

**ЭКСТРАКЦИОННО-АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ СУРЬМЫ В РАСТВОРАХ
NaCl и HCl ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

Ю. А. КАРБАИНОВ, С. Н. КАРБАИНОВА

(Представлена научным методическим семинаром ХТФ)

Ранее [1] был предложен метод экстракционной амальгамной полярографии с накоплением (метод ЭАПН), сущность которого заключается в определении микроконцентраций элементов непосредственно в экстрактах. Метод ЭАПН обеспечивает двойное концентрирование определяемого элемента (экстракционное и электрохимическое), исключает операцию реэкстракции, упрощает аппаратное оформление анализа, обеспечивает сокращение расхода реактивов по сравнению с обычным вариантом с реэкстракцией. Этот метод был применен для определения следов сурьмы в модельных растворах 0,8%-ного NaCl и 0,5%-ной HCl.

Согласно литературным данным, количественное отделение сурьмы от основы может быть достигнуто экстракцией с помощью этилацетата [2], диизопропилового эфира [3], метилизобутилкетона, четыреххлористого углерода, хлороформа [4] и др. В нашем случае наиболее подходящим оказался хлороформ. Исследования по экстракционной АПН начинаются, как правило, с подбора электропроводящей системы, одним из компонентов которой является анализируемый экстракт.

Нами изучена электропроводность двойной неводной системы хлороформ—0,2 N NH₄NO₃ в этиловом спирте (96⁰/₀-ный) при разном объемном соотношении этих компонентов в смеси.

Измерение электропроводности проводили по методу Кольрауша. Изотерма удельной электропроводности представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что при соотношении компонентов 1:1 электропроводность раствора равна 0,003 ом⁻¹ см⁻¹, что только на порядок ниже величины электропроводности водного 0,1 N KCl (0,012 ом⁻¹ см⁻¹) при 25°C. С увеличением доли этилового спирта электропроводность двойной неводной смеси продолжает увеличиваться.

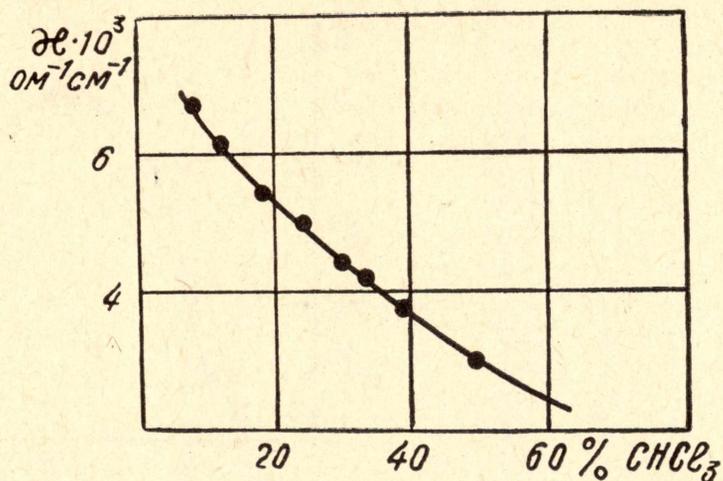


Рис. 1. Изотерма удельной электропроводности смеси хлороформ — $0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в 96%-ном этиловом спирте

Исходя из полученных данных, при амальгамно-полярографическом определении следов сурьмы в NaCl и HCl , хлороформенный экстракт сурьмы смешивался с $0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в этиловом спирте в соотношении 1:2. Мы не взяли более высокого содержания этанола в двойной неводной смеси, так как с увеличением доли спирта концентрация определяемого элемента уменьшается, следовательно, уменьшается и чувствительность определения.

Из литературных данных известно [4], что с помощью хлороформа трехвалентная сурьма чаще всего извлекается в виде диэтилдитиокарбаминатных комплексов. В качестве маскирующих агентов при этом используют иодид калия и трилон Б. Однако в литературе отсутствуют однозначные данные относительно оптимального рН экстракции в этих условиях. Выяснению этого вопроса была посвящена определенная часть наших исследований. Методика эксперимента заключалась в следующем: 15 мл $0,8\%$ -ного NaCl переносили в делительную воронку емкостью на 100 мл , смешивали с $2,5 \text{ мл}$ 5% -ного трилона Б, $2,5 \text{ мл}$ 5% -ного KI^1 , 5 мл $0,5\%$ -ного NaДДК . После этого в анализируемую смесь делалась определенная добавка стандартного раствора SbCl_3 и при разном рН раствора, которое регулировали с помощью HCl или NaOH , сурьму экстрагировали $2,5 \text{ мл}$ хлороформа в течение 1 мин . Интервал рН, изученный в работе, был равен 1-9. Полученные результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что высота анодного пика сурьмы и, следовательно, процент извлечения увеличивается с увеличением рН от 1 до 7. Дальнейшее увеличение рН способствует уменьшению высоты анодного пика. Этот опытный факт, вероятно, можно объяснить гидролизом соли сурьмы в щелочном растворе.

В работе также были проведены исследования по выяснению оптимального потенциала электролиза в хлороформенном экстракте сурьмы с $0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в этаноле (соотношение компонентов 1:2). С увеличением потенциала электролиза в катодную область высота анодного пика сурьмы увеличивается. Однако, начиная с потенциала $0,9 \text{ в}$, с увеличением потенциала электролиза высота анодного пика заметно уменьшается. Это обстоятельство, по-видимому, связано прежде всего с выде-

¹ Было выяснено, что указанные соотношения иодида калия и трилона Б при определении $10^{-5}\%$ сурьмы являются оптимальными.

лением газообразного водорода и его адсорбцией на поверхности электрода, вследствие этого рабочая поверхность электрода уменьшается, что и приводит к уменьшению высоты анодного пика.

Полученные результаты позволили разработать экстракционно-амальгамно-полярографический метод определения следов сурьмы в модельных растворах 0,8%-ного NaCl и 0,5%-ного HCl. Метод является высокочувствительным, достаточно точным, быстрым и простым в выполнении. Чувствительность определения зависит от величины объема раствора 0,8%-ного NaCl или 0,5%-ного HCl, взятого для анализа. При объеме 50 мл она составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$. Важно отметить, что увеличение объема NaCl или HCl не вызывает каких-либо осложнений в выполнении анализа, в частности, оно не увеличивает общую продолжительность анализа. Общая продолжительность анализа двух параллельных проб и одной холостой не более 1 часа. Относительная ошибка определения не превышает $\pm 10 \div 15\%$.

Методика экстракционно-амальгамно-полярографического определения следов сурьмы в модельных растворах 0,8%-ного NaCl и 0,5%-ной HCl:

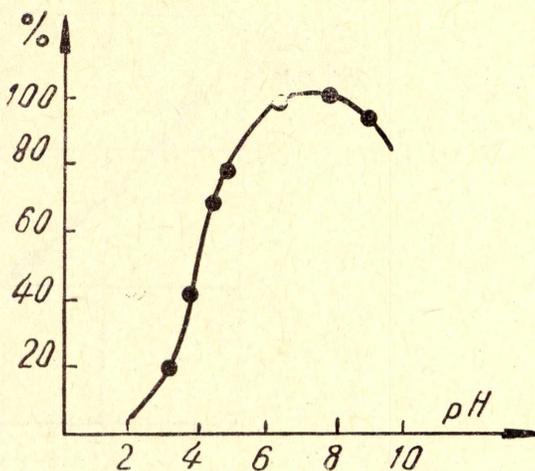


Рис. 2. Процент извлечения сурьмы в зависимости от pH раствора

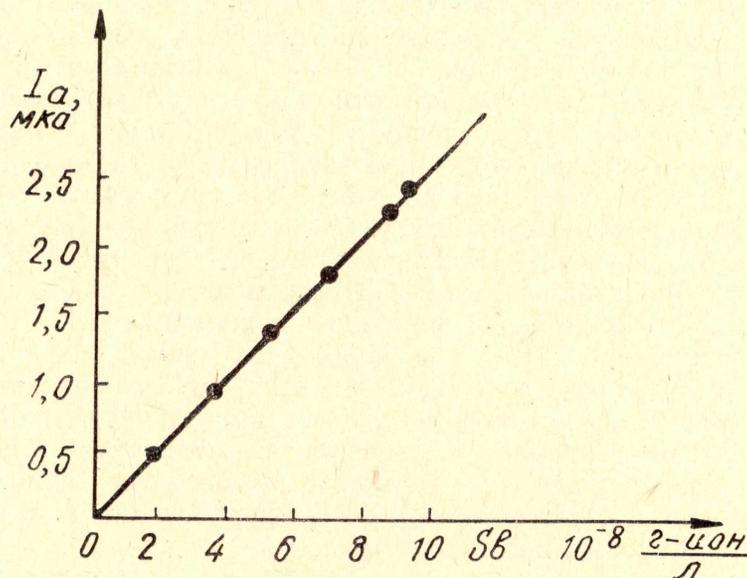


Рис. 3. Зависимость высоты анодного пика от концентрации ионов сурьмы в исходном растворе (экстракция из 0,8%-ного NaCl)

50 мл 0,8%-ного NaCl или 50 мл 0,5%-ной HCl, предварительно нейтрализованной NaOH, переносят в делительную воронку емкостью на 150 мл. Дают 6 мл 5%-ного раствора трилона Б, 6 мл 5%-ного KI, 8 мл 0,5%-ного NaДДК. Содержимое тщательно размешивают и экстрагируют

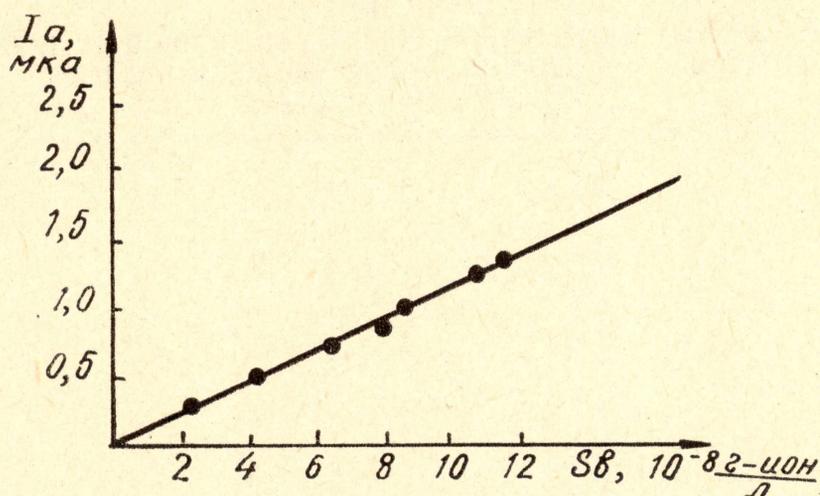


Рис. 4. Зависимость высоты анодного пика от концентрации ионов сурьмы в исходном растворе (экстракция из 0,5%-ной HCl)

ют хлороформом, порциями в 1,5 мл дважды по 1 минуте каждый раз. Объединенный экстракт переносят в ячейку для полярографирования, смешивают с 6 мл 0,2 N NH_4NO_3 в C_2H_5OH и после предварительной очистки раствора от кислорода азотом, полярографируют. Содержание сурьмы определяют или по калибровочному графику или методом добавок стандартного раствора.

Условия анализа: потенциал электролиза $\varphi_э = -0,8$ в. Время электролиза $t_э = 3$ мин. Чувствительность по прибору $1 \cdot 10^{-9}$ а/мм.

На рис. 3 и 4 представлены калибровочные графики, полученные в интервале изменения концентрации сурьмы в исходном растворе $2-12 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов. Автореферат кандидатской диссертации, Томск, 1965.
2. I. Khorasani, M. Khundkar. Anal. Chim. Acta, 21, 24, 1959.
3. C. Gallzi, S. Manschi. Metallurgia, 58, 311, 1966.
4. И. Стары. Экстракция хелатов. «Мир», 1966.