

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СУРЬМЫ В ОЛОВЕ С ОТДЕЛЕНИЕМ СУРЬМЫ ЭКСТРАКЦИЕЙ ДИИЗОПРОПИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Л. Ф. ЗАИЧКО, М. С. ЗАХАРОВ, Л. Г. ЩИПКОВА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Ранее [1] нами была предложена методика определения микроконцентраций сурьмы в олове методом амальгамной полярографии с накоплением на стационарной ртутной капле, согласно которой растворение навески олова проводилось в смеси $\text{HCl} + \text{Br}_2$, а отделение сурьмы от олова и мешающих ее амальгамно-полярографическому определению примесей Cu и Bi экстракцией из 6н этилацетатом.

Исходя из литературных данных [2, 3], представляет интерес выяснить возможность амальгамно-полярографического определения микроконцентраций сурьмы с отделением ее от олова и мешающих элементов (Cu и Bi) экстрагированием диизопропиловым эфиром из солянокислой среды. Данная работа и посвящена этому вопросу.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводились на саморегистрирующем приборе типа ОН-101 Orion KTS с чувствительностью гальванометра $1:10^{-9}$ а/мм. В работе использовался электролизер со вставными стаканчиками [1], стационарным электродом служила капля ртути, полученная электролизом из насыщенного азотистокислого раствора ртути на серебряной проволочке, впаянной в стеклянную трубку. В качестве анода использовался насыщенный каломельный электрод.

Стандартный раствор сурьмы (3+) 500γ ($1\gamma = 10^{-6}$ г) готовился из металлической сурьмы растворением ее в концентрированной серной кислоте. Стандартный раствор Sb (5+) готовился растворением навески металла в концентрированной соляной кислоте в присутствии окислителя — пергидроля. Избыток пергидроля удалялся нагреванием при $t^\circ = 60-70^\circ$.

Растворы концентраций 50 γ, 5 γ, 1 γ готовились путем последовательного разбавления.

В связи с тем, что сурьма экстрагируется в пятивалентном состоянии, а полярографировать ее удобнее в 3-валентном, нами проведены исследования по выяснению полноты восстановления Sb^{5+} до Sb^{3+} солянокислым гидразином в 1 N HCl (фон).

С этой целью известное количество стандартного раствора Sb^{5+} (0,1γ) восстанавливалось в присутствии избытка Sn^{4+*} $\sim 50^{10}$ мг солянокислого гидразина при нагревании на водяной бане ($\sim 90^\circ$) в течение 15 мин. При этой операции наряду с восстановлением Sb^{5+} до Sb^{3+}

* Четырехвалентное олово остается с сурьмой при отделении ее от олова экстрагированием.

происходит и восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} . После восстановления раствор охлаждается, проводится электролитическое накопление сурьмы и снимается анодная полярограмма в интервале напряжения — 0,6—0 в. При достижении пика Sn^{2+} (—0,48 в) проводилась остановка потенциометрического барабана на время, достаточное для анодного растворения олова. После этого барабан снова включался и получался анодный зубец сурьмы. Полученный зубец принадлежал 3-валентной сурьме, так как 5-валентная — на фоне 1 N HCl — не восстанавливается. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изучение полноты восстановления Sb^{5+} до Sb^{3+} солянокислым гидразином

Глубина зубца (мм) Sb после восстановления Sb^{5+} (0,1 г) до Sb^{3+}	Прирост глубины зубца Sb (мм) от добавки в электролизер Sb^{3+} (0,1 г)	% восстановления
25	27	93
25	25	100
26	27	96
25	27	93
26	26	100

Как видно из таблицы, восстановление Sb^{5+} до Sb^{3+} происходит количественно.

Вначале были проведены исследования по выяснению полноты экстракционного извлечения Sb^{5+} диизопропиловым эфиром на синтетических растворах в отсутствие олова. Для этого бралось известное количество Sb^{5+} и проводилось экстракционное извлечение ее диизопропиловым эфиром из 7 N HCl [3]. Полярографирование выполнялось на фоне 6 N HCl (восстановление Sb^{5+} до Sb^{3+} в этом случае не проводилось).

Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований по экстракционному извлечению Sb^{5+} диизопропиловым эфиром из 7 N HCl на синтетических растворах

После экстрагирования (0,1 г) h, мм, Sb^{5+}	Прирост h от добавки Sb^{5+} (0,1 г) в электролизер	% извлечения
28	30	92
27	30	90
26	30	87
27	30	90
25	29	86
25	28	89

Далее изучалась полнота отделений микроконцентраций сурьмы от олова. В этих исследованиях бралась навеска олова 0,5 г и к ней добавлялось известное количество Sb^{3+} (0,1 г). Навеска олова растворялась в смеси HCl + H_2O_2 . Представляет интерес изучить экстракционное отделение сурьмы из среды, получающейся после растворения навески олова и разрушения пергидроля при нагревании. Это сократит время анализа (для упаривания полученного раствора при $t \sim 80^\circ$ досуха требуется ~ 3 часа) и уменьшит потери сурьмы. Кислотность растворов после разложения $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 3,5$ N по HCl.

Результаты этих исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Изучение полноты определения сурьмы при экстрагировании ее из $\sim 3,5N$ диизопропиловым эфиром в присутствии растворенного олова

h , мм, Sb от добавки перед разложением	Прирост h , мм, Sb от добавки в электролизер	Полнота определения
11	22	50
14	23	51
13	22	59
10	20	50
10	21	48
12	22	55
11	20	55
10	20	50

Как видно из таблицы, полнота определения составляет 50—55% и для получения истинного содержания Sb в олове полученный результат нужно умножать на постоянный коэффициент — 2.

На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения микроконцентраций сурьмы в олове.

0,5 г измельченного металлического олова растворяется в 4,5 мм концентрированной соляной кислоты в присутствии 30—35 капель пергидроля. Пергидроль прибавляется по каплям и чашки охлаждаются водопроводной водой. После растворения навески пергидроль разрушается при 60° — 70° в течение 30—40 мин. на воздушной бане. После охлаждения содержимое чашек переносится в делительные воронки. Чашка споласкивается 2 порциями $3,5 N HCl$ и объем кислой фазы доводится до ~ 7 мл. После этого проводится трехкратное экстрагирование 3-мл эфира энергичным встряхиванием воронки в течение 3-минут каждый раз. Собранные экстракты промываются дважды $4 N HCl$ в течение 2 минут. Затем эфир переносят в кварцевый стаканчик и упаривают досуха, при $\sim t^{\circ} = 70^{\circ}$. К сухому остатку добавляют 2—3 капли концентрированной HNO_3 для разрушения следов органических веществ и упаривают досуха. Далее в стаканчик добавляют 2 мл фона $1 N HCl$ и проводят восстановление солянокислым гидразином при нагревании.

После охлаждения раствора стаканчик вставляют в электролизер, продувают в течение 10 мин. очищенный N_2 и проводят электролиз на стационарной ртутной капле при $-0,66$ (нас. к. э.), после чего снимают полярограмму. Содержание Sb определяют методом добавок. По этой методике проведен анализ нескольких образцов олова.

Результаты анализа одной партии олова представлены в табл. 4.

Таблица 4

Анализ олова на содержание сурьмы

Содержание Sb методом амальгамной полярографии	$2,4 \cdot 10^{-5}\%$	$2,3 \cdot 10^{-5}\%$	$2,5 \cdot 10^{-5}\%$	$2,3 \cdot 10^{-5}\%$
Химико-спектральные данные	$2 \cdot 10^{-5}\%$			$2,3 \cdot 10^{-5}\%$

Чувствительность методики при разработанных условиях Δ р-ра 2 мл; $\tau = 7$ мин; $s = 8 \cdot 10^{-9}$ а/мм составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 5—6, 79, 39, ИРЕА, М., 1963.
2. F. Pohl, W. Bonsels. Z. anal. Chem., 161, 127, 1958.
3. Швейцер, Стромс. Analyt. chim. acta, 19, 2, 154, 1958.