

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЫШЬЯКА, ФОСФОРА И КРЕМНИЯ
В ЖЕЛЕЗЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

Г. А. ДЕТКОВА, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Г. Н. ДЕМБОВСКАЯ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Для определения следов мышьяка, фосфора и кремния наиболее пригодны фотометрические методы, в которых широко используется способность этих элементов к образованию гетерополиоксидов. В ряде методов измеряют интенсивность желтой окраски комплексов с молибденом, в других для увеличения чувствительности определения образовавшиеся желтые комплексы восстанавливают, при этом получают синие соединения, характеризующиеся более интенсивной окраской. Наибольшей чувствительностью отличаются методы, основанные на фотометрировании экстрактов этих комплексов.

Особый интерес представляют методы раздельного определения этих трех элементов из одной навески анализируемого вещества.

Р. И. Алексеев [1], а позже ряд других авторов [2—6] предложили методы раздельного определения мышьяка, фосфора и кремния, основанные либо на избирательном извлечении каждого из компонентов в виде гетерополиоксидов различными экстрагентами [2—6], либо на неодинаковой устойчивости указанных гетерокомплексов к кислотности среды [7, 8], либо на различном отношении к тем или иным комплексующим веществам [9, 10].

Однако все предложенные методы раздельного определения этих элементов из одной навески обладают чувствительностью, не превышающей 10^{-4} %. В литературе нет каких-либо сведений о существовании достаточно чувствительных методов контроля содержания следов этих элементов в железе высокой чистоты из одной навески.

Мышьяково-, фосфорно-, кремнемолибденовым синям, в виде которых обычно фотометрируют мышьяк, фосфор и кремний, приписывают формулы: $H_7[As(Mo_2O_7)_5OMo_3O_5]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_5(Mo_2O_5)]$; $H_4[Si(Mo_2O_7)_5(Mo_2O_5)]$.

Из этих формул видно, что весовое содержание молибдена превышает весовое содержание мышьяка в 17 раз, фосфора в 37 раз, кремния в 41 раз.

Разложив эти гетерополиоксиды и определив в них молибден в виде комплекса с роданидом, можно во много раз увеличить чувствительность определения мышьяка, фосфора и кремния. Такой прием ранее применен при разработке методик определения 10^{-5} — 10^{-6} % мышьяка и фосфора в олове высокой чистоты [11] и используется нами для определения следов мышьяка фосфора и кремния из одной навески в железе высокой чистоты.

Метод основан на разложении навески железа концентрированной соляной кислотой в присутствии перекиси водорода, извлечении хлорида мышьяка (III) бензолом, экстрагировании из раствора фосфора этило-

вым эфиром в виде его молибденового комплекса, дальнейшем извлечении из оставшегося раствора кремния бутанолом в виде его гетерополиокислоты и последующем определении всех трех компонентов. Методика предварительно опробована на растворах чистых солей. Данные приведены в табл. 1.

Соляная кислота и аммиак очищены изотермической перегонкой, чистые бромистоводородная и азотная кислоты получены 2-кратной перегонкой в аппарате из фторопласта; молибдат аммония очищен перекристаллизацией из аммиачно-спиртового раствора; бензол, эфир, бутанол-перегонкой.

Сернокислая медь, роданистый калий, едкий калий, двухлористое олово использовались квалификации «хч».

Исходные стандартные растворы приготовлены из гидрофосфата натрия, силиката натрия, мышьяковистого ангидрида и молибдата аммония квалификации «чда» и «хч». Титры растворов установлены весовым путем. Рабочие стандартные растворы с содержанием 10, 1, 0,1 мкг/мл готовились в день их употребления.

Ход анализа

Навеску 0,5—1 г железа растворяют в 10—12 н. HCl в присутствии перекиси водорода до полного растворения. Раствор кипятят на плитке для разложения избытка перекиси водорода и удаления свободного хлора. После охлаждения его переносят в делительную воронку, вводят 20 мл концентрированной HCl , 5 капель бромистоводородной кислоты, 0,03 г твердого солянокислого гидразина для восстановления мышьяка встряхивают 1 минуту. Образовавшийся хлорид мышьяка (III) экстрагируют бензолом дважды по 5 мл в течение 3 мин. Бензольные экстракты 2 раза промывают концентрированной соляной кислотой по 2 мл в присутствии 1—2 мг солянокислого гидразина. Из бензольного экстракта хлорид мышьяка трижды реэкстрагируют водой порциями по 2 мл. Водную вытяжку переносят в кварцевую чашку, добавляют 6 капель HNO_3 и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—6 каплями бидистиллята, 1 каплей 5 н. серной кислоты, 1 каплей концентрированной соляной кислоты и выпаривают до удаления запаха. Остаток переносят с помощью бидистиллята в пробирку с притертой пробкой так, чтобы объем всей жидкости был не более 6 мл, добавляют 0,25 мл 1%-ного молибдата аммония в 5 н. серной кислоте, 0,1 мл 0,15%-ного гидразин сульфата, нагревают 10 минут на водяной бане, мышьяково-молибденовую синь в пробирке экстрагируют 0,4 мл изоамилового спирта, который также переводится в делительную воронку на 15 мл. После минутного встряхивания и отстаивания кислотный слой сливают, экстракт промывают четырежды по 4 мл 0,5 н. раствором H_2SO_4 в присутствии аскорбиновой кислоты (0,1 г аскорбиновой кислоты на 100 мл 0,5 н. H_2SO_4), реэкстрагируют водным раствором аммиака по 1,5 мл, собирая реэкстрагенты в мерные колбочки на 25 мл. К 6 мл реэкстракта в колбочке добавляют 11 мл 6,0 н. соляной кислоты, 0,5 мл свежеприготовленного 0,04%-ного раствора роданида калия и до метки 3н. HCl , перемешивают. После 10-минутного стояния фотометрируют на ФЭК-Н-57 при светофилтре с максимумом пропускания в 453 мкм с толщиной слоя кюветы 5 см. Определение можно закончить по стандартной шкале. Содержание мышьяка получают умножением найденного количества молибдена на коэффициент 0,06006. Растворы после отделения мышьяка выпаривают под лампой до влажного остатка, который растворяют в 10 мл 6 н. HCl , нейтрализуют раствором аммиака, доводят рН до ~ 2 , содержимое чашки переносят в делительную воронку, добавляют 2,5 мл 6 н. HCl , ополаскивая ее чашку, 3 мл 5%-ного молиб-

Таблица 1

Проверка точности определения мышьяка, кремния, фосфора по роданиду молибдена

Мышьяк				Фосфор				Кремний			
взято, мкг	найдено, мкг	абсолютная ошибка, мкг	относительная ошибка, %	взято, мкг	найдено, мкг	абсолютная ошибка, мкг	относительная ошибка, %	взято, мкг	найдено, мкг	абсолютная ошибка, мкг	относительная ошибка, %
2,31	2,18	-0,13	-5,6	1,0	0,917	-0,083	-8,3	0,2	0,2196	+0,0196	+9,8
2,31	2,31	0,00	0,00	1,0	0,98	-0,02	-2,0	0,2	0,221	+0,021	+10,50
2,31	2,35	+0,04	+1,73	3,0	2,82	-0,18	-6,0	0,2	0,1952	-0,048	-24,0
2,31	2,41	+0,10	+4,43	3,0	2,93	-0,07	+2,33	0,3	0,366	+0,066	+22,0
				3,0	3,12	+0,12	+4,00	0,3	0,329	+0,029	+9,67
				3,0	3,23	+0,23	+7,7	0,3	0,3059	0,006	+2,0

Таблица 2

Результаты определений мышьяка, фосфора и кремния в заводском образце железа

Мышьяк				Фосфор				Кремний			
n	найдено		максимальное отклонение от средн. %	n	найдено		максимальное отклонение от среднего %	найдено		максимальное отклонение от среднего %	
	мкг	%			мкг	%		мкг	%		
10	1,49	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$+1,5 \cdot 10^{-4}$ $-5,7 \cdot 10^{-5}$	5	2,54	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$+1,43 \cdot 10^{-4}$ $-1,53 \cdot 10^{-4}$	96,25	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$+1,65 \cdot 10^{-3}$ $-2,1 \cdot 10^{-3}$	
6	1,26	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$+1,5 \cdot 10^{-5}$ $-1,9 \cdot 10^{-5}$	6	2,39	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$+1,38 \cdot 10^{-4}$ $-1,56 \cdot 10^{-4}$	95,00	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$+1,2 \cdot 10^{-3}$ $-1,7 \cdot 10^{-3}$	
8	0,52	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$+9,4 \cdot 10^{-5}$ $-2,2 \cdot 10^{-5}$					48,65	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$+1,6 \cdot 10^{-3}$ $-8,0 \cdot 10^{-4}$	
2	0,71	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$+1,8 \cdot 10^{-5}$ $-1,2 \cdot 10^{-5}$					48,35	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$+9,0 \cdot 10^{-4}$ $1,9 \cdot 10^{-3}$	

n — число определений.

дата аммония и воды до 25 мл. Содержимое воронки энергично взбалтывают в течение 1 минуты, после пятиминутного стояния экстрагируют дважды 5—10 мл эфира. Обе эфирные вытяжки промывают четыре раза по 5 мл 0,6 н. соляной кислоты, сливают в мерную колбочку на 25 мл, воронку споласкивают два раза по 3 мл аммиачного раствора, добавляют 1 мл едкого калия и подогревают на водяной бане для удаления эфира и разложения фосформолибденового комплекса. После охлаждения добавляют 7 мл 8,5 н соляной кислоты, все необходимые реактивы и фотометрирование роданида молибдена проводят так же, как при определении мышьяка. Содержание фосфора получают умножением найденного количества молибдена на коэффициент 0,0269.

Для определения кремния растворы после отделения фосфора и промывная жидкость сливаются во фторопластовую чашку, подогревают под лампой для удаления эфира и уменьшения объема до 1/3. Содержимое чашки переносят количественно в делительную воронку, после охлаждения доводят pH до 1,5—2 аммиаком, добавляют 4 мл 10%-ного молибдата аммония, при этом образуется обильный осадок, перемешивают, после 10-минутного стояния добавляют 3 мл н. серной кислоты (осадок полностью растворяется), экстрагируют 3 раза по 3 мл н. бутанолом, собирая бутанольные экстракты в другую делительную воронку, где они промываются 4 раза по 5 мл 2 н. серной кислотой. К промытому бутанольному экстракту прибавляют аммиачный раствор и реэкстрагенты собирают в мерную колбочку на 25 мл. Добавляют 1 мл едкого калия, перемешивают, через 10—15 минут прибавляют 7 мл 8,5 н. соляной кислоты, все остальные реактивы и фотометрирование роданида молибдена проводят так же, как при определении мышьяка.

Содержание кремния получают, умножив найденное количество молибдена на коэффициент 0,02439.

Опытные данные, полученные при анализе железа, приведены в табл. 2.

Выводы

Разработана методика определения следов мышьяка, фосфора, кремния из одной навески в железе высокой чистоты. Чувствительность метода 10^{-5} — 10^{-6} %. Ошибка определения не превышает $\pm 25\%$. Продолжительность анализа 8—10 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Алексеев. Журнал «Заводская лаборатория», XI, 2—3, стр. 534—536, 1945.
2. Н. А. Филиппова, А. И. Кузнецова. Журнал «Заводская лаборатория», стр. 536—546, 1950.
3. Клейбо и Дженсон. Journal of Research of National Bureau of Standards. May 1959, V. 62, № 5, Washington 25, D. C. p 201.
4. Paul J. Одновременное определение мышьяка и фосфора. «Microchim acta», № 5—6, стр. 830—835, 1965.
5. Paul J. Одновременное определение кремния и фосфора при совместном присутствии. «Analyt chim. acta». 23, № 2, стр. 178—182, 1960.
6. Саканоуэ «Бунсэки кагаку. Japan Analyst». 1959, 8, № 10, стр. 675—677. Цитируется по РЖ «Химия», 73115, № 18, 1960.
7. А. Л. Давыдов, Б. Е. Резник, В. М. Вайсберг. «Заводская лаборатория», № 8, 1033, 1939.
8. Л. И. Кокорин, К. Д. Васильева. «Заводская лаборатория», XII, 123, 1946.
9. И. П. Алимариц, В. С. Зверева. Труды института прикладной минералогии, 63, 3, 1934.
10. Е. М. Рудинская-Покровская. Гигиена труда и техника безопасности. 15 (5), 90, 1937.
11. Методы анализа веществ высокой чистоты. Стр. 349, 355. Изд-во «Наука», М., 1965.