

Металл	Введено металла, мкг	Найдено золота, мкг	Металл	Введено металла, мкг	Найдено золота, мкг
Никель	58,70	0,29±0,02	Цинк	0,25	0,29±0,02
	0,31	0,30±0,03		Кадмий	0,18
Кобальт	58,90	0,31±0,03	Железо	0,30	0,29±0,02
	0,42	0,30±0,03		0,45	0,30±0,02
Медь	0,20	0,30±0,02			

На основании полученных данных мы разработали методики экстракционного отделения золота от ряда металлов. В интервале рН 4,2—5,2 можно количественно отделить золото от макроколичеств Ni и Co экстракцией 1 М раствором капроновой кислоты и 0,5 М бензиламином в CHCl_3 . В этих условиях кобальт и никель не экстрагируются. Отделение золота от меди, цинка и кадмия основано на экстракции хлоридного комплекса Au (III) хлороформными растворами пиридина при рН 1,5—2,2, тогда как указанные металлы находятся в этих условиях в неэкстрагируемой форме. При отделении золота от железа использовали смесь капроновой кислоты и бензиламина в присутствии винной кислоты. Экстракция железа при рН 7,5—8,0 полностью маскируется. Содержание металлов в обеих фазах после разделения контролировали атомно-абсорбционным методом. Полученные данные приведены в таблице, из которой видно, что предлагаемые методики дают удовлетворительные результаты.

1. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота.— М.: Наука, 1973.— 90 с.
2. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чугалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов.— М.: Наука, 1973, с. 144—153.
3. Радиоактивационный метод определения селена, теллура и золота в природных водах / А. А. Абдулаев, Э. Б. Шарипов, У. Худайбергенов, А. С. Хасанов.— Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 2, 1971, с. 71—72.
4. Худайбергенов У., Ганиев А. Г., Каримкулов Д. Нейтроно-активационный метод определения золота в горных породах с применением хинолина.— В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Metallurgy, 1971, с. 302—305.
5. Худайбергенов У., Ганиев А. Г., Каримкулов Д. Экстракционно-радиоактивационное определение золота и палладия в горных породах.— В кн.: Активационный анализ благородных металлов. Ташкент: Фан, 1970, с. 93—101.

Киевский
государственный университет

Поступила
12 октября 1982 г.

УДК 541.49:542.61:543.70:546.817

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С БРОМИД-ИОНАМИ И МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

П. П. Киш, Я. Р. Базель, И. С. Балог

Для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств свинца наиболее часто применяют дитизон [1] и арсазен [2]. Эти методы являются довольно чувствительными, однако селективность их невысокая. Определению свинца мешают Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Bi, Sb, Sn, Co, Ni, Fe и др. Кроме того, дитизон неустойчив и легко окисляется, а необходимость применять для маскирования мешающих катионов CN^- -ионов уменьшает практическую ценность реактива. Другие реагенты, применяемые для фотометрического определения свинца, также являются малоселективными [3].

Высокой селективностью обладают методы, основанные на экстракции и фотометрировании ионных ассоциатов, образованных ацидо-комплексами металлов с основными красителями [4, 5]. Они представ-

ляют несомненный интерес для определения свинца (подобных данных в литературе мы не нашли). Нами установлено [6], что свинец в присутствии галогенид-ионов и основных красителей образует также экстрагируемые комплексные соединения.

В настоящей работе изучены условия комплексообразования и экстракции свинца с бромид-ионами и малахитовым зеленым (МЗ) и разработана высокоизбирательная методика экстракционно-фотометрического определения свинца. Исходный раствор нитрата свинца гото-

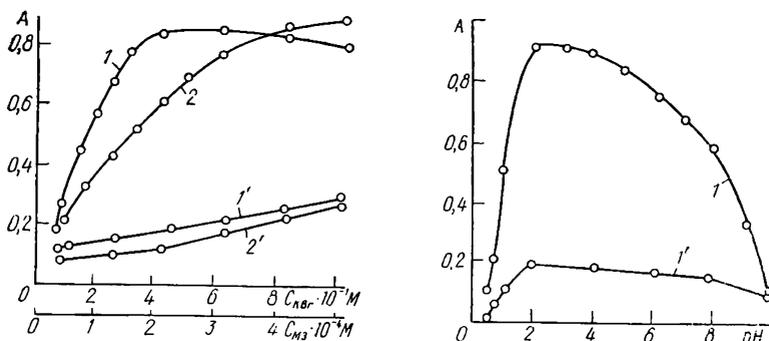


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации лигандов: 1 — КВг при $4 \cdot 10^{-4}$ М МЗ; 2 — МЗ при 0,4 М КВг; 1', 2' — соответственно для холостых опытов ($4 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л Pb^{2+} , рН 3, экстрагент — бензол).

Рис. 2. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов тройного комплекса свинца (1) и реактива (1') от кислотности водной среды ($4 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л Pb^{2+} , 0,4 г·ион/л Br^- , $4 \cdot 10^{-4}$ М МЗ, $l=1$ см).

вили растворением точной навески соли «ос. ч.» в бидистилляте. Концентрацию бромид-ионов в растворе создавали добавлением раствора КВг «х. ч.». Растворы МЗ в воде готовили по точной навеске хлорида красителя, дважды перекристаллизованного из метилового спирта. Кислотность среды регулировали добавлением ацетатно-аммиачной буферной смеси или серной кислоты. Значения рН растворов измеряли на рН-метре 121 со стеклянным электродом, оптическую плотность растворов — на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Спектры поглощения снимали на СФ-18.

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции трехкомпонентного соединения свинца изучено влияние кислотности среды, концентрации бромид-ионов и реагента, природы растворителя и времени экстракции на коэффициент распределения свинца. В качестве экстрагентов были испытаны алифатические и ароматические углеводороды, спирты, кетоны, эфиры уксусной кислоты, галогенопроизводные углеводородов и некоторые другие органические растворители. Лучшие результаты получены в случае применения бензола и его гомологов.

Оптическая плотность экстрактов трехкомпонентного комплекса свинца имеет максимальное и постоянное значение в интервале концентрации бромид-ионов в водной фазе 0,4—0,5 г·ион/л. Дальнейшее увеличение концентрации бромид-ионов в водном растворе приводит к уменьшению оптической плотности экстрактов, что связано с образованием высокозарядных бромидных комплексов свинца, которые не экстрагируются с МЗ. Для достижения максимальной оптической плотности экстрактов комплекса концентрация МЗ в водном растворе должна быть равной $4 \cdot 10^{-4}$ М (10-кратный избыток красителя) (рис. 1).

Оптимальная кислотность водной фазы при извлечении трехкомпонентного комплекса свинца бензолом находится в пределах рН 2—4 (рис. 2), где оптическая плотность экстрактов мало изменяется с изменением рН раствора. Равновесие экстракции устанавливается за 40 с. Оптическая плотность окрашенных экстрактов трехкомпонентного

соединения свинца не изменяется в течение 1 ч. Закон Бера для окрашенных экстрактов соблюдается при концентрации Pb 0,1—12 мкг/мл. Оптимальное соотношение фаз при извлечении бензолом $V_b : V_o = 1 : 1$. Дальнейшее увеличение объема водной фазы (при фиксированном $V_o = 5$ мл) приводит к уменьшению оптической плотности экстрактов трехкомпонентного комплекса свинца. В оптимальных условиях комплексообразования и экстракции сняты спектры поглощения трехкомпонентного комплекса свинца и реагента. Максимум поглощения экст-

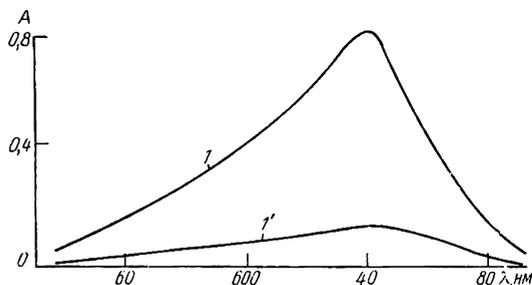


Рис. 3. Спектры поглощения бензольных экстрактов тройного комплекса свинца (I) и реагента (I') ($4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Pb^{2+} , 0,4 г-ион/л Brg^- , $4 \cdot 10^{-4}$ М МЗ, pH 2, $l = 0,5$ см).

рактов комплекса находится при 640 нм (рис. 3); условный молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 32000$.

Методами изомолярных серий, относительного выхода и методом сдвига равновесия установлено, что в оптимальных условиях образуется и экстрагируется комплекс, в котором соотношение $Pb^{2+} : Brg^- : MZ = 1 : 3 : 1$. Спектры поглощения экстрактов комплекса и водного раствора МЗ аналогичны. Это характерно при образовании ионных ассоциатов. Состав экстрагируемого соединения можно выразить общей формулой (МЗ) $[PbBrg_3]$.

Изучено влияние посторонних ионов на оптическую плотность экстрактов комплекса свинца. Определению 20 мкг свинца не мешает граммовое количество щелочных и щелочно-земельных металлов, 500—1000-кратное количество Al, Cr, Ni, Co, 300-кратное — Mn (II), Fe (II), 100-кратное — Zn, Ge и Tl (I), 50-кратное — Fe (III), 5-кратное — Sn (II) и (IV), In, 2-кратное — Cu, равное количество Sb (III) и Cd. Мешают определению Hg, Ag и Bi (III). Свинец можно определять в присутствии сульфатов, тартратов и 300—500-кратного количества фторидов, хлоридов, ацетатов и 100-кратного — нитратов. Трилон Б, тиомочевина, оксалат и тиосульфат-ионы занижают результаты.

Полученные нами данные о влиянии посторонних катионов и анионов на определение свинца в виде бромидного комплекса с малахитовым зеленым показывают, что этот метод превосходит по избирательности дитизоновый и все другие известные фотометрические методы [3, 7]. При определении свинца с МЗ для устранения влияния многих элементов отпадает необходимость проводить предварительное экстракционное отделение свинца в виде иодидных комплексов или диэтилдитиокарбамата и использовать для маскирования высокотоксичный цианид калия, как в дитизоновом методе [7]. На основании получен-

Результаты определения свинца в различных объектах ($n=6$; $P=0,95$)

Анализируемый материал	Введено Pb, мкг	Найдено Pb, за вычетом введенного (x), %	Относительное стандартное отклонение S_r	Доверительный интервал $\bar{x} \pm \epsilon_\alpha$
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0—12	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,031	$1,6 \pm 0,05$
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0—10	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,038	$1,3 \pm 0,05$
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0—12	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,034	$5,9 \pm 0,21$
Полупроводниковая пленка Pb—Ge—S	0—16	55,2	0,019	$55,2 \pm 1,1$

ных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения свинца. Правильность анализа проверяли методом добавок. Результаты приведены в таблице.

В пробирки с притертыми пробками помещали исследуемый раствор, добавляли 0,5 мл 4 М КВг, 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора МЗ и доводили объем ацетатно-аммиачным буферным раствором с рН 3 до 5 мл. Добавляли 5 мл бензола и экстрагировали 1 мин, отделяли органическую фазу, центрифугировали и измеряли оптическую плотность экстрактов в кювете с толщиной слоя 1 см на спектрофотометре при 640 нм или на ФЭК-56 со светофильтром № 8 относительно экстракта холостого опыта. Количество свинца находили по калибровочному графику, построенному аналогично.

Для определения свинца в сернокислых солях алюминия, никеля, кобальта навеску соли (0,05—0,5 г) растворяли в бидистилляте, перенесли в пробирки с притертыми пробками и далее поступали, как при определении свинца в чистых солях.

При определении свинца в полупроводниковых пленках Pb—Ge—S подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой помещали на дно стакана объемом 50 мл, добавляли 2 мл HNO_3 (1 : 1), 2—3 капли бромной воды и при нагревании пленку растворяли. Затем тefлоновыми щипчиками вынимали подложку и ополаскивали 5 мл бидистиллята. Массу пленки находили по разности масс с подложкой до и после растворения. Раствор выпаривали до влажных солей, остаток растворяли в 5 мл 0,1 М H_2SO_4 и перенесли в мерную колбу емкостью 25 мл. Добавленным 0,5 М раствором КОН нейтрализовали до рН 3—5 и доводили до метки бидистиллятом. Отбирали аликвотную часть раствора (5—20 мкг Pb) и далее определение проводили, как описано выше.

1. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение.— М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 450 с.
2. *Лукин А. М., Черная Л. С., Соснина А. И.* Об экстракционном определении свинца с помощью арсезена.— Завод. лаб., 1962, 28, № 4, с. 398—401.
3. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов.— М. : Мир, 1971.— 341 с.
4. *Блюм И. А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.— М. : Наука, 1970.— 219 с.
5. *Пилипенко А. Т., Тананайко М. М.* Применение разполигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
6. *Киш П. П., Базель Я. Р., Балог Й. С.* Экстракция и фотометрическое определение свинца основными красителями.— В кн.: VI Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тезисы докл. Ч. II. Кемерово, 1971, с. 221.
7. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов элементов.— М. : Мир, 1964.— 499 с.

Ужгородский
государственный университет

Поступила
15 июля 1982 г.

УДК 543.422

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЛУПРОДУКТАХ И ОТХОДАХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю. В. Зельюкова, Т. О. Дидоренко

Чувствительные методы определения ртути, являющейся элементом-индикатором месторождений различных металлов, представляют интерес для геохимиков при анализе полиметаллических руд. В полупродуктах и отходах металлургического производства требуется систематический контроль содержания примеси ртути как одного из опаснейших металлов-токсикантов.

В данной работе описан беспламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути в полупродуктах и отходах свинцово-цинкового производства [1]. Метод основан на измерении поглощения света 253,7 нм атомами ртути, выделяемыми из анализируемого раствора потоком воздуха после ее восстановления до элементного состояния. В работе использовали атомно-абсорбционный фотометр на основе монохроматора СФ-4 и фотоумножителя ФЭУ-71, описанного ранее [2]. Источником резонансного излучения ртути служила бактерицидная лампа БУВ-15. Между источником света и входной щелью моно-