

1. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Спектры и строение комплексов переходных металлов с тетраденататными макроциклическими лигандами.— Успехи химии, 1980, 49, № 10, с. 2032—2063.
2. Азотсодержащие макроциклические соединения как экстрагенты для избирательно-го извлечения меди / Ю. А. Золотов, Г. А. Ларикова, В. А. Бодня и др.— Докл. АН СССР, 1981, 258, № 4, с. 889—892.
3. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. О возможности применения азотсодержащих макроциклов в качестве экстракционных реагентов.— Орган. реагенты в аналит. химии, 1981, вып. 4, с. 66—68.
4. Назаренко А. Ю. Экстракция разнолигандных комплексов меди с некоторыми макроциклическими аминами и хелатообразующими анионами.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, 25, № 5, с. 598—600.
5. Сухан В. В. Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— К., 1980.—54 с.
6. Douglas B. E. Inorganic synthesis, v. 18. New York: F. Willey, 1978, p. 2—15.
7. Sadasivan N., Kernohan J. A., Endicott J. F. Cobalt (III) complexes containing Schiff base amine ligand.— Inorg. Chem., 1967, 6, N 4, p. 770—780.
8. Назаренко А. Ю. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиаминном.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 306—309.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 06.12.82

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В. Б. Ищенко, Я. С. Пилипюк, И. В. Пятницкий, В. В. Сухан

Одна из проблем атомно-абсорбционного анализа — устранение влияния макрокомпонента на определение микропримесей. Этого влияния можно избежать введением в пробу различных спектроскопических буферов или использованием высокотемпературного пламени. Однако буферирование часто приводит к межэлементному влиянию и, следовательно, усложнению методики анализа. В таких случаях широко применяются комбинированные приемы анализа, заключающиеся, например, в предварительном отделении микропримесей от элемента-основы экстракцией с последующим их определением в экстрактах [1].

Для экстракционного выделения элементов в широком интервале рН можно использовать монокарбоновые кислоты с добавками органических азотсодержащих оснований [2]. Последующее атомно-абсорбционное определение элементов в экстрактах позволяет значительно упростить и ускорить анализ [3].

Цель нашей работы — разработать методики экстракционного отделения от макроколичеств меди малых количеств свинца, железа, цинка, никеля, кобальта и марганца для их последующего атомно-абсорбционного определения. В качестве экстрагента мы использовали смесь 1 М капроновой кислоты и 0,5 М бензиламина в хлороформе. Концентрацию металлов в равновесных фазах измеряли атомно-абсорбционным методом по методике, описанной в работе [4].

Влияние бензиламина на экстракцию малого количества названных элементов капроновой кислотой показано на рис. 1. Все металлы извлекаются практически количественно и в достаточно широких пределах рН. Однако из-за перекрытия экстракционных кривых выделить медь от остальных катионов металлов не удается. Поэтому мы изучили влияние на экстракцию металлов тиомочевинного лиганда. Введение 1 М раствора тиомочевинного лиганда полностью маскирует извлечение большого количества меди. Из рис. 2 видно, что в этих условиях количественно извлекаются только свинец, железо и цинк в интервале рН 4,5—7.

При сжигании хлороформных растворов в низкотемпературном пламени (пропан-бутана с воздухом) расходуется большое количество горючего газа и выделяется хлористый водород с примесями фосгена. Для удаления этих токсичных веществ требуется мощная вытяжная система. Кроме того, предел обнаружения большинства изучаемых элементов слишком высок и составляет $1 \cdot 10^{-3}$ г·ион/л. Мы заменили хлороформ толуолом, который можно использовать также в качестве горючего вещества. Изучили экстракцию названных элементов 1 М раствором капроновой кислоты в толуоле без добавки бензиламина и в

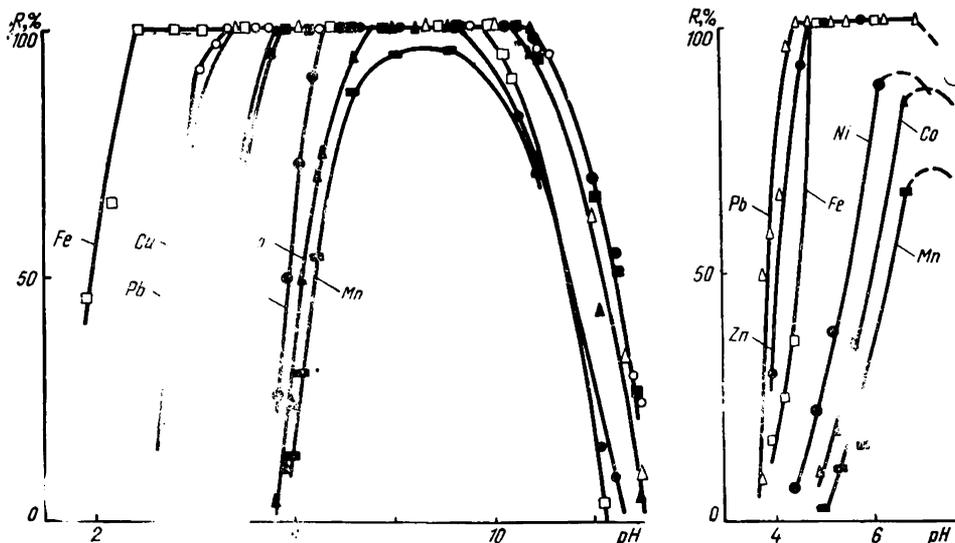


Рис. 1. Экстракция катионов металлов хлороформным раствором 1 М капроновой кислоты с 0,5 М бензиламином. $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л. Объемы фаз по 10 мл. Время экстракции 3 мин.

Рис. 2. Влияние 1 М раствора тиомочевины на реэкстракцию элементов после их извлечения хлороформным раствором 1 М капроновой кислоты с 0,5 М бензиламином. $C_{Cu^{2+}} = 8 \cdot 10^{-1}$, $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л. Объем фаз по 10 мл.

его присутствии. Содержание металлов в толуольных экстрактах определяли атомно-абсорбционным методом по описанной ниже методике. Экстракционное равновесие достигалось за 5 мин контактирования фаз. В отсутствие амина железо, медь, свинец и цинк извлекали толуольным раствором капроновой кислоты практически количественно, а остальные элементы всего на 20—40 % (рис. 3). Из рис. 4 видно, что введение 0,5 М бензиламина в толуольный раствор капроновой кислоты, как и в случае хлороформа, приводит к увеличению степени экстракции и расширению оптимальных пределов pH количественного извлечения металлов. Опыты показали, что при введении в экстракционную систему тиомочевины можно отделить катионы некоторых металлов от меди. Эксперимент проводили следующим образом: экстрагировали элементы (в том числе и большие содержания меди) толуольным раствором смеси 1 М капроновой кислоты с 0,5 М бензиламином в течение 5 мин при оптимальных условиях. Затем в двухфазную систему вводили 5 мл 1 М раствора тиомочевины и реэкстрагировали медь до обесцвечивания органической фазы. В водной фазе определяли равновесное pH реэкстракции, а неводную фазу сливали в мерную колбу емкостью 25 мл, доводили объем до метки метанолом, перемешивали и распыляли в атомизатор спектрофотометра «Сатурн». В качестве фонового раствора использовали смесь метанола с толуолом в соотношении 1 : 1, который распыляли через второй распылитель, смонтированный рядом с основным. Это дало возможность создать оптимальные условия распыления и сжигания толуольных экстрактов в пропан-бутан-воздушном пламени. Кроме того, указанную смесь можно использовать в качестве горючей смеси без подачи пропан-бутана.

Из рис. 5 видно, что железо, свинец и цинк можно полностью отделить от большого количества меди в интервале рН 5,5—7. Остальные элементы частично маскируются тиомочевинной в процессе реэкстракции или количественная экстракция их наблюдается в узком интервале рН.

Для определения железа, свинца и цинка в бронзах и латунях навеску образца (0,1—1,0 г, в зависимости от содержания определяемых элементов) вносили в мерную колбу емкостью 50 мл, растворяли в 10—15 мл азотной кислоты (1:1), кипятили до полного удаления оксидов азота и коагуляции металоляной кислоты. После охлаждения доводили дистиллированной водой до метки и перемешивали. Затем в делительную воронку вместимостью 50 мл вводили 10 мл смеси 1 М капроно-

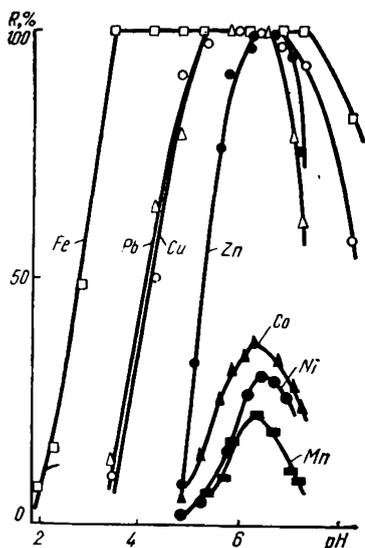


Рис. 3. Экстракция катионов металлов толуольным раствором 1 М капроновой кислоты. $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л. Объем фаз по 10 мл. Время экстракции 5 мин.

вой кислоты с 0,5 М бензиламином в толуоле, немного воды, 0,5—1 мл 4 М щелочи и встряхивали содержимое воронки в течение 1 мин. Аликвотную часть исследуемого образца (2—5 мл) вносили в делительную воронку и снова встряхивали в течение 5 мин, после

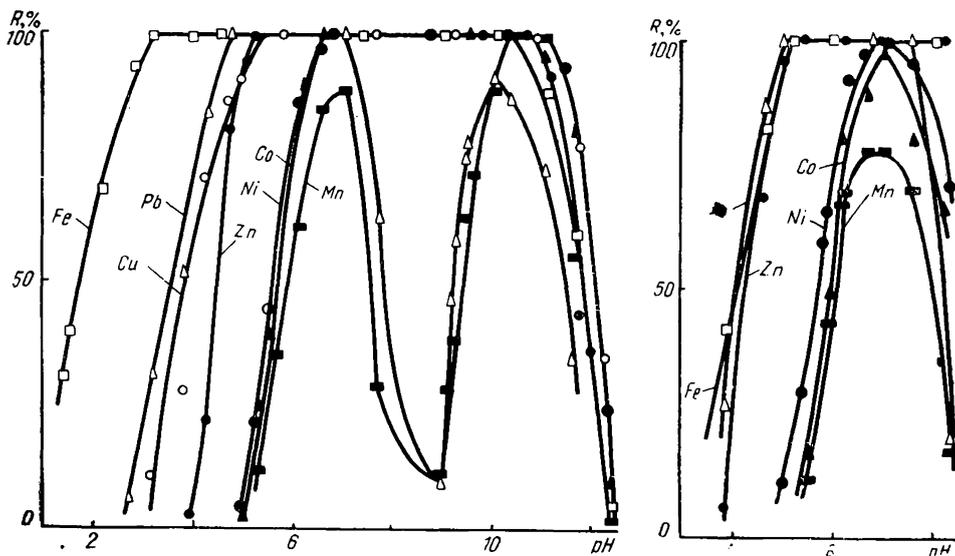


Рис. 4. Влияние рН на степень экстракции катионов металлов толуольным раствором 1 М капроновой кислоты в присутствии 0,5 М бензиламина. $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л. Объем фаз по 10 мл. Время экстракции 5 мин.

Рис. 5. Влияние 1 М раствора тиомочевины на реэкстракцию элементов после их извлечения толуольным раствором 1 М капроновой кислоты с 0,5 М бензиламином. $C_{Cu^{2+}} = 8 \cdot 10^{-1}$, $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л. Объем фаз по 10 мл.

чего вводили 5 мл 1 М раствора тиомочевины и реэкстрагировали медь до осветления органического слоя. После разделения фаз измеряли рН водного раствора, а органический слой переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, доводили до метки метанолом, перемешивали и распыляли в атомизатор спектрофотометра «Сатурн». Режим работы прибо-

ра при определении свинца, железа и цинка был практически одинаков; щель монохроматора — 0,2 мм, высота луча над плоскостью горелки — 7 мм, напряжение на ФЭУ — 900 В, расход окислителя и горючей смеси постоянный, поддиапазон измерений — для цинка 1 : 1, для железа и свинца 10 : 1. Использовали аналитические линии: железа — 248,3 нм, свинца — 283,3, цинка — 213,8. Показания прибора регистрировали автоматическим потенциометром КСП-4. Оптимизацию условий работы прибора проводили для достижения наилучшего соотношения сигнала к шуму, что позволяет проводить анализ с достаточной точностью. В условиях эксперимента предел обнаружения составляет (на одно деление): для свинца — 0,07 мкг/мл, для железа — 0,06 мкг/мл при толщине пламени 110 мм, для цинка — 0,2 мкг/мл при толщине пламени 15 мм.

Определение железа, свинца и цинка в стандартных образцах на основе меди ($\alpha=0,95$)

Марка образца	Содержание по паспорту, %	Количество определений	S	$\bar{S} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
Свинец				
М 88 ×	0,098	10	0,011	0,10 ± 0,007
М 106 ×	0,025	10	0,0034	0,023 ± 0,002
М 137 ×	0,010	10	0,0021	0,009 ± 0,002
М 254 ×	0,40	16	0,029	0,40 ± 0,02
М 545 ×	0,24	10	0,022	0,25 ± 0,02
М 234 ×	1,19	12	0,038	1,15 ± 0,02
Железо				
М 246 ×	0,050	8	0,0045	0,049 ± 0,004
М 233 ×	0,72	16	0,031	0,72 ± 0,02
М 234 ×	1,00	16	0,057	0,97 ± 0,03
М 253 ×	0,372	16	0,019	0,384 ± 0,01
М 254 ×	0,285	16	0,018	0,27 ± 0,01
М 152 ×	0,086	16	0,0086	0,089 ± 0,005
Цинк				
М 545 ×	0,083	8	0,0072	0,085 ± 0,006
М 106 ×	0,302	8	0,0089	0,298 ± 0,007

Результаты анализа стандартных образцов приведены в таблице, из которой видно, что использование смеси капроновой кислоты с бензиламином для экстракционного отделения микроколичеств свинца, железа и цинка с их последующим атомно-абсорбционным определением в экстрактах можно успешно применять для аттестации сплавов на основе меди. Предлагаемая методика имеет преимущества перед методиками, рекомендуемыми ГОСТ, прежде всего в экспрессности и возможности определения элементов из одной навески. Так, при определении железа, свинца и цинка в бронзах и латунях требуется отделение меди электролитическим способом [5], а при использовании атомно-абсорбционного метода необходимо буферирование растворов, что ведет к усложнению методики из-за межэлементного влияния.

1. Юделевич И. Г., Шабурова В. Г. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия в неводных средах. — В кн.: Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. Л., 1976, с. 72.
2. Пятницкий И. В., Сидоренко В. М., Сухан В. В. Экстракция аминных комплексов металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами. 1. Разделение меди и кобальта экстракцией пиридинатных комплексов энантовой кислотой. — Журн. аналит. химии, 1971, 26, № 4, с. 683—689.
3. Пилипюк Я. С. Экстракционное концентрирование некоторых элементов из природных вод в форме аминных комплексов с монокарбоновыми кислотами и их после-

дующее атомно-абсорбционное определение: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—К., 1979.—18 с.

4. *Сухан В. В., Пятницкий И. В., Ищенко В. Б.* Влияние бензиламина на экстракцию некоторых металлов капроновой кислотой.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 5, с. 544—546.
5. *ГОСТ 1953.* 2, 6, 7—79. Бронзы оловянные. Методы определения свинца, цинка и желсаза.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 10.03.83

УДК 535.379+543

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ПОМОЩИ СИЛОКСЕНА

Ф. Ф. Григоренко, Л. И. Дубовенко, Л. А. Стецкович

При действии перманганата, бихромата, ванадата и других сильных окислителей на суспензию силоксена в кислой среде возникает яркая хемилюминесценция (ХЛ), интенсивность которой зависит от количества силоксена и от концентрации окислителя [1]. Нами обнаружено, что свечение силоксена вызывает также тетрахлоороауратная кислота.

В настоящей работе изучена ХЛ реакция силоксена (Sil) с HAuCl_4 с целью выяснить возможность определения малых количеств золота в растворе. Был использован силоксен, синтезированный из силицида кальция по известной методике [2, 3]. Исходный раствор золота готовили растворением навески металлического золота высокой чистоты в смеси концентрированных азотной («ос. ч.») и соляной («х. ч.») кислот (1 : 3) с последующим упариванием раствора досуха и повторным растворением остатка в HCl . Полученный исходный раствор HAuCl_4 (0,0560 молей в 5 М растворе HCl) хранили в кварцевой колбе. Менее концентрированные растворы готовили ежедневно перед работой разбавлением исходного. Все растворы приготавливали на бидистиллированной воде, полученной перегонкой дистиллированной воды в кварцевом аппарате. Интенсивность ХЛ измеряли на хемилюминесцентном фотометре с ФЭУ-19А [4].

Кинетические кривые ХЛ в системе HAuCl_4 —Sil— HNO_3 при различных концентрациях HAuCl_4 приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением концентрации тетрахлоороаурата интенсивность ХЛ растет. Интересно было выяснить хемилюминесцентную активность HAuCl_4 по сравнению с активностью других, уже изученных окислителей. Для этого определяли относительный квантовый выход ХЛ тетрахлоороаурата с силоксеном по отношению к перманганату калия, квантовый выход которого принят равным единице [5]. Опыты проводили по следующей методике. В кювету вводили 2,5 мл 2 М раствора серной кислоты и бидистиллят в таком количестве, чтобы конечный объем был 5 мл. Затем добавляли 0,002 г Sil, определенное количество раствора HAuCl_4 и через заданные промежутки времени, при периодическом перемешивании смеси, записывали силу тока, которая пропорциональна интенсивности свечения. Раствор HAuCl_4 добавляли до тех пор, пока новая его порция больше не вызывала свечения. По полученным данным строили график, отражающий изменение интенсивности свечения J во времени τ от начала реакции до полного прекращения свечения. Сумму свечения определяли по весу вырезанной площади под кривой $J=f(\tau)$ [3].

После прекращения свечения твердый продукт реакции отфильтровывали через стеклянный фильтр. В фильтрате определяли концентрацию оставшегося HAuCl_4 фотометрическим методом по реакции с тиокетоном Михлера [6]. Количество HAuCl_4 , затраченное на окисление