на наш взгляд, является весьма перспективным, поскольку при этом в сравнении с обычными методами с реэкстракцией значительно упрощается анализ, сокращается расход реактивов, значительно сокращается общее время анализа и улучшается его воспроизводимость. При этом в целях повышения чувствительности определения элементов можно использовать различные приемы концентрирования микропримесей с помощью экстракции, например, экстракция из большого объема раствора в малый объем экстрагента и т. д.

Данная работа посвящена исследованиям по определению следов примесей методом экстракционной АПН непосредственно в хлороформенном растворе дитизона. Для создания токопроводящей среды, $1 \cdot 10^{-4}$ % раствор дитизона в хлороформе смешивался 0,2 N раствором NH_4NO_3 в метаноле. На рис. 1 показана изотерма удельной электропроводности смеси хлороформ-метанол, снятая при разном содержании в смеси хлороформа, но при постоянной концентрации электролита в ней, равной 0,1 N NH_4NO_3 . Как видно из рисунка, электропроводность указанной смеси при 50%-ном содержании в ней хлороформа примерно в 5 раз ниже электропроводности 0,1 N раствора NH_4NO_3 в CH_3OH и равна $\kappa = 0,006 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Это значение электропроводности соответствует по порядку величине электропроводности 0,1 N раствора KCl в воде ($0,012 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) и, таким образом, вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полярографическому анализу. Исходя из этого, $1 \cdot 10^{-4}$ %-ный раствор дитизона в хлороформе

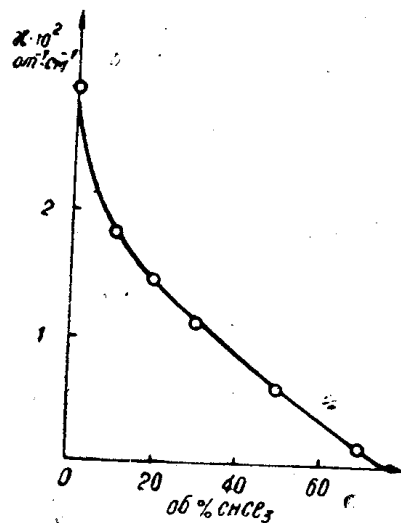


Рис. 1. Изотерма электропроводности смеси хлороформ-метанол при постоянной концентрации электролита в смеси, равной 0,1 N NH_4NO_3 .

смешивался с 0,2 *N*-ным раствором NH_4NO_3 в метаноле в соотношении (1:1). Измерения проводились в ячейке, описанной в [1], на полярографе „ОН-101“. Анодом служила ртуть на дне электролизера. Все значения потенциалов в тексте, в таблицах и на рисунках даны относительно этого электрода сравнения в том же растворе.

Используемый в опытах хлороформ, квалификации х. ч., проверялся на наличие побочных продуктов разложения и подвергался очистке по методике, описанной в [1]. Степень очистки хлороформа, как и ранее, концентрировалась по величине остаточного тока. Как видно из рис. 3, 4, 5, максимальная чувствительность определения Pb, Cu, Tl, In, Cd, и Bi в смеси $1 \cdot 10^{-4}$ %-ный дитизон в хлороформе + 0,2 *N* раствор NH_4NO_3 в CH_3OH (1:1) соответственно равна: $1 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-7}$; $1 \cdot 10^{-6}$; $1,5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л при глубине зубца 10 мм и продолжительности электролиза $\tau_3 = 5$ мин. В [3] было показано нами, что чувствительность метода АПН может быть повышена более чем на порядок за счет проведения предварительного концентрирования металла в Hg-ной капле при температуре вблизи температуры кипения раствора. Прием проведения предварительного электролиза на стационарной ртутной капле при температуре вблизи температуры кипения раствора в сочетании с эффектом увеличения поверхности амальгамы аммония [4] позволяет увеличить чувствительность

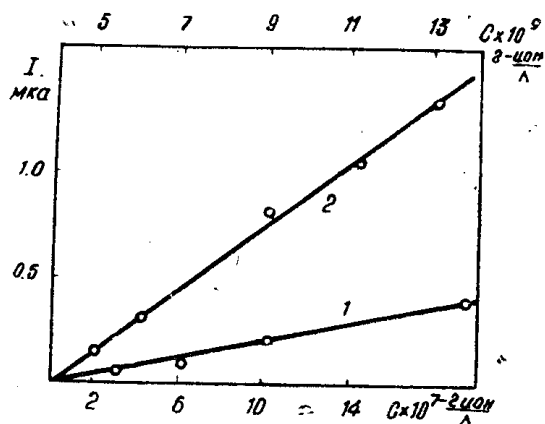


Рис. 2. Зависимость глубины анодных зубцов таллия от концентрации ионов металла в растворе. Кривая 1—чувствительность $1 \cdot 10^{-8}$ а/мм, время электролиза $\tau_3 = 5$ мин., потенциал электролиза $\varphi_3 = 1,2$ в; кривая 2—эффект амальгамы аммония совместно с температурой, чувствительность $3 \cdot 10^{-8}$ а/мм., $\tau_3 = 5$ мин., $\varphi_3 = -2,85$ в., $T = 80^\circ\text{C}$.

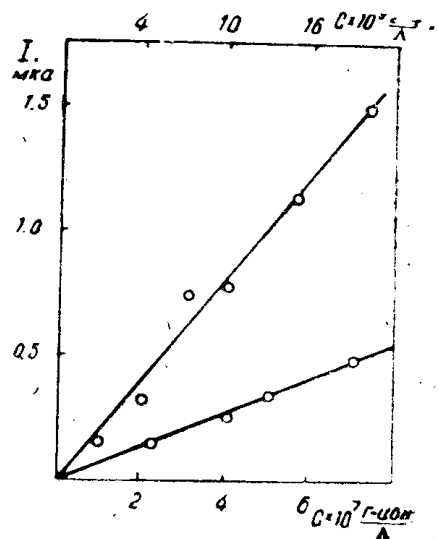


Рис. 3. Зависимость глубины анодных зубцов свинца от концентрации ионов металла в растворе. Кривая 1—чувствительность $2 \cdot 10^{-8}$ а/мм., $\tau_3 = 5$ мин., $\varphi_3 = -1,2$ в, температура 20°C ; кривая 2—в условиях повышенной температуры (80°C) и эффекта амальгамы аммония, $\varphi_3 = -2,85$ в. другие условия те же.

метода АПН на $1,5 \div 2$ порядка. Этот прием был использован нами для повышения чувствительности определения $\text{Pb}(2+)$, $\text{Cu}(2+)$, $\text{Tl}(+)$, $\text{In}(3+)$, $\text{Cd}(2+)$ и $\text{Bi}(3+)$ в системе $1 \cdot 10^{-4}$ %-ный дитизон в хлороформе + 0,2 *N* раствор NH_4NO_3 в метаноле (1:1). При этом предварительный электролиз на Hg-ной капле проводился при потенциале $-2,85$ в. и температуре 80°C . Как видно из рис. 2, 3 и 4, максимальная чувствительность определения указанных выше эле-

ментов, достигнутая в этих опытах, стала соответственно равной: $2 \cdot 10^{-9}$; $4,5 \cdot 10^{-9}$; $5 \cdot 10^{-9}$; $6,1 \cdot 10^{-9}$; $4 \cdot 10^{-8}$ и $2,6 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л¹⁾. Таким образом, чувствительность определения указанных выше элементов в условиях эффекта амальгамы аммония при 80°C повысилась в среднем более чем на 1,5 порядка. Как уже ранее сообщалось, основным фактором в повышении чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением в этих условиях является увеличение константы электролиза K_1 , характеризующей интенсивность доставки вещества к электроду и зависящей главным образом от скорости перемешивания раствора в процессе предварительного электролиза. Константа электролиза K_1 определяется из соотношения:

$$K_1 = \frac{\Theta}{\tau_3 \cdot S \cdot C_1}, \quad (1)$$

где Θ — количество электричества в кулонах, затраченное на выделение металла на Hg-ой капле за время электролиза, равное τ_3 ; Θ — определяется из площади под анодным зубцом; S — поверхность Hg-ой капли, см². C_1 — концентрация ионов металла в растворе, г-ион/л.

Представляет интерес оценить изменение константы электролиза K_1 в зависимости от различных факторов: температуры, эффекта амальгамы аммония порознь и при их совместном влиянии.

В табл. 1, в первом столбце, приведены значения констант электролиза, вычисленные из площади под анодным зубцом по формуле (1), указанной выше. Эти значения констант электролиза K_1 были получены нами в обычных условиях (температура 25°C, перемешивание раствора в процессе электролиза азотом в отсутствие эффекта амальгамы аммония). При проведении предварительного электролиза на стационарной Hg-ой капле вблизи температуры кипения раствора значения K_1 , а следовательно, чувствительность метода АПН, как это видно из табл. 1, увеличивается в 10—15 раз по сравнению с обычными условиями ($T = 25^\circ\text{C}$). При этом зависимость K_1 от температуры экспоненциальная [3], то есть выражается соотношением

$$K_1 = A e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (2)$$

Значения A и E для каждого элемента также даются в табл. 1. В условиях же эффекта увеличения поверхности ртутной амальгамы аммония значение K_1 определяется из соотношения:

$$K_1^* = K_1 \cdot \frac{S^*}{S}, \quad (3)$$

¹⁾ Минимальная концентрация определяемого элемента в ячейке в наших опытах была равной $5 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. Концентрация же, равная $2 \cdot 10^{-9}$ и $2,6 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л полу-

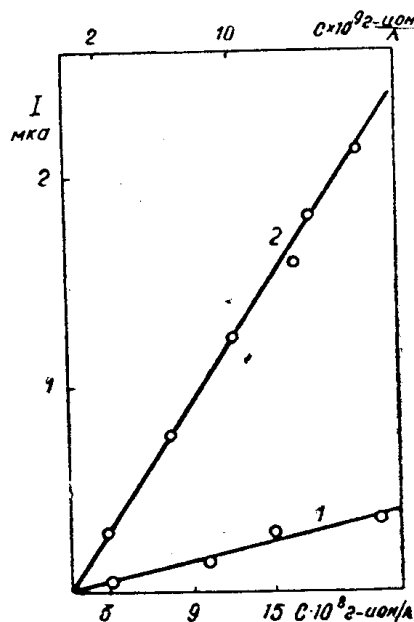


Рис. 4. Зависимость глубины анодных зубцов висмута от концентрации ионов металла в растворе. Кривая 1 — чувствительность $6 \cdot 10^{-9}$ а/мм, $\tau_3 = 5$ мин, $\varphi_3 = -1,0$ в; кривая 2 — в условиях повышенной температуры (80°C) и эффекта амальгамы аммония, $\varphi_3 = -2,85$ (в), другие условия те же.

где K_1^* — можно назвать эффективной константой электролиза, так как она учитывает фактор $\frac{S^*}{S}$, равный отношению поверхности Hg-ой капли в условиях эффекта амальгамы аммония к ее первоначальной поверхности.

Таблица 1

Значения константы электролиза в зависимости от различных факторов

Элемент	K при $T=25^\circ\text{C}$ и без эффекта аммония	$K \cdot 10$ по формуле (2)	$K \cdot 10$ по формуле (3)	$K \cdot 10$ по формуле (4)	$K \cdot 10$ из площади под анодным зубцом
Te (+)	430	650 ¹⁾	215	3250	2700
Cu (2+)	865	1300 ²⁾	432	6500	5300
Pb (2+)	1100	1500 ³⁾	550	7000	6200
Cd (2+)	910	1300 ⁴⁾	455	6500	6000
In (3+)	510	850 ⁵⁾	255	4250	3800
Bi (3+)	1300	2100 ⁶⁾	650	10200	7800

1) $A=0,52 \cdot 10^8$; $E=6,35 \cdot 10^3$ кал/моль; 2) $A=1,04 \cdot 10^8$; $E=6,35 \cdot 10^3$; 3) $A=5,95 \cdot 10^8$; $E=7,4 \cdot 10^3$; 4) $A=1,04 \cdot 10^8$; $E=6,35 \cdot 10^3$; 5) $A=8,67 \cdot 10^8$; $E=9,75 \cdot 10^3$; 6) $A=1,22 \cdot 10^{10}$; $E=9,35 \cdot 10^3$ кал/моль.

Экспериментально нами показано, что отношение $\frac{S^*}{S}$ при 70 и 80°C соответственно равно 7,3 и 5. Значения K_1^* , рассчитанные нами по формуле (3), принимаются за K_1 значения констант электролиза, приведенных в табл. 1, столбце 1, представлены так же в табл. 1 (см. столбец 3). Из таблицы видно, что только за счет эффекта амальгамы аммония значение K_1 , а следовательно, чувствительность метода АПН может быть увеличена более чем на порядок. Изменение константы электролиза в условиях совместного влияния на K_1 температуры и эффекта амальгамы аммония должно подчиняться, очевидно, соотношению:

$$K_1^* = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{S^*}{S}. \quad (4)$$

Значения констант электролиза, рассчитанных по формуле (4), приведены в табл. 1 (см. столбец 4). В этой же таблице (см. столбец 5) даны значения констант электролиза, полученных в условиях совместного влияния температуры и эффекта амальгамы аммония и рассчитанных из площади под анодными зубцами. Как видно из таблицы, значения K_1 , рассчитанные по формуле (4) и определенные из площади под анодными зубцами, удовлетворительно совпадают друг с другом. Воспроизводимость K_1 в условиях эффекта амальгамы аммония и температуры в среднем составляет $\pm 10\%$.

Изложенные выше результаты по изучению анодных зубцов Pb(2+), Cu(2+), Tl(+), Cd(2+), In(3+) и Bi(3+) показывают, что имеется

хорошая экстраполяцией соответствующих кривых зависимости глубины анодного зубца от концентрации ионов металла в растворе, принимая минимальную глубину зубца равной 10 мкм при той же чувствительности прибора.

вполне реальная возможность определения 10^{-6} — 10^{-7} % примесей в материалах высокой чистоты методом экстракционной АПН. Для подтверждения этого вывода мы используем $1 \cdot 10^{-4}$ %-ный раствор дитизона в хлороформе для определения свинца и кадмия в химически чистом LiCl. Для этого была изучена полнота извлечения ионов Pb (2+) и Cd (2+) из водного раствора в зависимости от его рН на синтетических смесях. Данные приведены на рис 5. Из рисунка следует, что оптимальное значение рН водного раствора, при котором имеет место максимальный выход, в случае свинца равно рН = 6,7 и в случае кадмия рН = 9 при проценте извлечения соответственно 65 и 80 %. Ход определения свинца в LiCl: навеска соли 10 г растворяется в 50 мл 0,2 N раствора аммиака. К этой смеси приливается 5 мл 10 %-ного раствора KCN, 0,1 г Na_2SO_3 , рН раствора доводится до значения, равного 6,7. Смесь переносится в делительную воронку, добавляется 5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ %-ного раствора дитизона в CHCl_3 и экстрагируется дважды по 2 мин. По окончании экстракции из общего объема хлороформенной фазы, равной 10 мл, берется 2,5 мл и сливается в электролизер для полярографирования. Сюда же добавляется 2,5 мл 0,2 N раствора NH_4NO_3 в CH_3OH , раствор перемешивается в течение 10 мин азотом (в целях очистки от кислорода) и проводится полярографирование. Потенциал предварительного электролиза — 1,5 (в), время электролиза 5 мин, чувствительность $1 \cdot 10^{-8}$ а/мм. Количество свинца, содержащегося в пробе LiCl (х. ч.), равно $(6 \div 8) \cdot 10^{-7}$ %. Продолжительность одного анализа 15—20 минут.

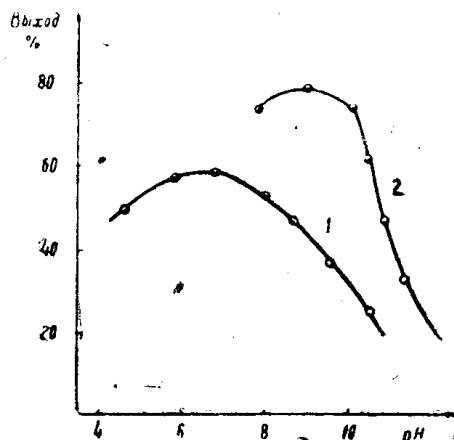


Рис. 5. Процент извлечения в зависимости от рН водного раствора. 1—свинец, 2—кадмий.

Таблица 2

Результаты анализа наногаммовых содержаний свинца и кадмия методом экстракционной АПН

Свинец		Кадмий	
введено ¹⁾ , мг/мл	обнаружено, мг/мл	введено, мг/мл	обнаружено, мг/мл
0,50	0,34	5,00	4,00
5,00	3,20	0,25	0,20
1,00	0,70	1,00	0,07
0,50	0,34	0,50	0,40
0,25	0,17	0,60	0,43

Ход определения кадмия в химически чистом LiCl: навеска соли 10 г растворяется в 50 мл тридистиллированной воды. К раствору приливается 5 мл 20 %-ной винной кислоты и 1 мл 20 %-ного солянокислого гидроксидина. рН раствора доводится до значения рН=9,0. Раствор переносится в делительную воронку, к нему приливается

5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ %-ного раствора дитизона в CHCl_3 и дважды проводится экстрагирование (по 2 мин). Из общего объема экстрагента, равного 10 мл, берется аликвота в 2,5 мл и заливается в электролизер для полярографирования. Сюда же приливается 2,5 мл 0,2 N раствора NH_4NO_3 в CH_3OH , пропускается ток азота в течение 10 мин, после чего проводится полярографирование. Время электролиза 5 мин., потенциал электролиза --1,5 в. Содержание кадмия в LiCl (х. ч.) равно $(1 \div 2,7) \cdot 10^{-7}$ %. Продолжительность одного определения 15—20 мин. Аналогичный результат получен из навески соли в 1 г и проведения предварительного электролиза при потенциале 2,85 в и температуре 80°C , то есть в условиях эффекта амальгамы аммония и температуры. Результаты анализа свинца и кадмия на синтетических смесях представлены в табл. 2.

Выводы

1. Показана возможность определения $10^{-6} \div 10^{-7}$ % примесей меди, свинца, таллия, висмута, индия и кадмия непосредственно в неводной смеси $1 \cdot 10^{-4}$ %-ный дитизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH методом экстракционной АПН.

2. С помощью эффекта амальгамы аммония при температуре раствора 80°C чувствительность определения указанных выше шести элементов повышена более чем на 1,5 порядка.

3. Показано практическое применение экстракционно-амальгамно-полярографического метода (метода экстракционной АПН) на примере анализа реактива LiCl (х. ч.) на содержание свинца и меди (порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. В сборнике работ аспирантов Томского политехнического института (в печати).
2. Л. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддиг, Э. Тупс. Органические растворители, ИЛ., стр. 391, 1958.
3. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория, (в печати).
4. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 20, 769, 1965.