

54
A87

спалл.

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. ЛЕНИНА

Н. АБДУСАЛЯМОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСТИЛЛИТНОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ И
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ РЯДА
ЭЛЕМЕНТОВ

(071 - аналитическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ташкент-1969

20

СК

Работа выполнена в Институте ядерной физики
Академии наук Узбекской ССР

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор А.И. Бусев
Кандидат химических наук А.Г. Ганиев

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Ф.М. Лемкин
Кандидат химических наук, доцент Н.В. Бабоев

Ведущее предприятие - Ташкентский
политехнический институт

Автореферат вваслан "19" апреля 1969 года
Защита состоится "8" мая 1969 года

На заседании совета по присуждению ученых степеней по
химическим наукам Ташкентского Государственного Универ-
ситета им. В.И. Ленина.

Ваши отзывы и замечания просим направлять по адре-
су:

г.Ташкент-95, ул. Университетская, Вузгородок
химический факультет ТашГУ им. В.И. Ленина

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной
библиотеке Университета (г.Ташкент, ул.Куйбышева,10)

Ученый секретарь Совета
доктор химических наук, профессор
О.С. Остроженко

О. Остроженко

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Узбекской ССР

54
A87

Органические реагенты широко применяются в химическом анализе неорганических веществ. Они обладают рядом ценных свойств; многие из них являются высокочувствительными и селективными. Органические реагенты позволяют создать быстрые, точные и достаточно селективные методы обнаружения, количественного определения, разделения и концентрирования неорганических ионов.

Из серосодержащих органических реагентов наиболее часто применяются тиокислоты, дитиозон и его производные, 8-меркаптохинолин, исантогенаты и особенно дитиокарбаматы, а также сравнительно новый реагент - дитиодитиофосфорная кислота (ДЭДФН) и ее производные, содержащие группу атомов >PSSH.

При сравнении аналитических свойств дитиодитиофосфорных кислот установлено, что они имеют ряд преимуществ, являясь сильными кислотами. Характерной особенностью их является взаимодействие только с элементами тяжелых металлов группы сероводорода и высокая устойчивость в кислых средах, образующихся соединений с ионами металлов. Некоторые соли интенсивно окрашены и хорошо растворимы в органических растворителях. Основываясь на свойствах дитиозон- и дитиодитиофосфорных кислот, разработаны гравиметрические и экстракционно-фотометрические методы определения которых элементов в чистых солях и не очень сложных по составу материалах.

Органические реагенты до последнего времени применялись, главным образом, в весовом и фотометрическом анализе и почти не использовались для радиометрического и активационного анализа минералов и руд.

Применение радиоактивных изотопов позволяет значительно повышать чувствительность определения элементов, изучить механизм химических реакций, прочность связи

между атомами и молекулами, а также выяснить ряд общих вопросов аналитической химии.

Учитывая вышесказанное, было решено выяснить возможность применения диэтилдитиофосфорной кислоты, содержащей фосфор-32 для экстракционно-радиометрического определения микрограммовых количеств некоторых металлов. Выбор ДЭДФОН объясняется легкостью ее синтеза и благоприятностью ядерно-физических характеристик радиоактивного фосфора-32. Нами синтезирована ДЭДФОН с фосфором-32 и изучены свойства и взаимодействия ее с ионами металлов сероводородной группы, а также выяснено влияние различных "маскирующих" реагентов на способность к экстракции образуемых соединений. На основе полученных данных разработаны новые экстракционно-радиометрические методы определения некоторых элементов в минералах, рудах и других сложных по составу материалах.

Синтез диэтилдитиофосфата натрия с радиоактивным фосфором-32. Синтез ДЭДФОН разработан достаточно хорошо. Молекулу $(C_2H_5O)_2PSSH$ можно метить по углероду, фосфору или сере. При измерении активности радиоуглерода (C^{14} , $E_{\beta} = 0,155$ мэв) или радиосери (S^{35} , $E_{\beta} = 0,168$ мэв), дающих излучение малой энергии, возникают трудности (самопоглощения активности препаратов). В отличие от C^{14} и S^{35} удобным по ядерно-физическим свойствам является P^{32} . Изотоп P^{32} имеет период полураспада 14,3 дня, распадается с испусканием β -частицы без γ -излучения и имеет максимальную энергию $E_{\beta} = 1,704$ Мэв, измерение которого не представляет никакой трудности.

Диэтилдитиофосфорную кислоту, содержащую фосфор-32, синтезировали из очищенного красного фосфора, (облученного на реакторе) серы и этилового спирта по существующей методике. Полученную кислоту очищали следующим образом: водный раствор $(C_2H_5O)_2PSSH$ экстрагировали 10-15 мл

CCl_4 , затем добавляли равный объем 6N HCl и снова экстрагировали четыреххлористым углеродом. Экстракции из солянокислого раствора повторяли еще два раза, все экстракты объединяли и добавляли 40-50 мл воды. Смесь сильно взбалтывали и добавляли по каплям насыщенный раствор бикарбоната натрия до прекращения выделения углекислого газа. Органический слой отделяли от водной фазы. Водный слой, содержащий $(C_2H_5O)_2PSSHNa$, нейтрализовали бикарбонатом натрия в присутствии фенолового красного до pH 6-8.

Полученный водный раствор $(C_2H_5O)_2PSSHNa$ разбавляли водой до определенного объема и титр его устанавливали йодометрическим методом. Таким же путем получали $(C_2H_5O)_2PSSHNa$ с нерадиоактивным фосфором. В этом случае нейтральный водный раствор $(C_2H_5O)_2PSSHNa$ уваривали на водяной бане, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывали, высушивали при комнатной температуре и сохраняли в эксикаторе над смесью гелем КСН. Выход диэтилдитиофосфата натрия составлял 50-60% от теоретического.

Натриевая соль диэтилдитиофосфорной кислоты представляет собой белое кристаллическое вещество, в сухом виде устойчивое и хорошо сохраняющееся. Водные растворы концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л в течение 10-15 дней постепенно мутнеют. Образовавшийся малорастворимый осадок хорошо экстрагируется в CCl_4 . В случае необходимости эти осадки могут быть удалены из водного раствора 1-2 кратной экстракцией CCl_4 .

Экстракция $(C_2H_5O)_2PSSH$ из солянокислых растворов. При экстракции металлов с использованием реагента, содержащего радиоактивный изотоп, необходимо найти условия, при которых образующееся соединение полностью экстрагируется, а реагент практически не экстрагируется.

Для решения этого вопроса нами изучено распределение $(C_2H_5O)_2PSSH$ между водными растворами HCl и CCl_4 . Было установлено, что $(C_2H_5O)_2PSSH$ из нейтральных и слабощелочных растворов (рН 6-8) практически не экстрагируется в CCl_4 . С повышением кислотности водной фазы извлечения увеличиваются (табл. I).

Таблица I

Экстракция $(C_2H_5O)_2PSSH$, содержащей фосфор - 32

$I, I \cdot 10^{-4}$ моль/л $(C_2H_5O)_2PSSH$.

| Конц. HCl моль/л | :Скорость счета, ям/мин : | | D | % извл. |
|--------------------|---------------------------|-------------|-------|---------|
| | : орг. ф. : | : вод. ф. : | | |
| рН 6-8 | 0,0 | I0270 | - | - |
| 0,001 | I98 | 9655 | 0,02 | 2,0 |
| 0,01 | 381 | 9529 | 0,04 | 4,0 |
| 0,1 | I338 | 8798 | 0,15 | I3,2 |
| 1,0 | 6384 | 4256 | I,48 | 60,5 |
| 2,0 | 8810 | 2246 | 3,70 | 78,8 |
| 3,0 | 9648 | I452 | 6,64 | 86,9 |
| 4,0 | 9502 | I255 | 7,66 | 88,4 |
| 5,0 | 9806 | I044 | 8,43 | 89,4 |
| 6,0 | 9975 | 922 | 10,80 | 91,5 |
| 7,0 | 10185 | 1108 | 9,20 | 90,2 |
| 8,0 | 10281 | 808 | 12,80 | 95,0 |
| 9,0 | 9060 | 1377 | 6,60 | 86,8 |
| 10,0 | 9115 | 1401 | 6,50 | 86,6 |
| 11,0 | 9630 | 1413 | 6,80 | 87,2 |
| 12,0 | 8940 | 1568 | 5,70 | 85,0 |

Найденные коэффициенты распределения (D) (табл. I) показывают, что $(C_2H_5O)_2PSSH$ заметно экстрагируется,

начиная с кислотности 0,1 М по HCl . Некоторое уменьшение величин D при концентрации кислоты выше 8 моль/л видимо связано с частичным разложением реагента. Коэффициент распределения имеет постоянное значение, независимо от концентрации $(C_2H_5O)_2PSSH$, при постоянной кислотности раствора. Эти результаты в дальнейшем были использованы для решения ряда практических задач:

- 1) для разработки экстракционно-радиометрического определения металлов по активности органической фазы;
- 2) для разработки косвенного определения металлов по избытку реагента;
- 3) для удаления избытка реагента из экстракта.

Экстрагируемость $(C_2H_5O)_2PSSNa$ в присутствии металл-ионов и тартрата натрия-калия. Изучение извлечения $(C_2H_5O)_2PSSNa$ в органический слой в присутствии разных количеств металл-ионов проводилось в условиях, в которых ДЭДФН практически не экстрагируется четыреххлористым углеродом, т.е. в нейтральной среде (рН 6-8).

Для удержания легкогидролизующих ионов в водном растворе добавлялся тартрат натрия-калия (12,5% в конечном объеме). Поскольку реагент практически не экстрагируется при рН 6-8, то появление активности в органической фазе характеризует взаимодействие $(C_2H_5O)_2PSSNa$ с ионами металлов. Когда появлялась активность в CCl_4 , то экстракт промывался водным раствором аммиака (табл. 2).

Таблица 2

Извлечение $(C_2H_5O)_2PSSNa$ в CCl_4 в присутствии металл-ионов и тартрата натрия-калия

| Ион металла | Прибавлено мг | :Извлеч. $(C_2H_5O)_2PSS$: | | :После отмывки :орг. ф. : : NH_4OH (1:1), % |
|-------------|---------------|-----------------------------|------|--|
| | | : в CCl_4 : | %, | |
| $Zn(II)$ | I,0 | 0,08 | 0,00 | |

| | | | |
|----------|-------|-------|------|
| Zn (II) | 10,0 | 0,06 | 0,00 |
| | 100,0 | 0,12 | 0,00 |
| Cd (II) | 1,0 | 0,0 | 0,00 |
| | 10,0 | 0,24 | 0,00 |
| Mo (VI) | 100,0 | 4,21 | 0,30 |
| | 1,0 | 0,67 | 0,00 |
| Jn (II) | 10,0 | 0,47 | 0,00 |
| | 100,0 | 0,21 | 0,00 |
| Jn (II) | 1,0 | 0,21 | 0,00 |
| | 10,0 | 0,44 | 0,07 |
| Sn (II) | 100,0 | 0,75 | 0,08 |
| | 1,0 | 0,07 | 0,00 |
| Sn (II) | 10,0 | 0,05 | 0,00 |
| | 100,0 | 0,07 | 0,00 |
| Ti (IV) | 1,0 | 0,00 | - |
| | 10,0 | 0,00 | - |
| V (V) | 100,0 | 0,06 | 0,00 |
| | 1,0 | 0,08 | 0,00 |
| V (V) | 10,0 | 0,05 | 0,00 |
| | 100,0 | 0,09 | 0,00 |
| Te (IV) | 0,5 | 0,09 | 0,00 |
| | 1,0 | 0,05 | 0,00 |
| Fe (II) | 5,0 | 0,69 | 0,00 |
| | 0,1 | 0,06 | 0,00 |
| Sb (III) | 1,0 | 0,08 | 0,00 |
| | 5,0 | 0,13 | 0,00 |
| Sb (III) | 1,0 | 0,11 | 0,00 |
| | 10,0 | 0,75 | 0,05 |
| Sb (III) | 100,0 | 62,65 | 6,88 |
| | 1,0 | 0,18 | 0,00 |

| | | | |
|------------|-------|-------|-------|
| Pb (II) | 10,0 | 0,95 | 0,19 |
| | 100,0 | 8,36 | 0,13 |
| As (III) | 1,0 | 0,21 | 0,00 |
| | 10,0 | 0,15 | 0,00 |
| Bi (III) | 100,0 | 0,66 | 0,05 |
| | 1,0 | 0,16 | 0,00 |
| Bi (III) | 10,0 | 0,33 | 0,00 |
| | 100,0 | 1,21 | 0,19 |
| Te (IV) | 1,0 | 0,09 | 0,00 |
| | 10,0 | 74,11 | 22,18 |
| Te (IV) | 100,0 | - | - |
| | 1,0 | 0,08 | 0,00 |
| Te (IV) | 10,0 | 1,11 | 0,11 |
| | 100,0 | 6,61 | 0,52 |
| Hg (II) | 0,1 | 73,46 | 46,75 |
| | 1,0 | 0,69 | 0,08 |
| Hg (II)+KJ | 10,0 | 3,02 | 0,04 |
| | 100,0 | 2,40 | 0,00 |
| Cu (II) | 0,01 | 9,21 | 0,00 |
| | 0,02 | 20,71 | 0,00 |
| Ag (I) | 0,10 | 97,1 | 0,14 |
| | 0,01 | 4,91 | 0,08 |
| Ag (I) | 0,02 | 10,47 | 0,13 |
| | 0,20 | 93,96 | 6,31 |
| Ag (I)+KJ | 0,01 | 0,02 | 0,00 |
| | 0,02 | 0,05 | 0,00 |
| Jz (II) | 0,20 | 0,60 | 0,00 |
| | 0,01 | 0,12 | 0,00 |
| Jz (II) | 0,10 | 0,34 | 0,00 |
| | 0,1 | 0,04 | 0,00 |

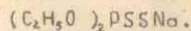
| | | | |
|---------|------|-------|-------|
| Pt (IV) | 0,2 | 0,13 | 0,10 |
| | 1,0 | 3,00 | 3,00 |
| Pd (II) | 0,01 | 9,52 | 9,58 |
| | 0,02 | 21,07 | 20,86 |
| | 0,10 | 98,23 | 97,90 |

Радиоактивный анион реагента практически не экстрагируется в присутствии 1,0-10 мг ионов цинка, кадмия, молибдена (VI), индия, свинца, висмута, теллура (IV), олова (II), мышьяка (III), титана, ванадия (V) и сурьмы (III). Если взято более 10 мг металл-ионов, то некоторые из них способствуют частичному переходу реагента в органический слой, но при встряхивании с водным раствором аммиака (I:I) активность экстракта уменьшается до фоновых значений. Частично экстрагированные диэтилдитиофосфаты металлов в присутствии аммиака переходят обратно в водный слой.

Ионы Ag, Cu, Hg, Pd в этих условиях способствуют переходу активности из водного раствора в органическую фазу. С повышением их концентрации, активность органического слоя возрастает и при встряхивании с аммиаком (I:I) частично переходит в водную фазу. Исключение составляет только палладий, соединение которого практически не экстрагируется. Ионы серебра и ртути в виде водных комплексов полностью остаются в водной фазе.

В присутствии тартрата натрия-калия можно отделять ионы палладия, серебра, ртути и меди от многих элементов сероводородной группы.

Экстракция диэтилдитиофосфатов металлов четыреххлористым углеродом. Для того, чтобы сделать заключение о возможности использования $(C_2H_5O)_2PSSH$, содержащей фосфор-32, как реагента для определения некоторых элементов, была изучена экстракция микрограммовых количеств радиоактивных изотопов металлов с нерадиоактивной солью



Изучалось: влияние кислотности среды, концентрации реагента и металла, некоторых маскирующих веществ, производительность перемешивания и др.

Установлено, что для образования легко экстрагируемых соединений металлов с $(C_2H_5O)_2PSSNa$ при pH 6-8 важную роль играет присутствие металла в водном растворе в виде простых ионов. Если ион металла связан в прочное комплексное соединение или находится в осадке в виде гидроокиси, то он взаимодействует с $(C_2H_5O)_2PSSNa$ очень медленно или вообще не образуется экстрагируемое соединение. Устранение гидроокиси металлов добавленным комплексобразующих веществ или изменение последовательности внесения реагента значительно ускоряет экстракцию. При этом равновесия устанавливаются очень быстро (~ 3 мин). Во всех последующих опытах время встряхивания было не менее 5 мин.

Экстракцию диэтилдитиофосфатов металлов проводили следующим образом: в ряд кварцевых пробирок с притертой пробкой вносили определенный объем раствора соединения радиоактивного изотопа металла, рассчитанное количество остальных реагентов, чтобы получить в конечном объеме нужные концентрации их, и 5 мл CCl_4 . Объем обеих фаз всегда был равным. Пробирки укреплялись на встряхивающей машинке в горизонтальном положении и встряхивались 10-15 мин., затем оставляли на 10-15 мин., для полного разделения фаз. После этого, в зависимости от активности раствора, из каждой фазы отбирали аликвотную часть, чтобы максимальная активность её не превышала 5-6 тысяч имп/мин. Раствор в тефлоновой чашке выпаривали под инфракрасной лампой и измеряли активность остатка на установке Б-2 с торцовым счетчиком. После внесения поправки на естественный фон, полученное значение активности использовали для расчета коэффициента распределения или процента экстрак-

цм.

Все опыты по экстракции проводились при комнатной температуре. Время счета для образцов (β -излучателя) высокой активности (800-6000 имп/мин) составляло 3-6 мин при фоне 50-60 имп/мин. Для активностей, близких к фону, время счета было 15-20 мин.

Установлено, что продукты реакции микрограммовых количеств различных тяжелых металлов хорошо экстрагируются четыреххлористым углеродом. Щелочные, щелочноземельные и другие элементы, не образующие малорастворимых сульфидов из кислых водных растворов практически не экстрагируются. Также не экстрагируются из солянокислых растворов элементы, образующие прочные хлоридные комплексы.

Металлы, образующие менее прочные хлоридные комплексы - $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Ag(I)$, $Au(III)$ и другие, преимущественно экстрагируются из разбавленных растворов (0,1-3,0 н.) соляной кислоты. Данные по экстракции некоторых металлов из солянокислых растворов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Экстракция дивалентных фосфатов металлов из солянокислых растворов $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л $(C_2H_5O)_2PSSNa$

| Конц. HCl моль/л | Коэффициент распределения D | | | | |
|------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | Au^{110} | Au^{198} | Pd^{109} | Zn^{192} | Pt^{199} |
| | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| | м/л | м/л | м/л | м/л | м/л |
| pH 6-8 | - | 0,07 | 37,5 | 0,00 | - |
| 0,1 | 554,0 | 4,8 | 48,8 | 0,00 | - |
| 0,5 | 520,0 | 41,0 | 211,0 | 0,01 | 0,12 |
| 1,0 | 431,0 | 50,2 | 459,0 | 0,08 | - |
| 2,0 | 351,0 | 68,6 | 519,0 | 0,01 | - |
| 8,0 | 69,0 | 68,8 | 825,0 | 0,02 | 0,09 |

| | | | | | |
|------|------|------|-------|------|------|
| 4,0 | 5,10 | 70,0 | 214,0 | 0,01 | - |
| 5,0 | 0,50 | 52,2 | 161,0 | 0,02 | - |
| 6,0 | 0,01 | 46,1 | 108,0 | 0,01 | 0,07 |
| 7,0 | 0,01 | 40,5 | 28,7 | 0,01 | - |
| 8,0 | 0,01 | 35,6 | 27,0 | 0,01 | - |
| 9,0 | 0,01 | 38,2 | 18,1 | 0,01 | 0,05 |
| 10,0 | 0,01 | 29,8 | 19,6 | - | - |
| 11,0 | 0,01 | 8,3 | 17,0 | - | - |
| 12,0 | 0,01 | 5,8 | - | - | 0,06 |

Экстракция из солянокислых растворов успешно может быть использована для разделения ряда элементов. Например, из разбавленных растворов $HCl(0,1-3 \text{ н.})$ $Pd(II)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$ можно отделить от $Pt(IV)$ и $Zn(II)$, из более концентрированных растворов ($> 3 \text{ н.}$) соляной кислоты $Pd(II)$ и $Cu(II)$ от $Ag(I)$, $Bi(III)$ и $Sb(III)$.

Для подбора оптимальных условий экстракции и установления состава продуктов взаимодействия микрограммовых количеств ионов металлов с $(C_2H_5O)_2PSS^-$ была изучена экстракция в зависимости от концентрации реагента.

Установлено, что во всех изученных случаях с возрастанием концентрации реагента увеличивается коэффициент распределения металлов до определенного предельного значения. Максимальные величины коэффициента распределения для серебра, палладия, меди, висмута, сурьмы, золота, платины и иридия соответственно равны 600; 450; 1500; 200; 10; 80; 0,01 и 0,01.

При экстракции серебра имеется максимум (при большом избытке реагента) на кривой коэффициента распределения.

График в координатах коэффициент распределения-концентрация свободного реагента в логарифмических масштабах имеет тангенс угла наклона для восходящей и нисходящей части прямых равных единице. На основании этих дан-

них можно предположить формулу неэкстрагируемого соединения серебра $Ag[(C_2H_5O)_2PSS]_2^-$. Образование отрицательно заряженного комплекса серебра с рядом реагентов, особенно галлоидными солями, достаточно известно.

Была изучена экстракция металлов в присутствии некоторых маскирующих реагентов (фторид натрия, комплексон Ш, тиомочевина, йодид калия, тартрат натрия - калия и водный раствор аммиака). Выяснилось, что NaF и комплексон Ш эффективно маскируют только малые концентрации металл-ионов. При высоком содержании ($\sim 5-10$ мг/мл) легко гидролизующих ионов металлов выпадают гидроксиды. Наиболее удобным веществом связывания многих элементов в прочные комплексные соединения в нейтральной и слабощелочной среде оказался тартрат натрия-калия, а в кислой среде тиомочевина.

Грамм-эквивалент реагента $(C_2H_5O)_2PSS^-$ связывает грамм-эквивалент металла. Перегиб кривой степени экстракции - молярное отношение $Me^{n+}/(C_2H_5O)_2PSS^-$ с переменной концентрацией реагента и постоянной концентрацией металла для одно, двух и трехвалентных металлов, в пределах ошибки опыта соответственно находится при молярном отношении 1:1, 1:2 и 1:3.

По устойчивости комплексные соединения серебра, меди и висмута располагаются в следующий ряд:
 $Ag(CN)_2^- < AgI_2^- < Ag(C_2N_2H_4)_2^+ < Ag[(C_2H_5O)_2PSS] < AgBi_2^+ < Ag(NH_3)_2^+ < AgCl_2^-$
 $Cu(CN)_2^- < Cu[(OH)_2(tart)_2]^{2-} < Cu(C_2N_2H_4)_2^+ < Cu[(C_2H_5O)_2PSS] < Cu(NH_3)_2^+ < Cu(tart)_2^-$
 $Bi(OH)_3(tart) < Bi[(C_2H_5O)_2PSS] < Bi(C_2N_2H_4)_2^+ < BiI_6^{3-} < Bi(tart)_3 < BiCl_4^-$

Для подтверждения правильности расположения комплексов в вышеприведенных рядах нами были проведены некоторые эксперименты по выяснению зависимости образования $Me[(C_2H_5O)_2PSS]_n^-$ в присутствии йодида калия, тиомочевины, аммиака, соляной кислоты и тартрата натрия-калия.

Установлено, что при высокой концентрации ионов мода, аммиака или тиомочевины, не извлекается серебро в виде диэтилдитиофосфата в CCl_4 ($D \leq 0,01$). Из нейтральных (рН 6-8) водных растворов не экстрагируются Bi (III), Sb (III), Fe (III) в присутствии тартрата натрия-калия. Йодид калия полностью маскирует ионы серебра и ртути. Ионы Cu (II), Ag (I), Pt (IV) не экстрагируются из кислых растворов в присутствии тиомочевины ($D < 0,01$).

Полученные данные по экстракции диэтилдитиофосфатов металлов в присутствии маскирующих реагентов позволили разработать экстракционно-радиометрические и нейтронно-активационные методы определения палладия, меди и серебра в сложных объектах.

Чувствительность экстракционно-радиометрического определения металлов зависит от удельной активности реагента, чем выше активность $(C_2H_5O)_2PSSNa$, тем меньше количество металла может быть определено. Так, например, при удельной активности 100 мкКи/г можно определять $10^{-6}-10^{-8} \text{ г}$ элемента в пробе. Увеличивая навески анализируемых проб и удельную активность препарата, можно определять $10^{-4}-10^{-6} \%$ примеси. С практической точки зрения диэтилдитиофосфат натрия, содержащий меченый фосфор-32, очень удобен как реагент для определения микрограммовых количеств металлов, так как период полураспада P^{32} достаточно велик и активность его сохраняется 50-60 дней. Кроме того, радиоактивный фосфор-32 является β^- -излучателем, поэтому не требуется серьезная защита и сложная аппаратура для измерения активности.

К преимуществам $(C_2H_5O)_2PSSNa$, содержащего фосфор-32, следует отнести возможность использования его не только для разделения, но и для одновременного радиометрического определения элементов. Ценным является также возможность последовательного разделения (иногда с одно-

временным определением) ряда элементов. В качестве примера можно назвать последовательное экстракционно-радиометрическое определение меди и серебра в галенитах.

Нет сомнения, что для других комбинаций элементов можно создать методы их последовательного разделения и определения.

Экстракционно-радиометрический метод определения микрограммовых количеств палладия. Микрограммовые количества палладия в виде диэтилдитиофосфата экстрагируются из слабощелочных, нейтральных и кислых растворов при помощи CCl_4 . Диэтилдитиофосфат палладия из CCl_4 не переходит в водную фазу при встряхивании с равным объемом аммиака (1:1).

Палладий можно отделить от элементов группы сероводорода и других металлов экстракцией в присутствии тартрата натрия - калия из нейтральных водных растворов с применением $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSNa}$, содержащего фосфор-32. Полнота извлечения палладия зависит от количества и порядка введения тартрата натрия-калия. Если тартрат ввести до добавления $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSNa}$, то на границе двух фаз при pH 6-9 образуется темнокоричневая пленка и для палладия получаются заниженные и невоспроизводимые результаты. Поэтому необходимо к раствору соли палладия сначала прибавлять $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSNa}$, затем тартрат натрия-калия (до концентрации 12,5% в конечном растворе и потом доводить pH до 8-9). При таких условиях активность экстракта пропорциональна концентрации палладия в пределах 0,1-10 мкг Pd в 10 мл CCl_4 . При определении 1,0; 5,0 и 8,0 мкг Pd в растворе его чистой соли найдено соответственно 0,97; 5,06 и 7,84 мкг Pd.

Были установлены максимально допустимые концентрации большого числа тяжелых металлов при определении палладия (табл. 4).

Определение палладия в присутствии некоторых элементов

Таблица 4

| Взято Pd, мкг | Прибавлено Me, мг | Me/Pd | Найдено Pd, мкг | Погрешность, % |
|---------------|-------------------|-------|-----------------|----------------|
| 40,0 | Zn (II) -50 | 1250 | 41,4 | +3,5 |
| 40,0 | Cd (II) -50 | 1250 | 40,5 | +1,2 |
| 40,0 | Mo (VI) -50 | 1250 | 41,4 | +8,5 |
| 40,0 | Jn (III) -50 | 1250 | 40,8 | +2,0 |
| 40,0 | Pb (II) -50 | 1250 | 40,8 | +2,0 |
| 40,0 | Bi (III) -50 | 1250 | 40,9 | +2,2 |
| 40,0 | Hg (II) - I | 25 | 42,1 | +5,2 |
| 40,0 | Hg (II) -50 | 1250 | 53,3 | +33,2 |
| 20,0 | Te (IV) -25 | 1250 | 20,7 | +3,3 |
| 20,0 | Tl (I) -25 | 1250 | 20,2 | +1,0 |
| 40,0 | As (V) -50 | 1250 | 37,4 | -6,5 |
| 10,0 | Zr (III) -0,4 | 40 | 10,6 | +6,0 |
| 10,0 | Pt (IV) -0,2 | 20 | 10,4 | +4,0 |
| 10,0 | Pt (IV) -1,0 | 100 | 15,6 | +56,0 |
| 20,0 | Sb (III) -1,0 | 50 | 20,2 | +1,0 |
| 40,0 | Sn (II) -50 | 1250 | 5,6 | -86,0 |

Из таблицы видно, что тысячекратные количества ионов Zn (II), Cd (II), Mo (VI), Jn (III), Pb (II), Bi (III), Te (IV), As (V) и др. не мешают определению палладия. В присутствии Cu (II), Sn (II), Ag (I) и относительно больших количествах Pt (IV) (20:1), Hg (II) (25:1) невозможно определение палладия без отделения.

Олово (II) хотя не экстрагируется, но препятствует экстракции палладия, видимо вследствие восстановления его в слабощелочной среде до металла.

Отделение микрограммовых количеств Pd от мешающих

элементов возможно связываем их в тиомочевинные комплексы в кислой среде. Из солянокислых растворов (Zn HCl), содержащих ~ 0,5 - 1% тиомочевинны, полностью экстрагируется палладий в виде диметилдитиофосфата, а ионы меди, серебра, ртути и платины практически не экстрагируются в CCl_4 . После разрушения диметилдитиофосфата палладия смесью HCl и HNO_3 , из слабощелочного раствора можно выделить палладий экстракционно-радиометрическим методом, используя $(C_2H_5O)_2PSSNa$ содержащего фосфор-32. В табл. 5 представлены результаты отделения и определения палладия в искусственных смесях, содержащих по 10 мг Cu (II), Hg (II) и Pt (IV).

Сравнительные результаты определения палладия экстракционно-радиометрическим и нейтронно-активационными методами приведены в табл. 6.

Таблица 5

Отделение палладия от больших количеств меди, серебра, ртути и платины (взят от 10 мг Cu (II), Ag (I), Hg (II), Pt (IV))

| Pd , мкг | Погреш- ность, % | Pd , мкг | Погреш- ность, % |
|------------|---------------------|------------|---------------------|
| взято | найденно | взято | найденно |
| 2,00 | 1,89 | 5,00 | 5,13 |
| 2,00 | 1,95 | 10,00 | 10,30 |
| 5,00 | 5,10 | 10,00 | 9,70 |

Экстракционно-радиометрический метод определения микрограммовых количеств палладия в сложных объектах дает удовлетворительные результаты и по точности превосходит нейтронно-активационный метод.

Чувствительность 0,1 мкг Pd в 10 мл CCl_4 погрешность $\pm 10\%$.

Таблица 6
Определение палладия в технических объектах

| Образец | Навеска, мг | Экстракционно-радиометрический метод | | | Нейтронно-активационный метод |
|---------------|-------------|--------------------------------------|-------|----------|-------------------------------|
| | | Найдено Pd , % | | | |
| Платина | 0,010 | 3,5; | 3,3; | 3,4; 3,2 | 0,034 |
| металлическая | 0,015 | 5,28 | | | 0,038 |
| | 0,0154 | 5,39 | | | |
| Никель | 1,0 | 39,7; | 44,5; | 47,0 | 0,0043 |
| концентрат | 0,5 | 20,6; | 21,2 | | 0,0045 |
| Руда | 1,0 | 5,5; | 5,6; | 4,9 | 0,0005 |
| | | 4,2; | 4,9 | | - |

Погрешность: x Экстракционно-радиометрического метода $\pm 10\%$
 xx Нейтронно-активационного метода $\pm 15\%$.

Нейтронно-активационный метод определения палладия.

При нейтронно-активационном методе определения палладия наибольшие трудности вызывает отделение Pd^{109} от Pt^{197} и Au^{199} . Выделение палладия из медно-никелевых концентратов и других образцов осуществляли в двух вариантах:

- 1) осаждением палладия в виде диметилглиоксимата;
- 2) связыванием мешающих элементов тиомочевинный комплексом.

Выделение палладия диметилглиоксимом не дает удовлетворительных результатов, так как осадок захватывает небольшие количества платины, золота, железа и других элементов. Очистка диметилглиоксимата палладия многократным

пересажением не дает желаемого эффекта. Хорошие результаты получены экстракцией золота ацетицетатом из 3 н. HCl и экстракцией палладия из слабощелочного раствора в присутствии тартрата натрия-калия после разрушения диметилглиоксимата палладия.

Выход металлического палладия при восстановлении солянокислым гидразином в слабощелочном растворе не превышает 30-40%. Такой вариант радиоактивационного метода очень длителен и точность результатов не велика (погрешность 10-40%).

В другом варианте метода нами особое внимание уделено повышению выхода палладия и его радиохимической чистоты. Потери палладия по ходу анализа легко устанавливаются добавкой радиоактивного изотопа палладия к необлученным анализируемым материалам.

Выход палладия после обработки образца кислотами, экстракцией его в виде диэтилдитиофосфата в присутствии тио-мочевины и промывки экстракта водным раствором аммиака (1:1) составляет более 90% (табл. 7).

Таблица 7

| Образец | Выход Pd^{109} | | Выход ^{109}Pd , % |
|----------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | взято: | найденно | |
| Медный концентрат | 0,1 | 0,089; 0,094 | 91,5 |
| | 0,5 | 0,461; 0,478 0,459; 0,453 | 92,6 |
| Никелевый концентрат | 0,1 | 0,092; 0,090 | 91,0 |
| | 0,5 | 0,465; 0,473 0,457; 0,463 | 92,9 |

- 18

| Эталон Pd | 0,1 | 0,092; 0,090 | 91,0 |
|--------------------|-----|------------------------------|------|
| | 0,5 | 0,464; 0,453 0,450; 0,450 | 90,8 |

В среднем теряется ~ 10% палладия независимо от природы анализируемого материала. Это дало нам возможность разработать нейтронно-активационное определение палладия в медно-никелевых концентратах и других образцах, не определяя химического выхода палладия. Проанализированы десятки образцов, облученных тепловыми нейтронами реактора в течение 8 ч. Гамма-спектр выделенного палладия имеет четко выраженный спектр палладия без примесей, энергия γ -квантов и период полураспада соответствует литературным данным.

Второй вариант нейтронно-активационного метода очень прост, продолжительность анализа значительно меньше по сравнению с первым вариантом.

Данным методом можно анализировать большие количества материала с чувствительностью $1 \cdot 10^{-8}$ г Pd . Погрешность +10%.

Экстракционно-радиометрический метод определения серебра в сульфидных минералах. При помощи радиоактивного изотопа Ag^{110} установлено, что ионы серебра из слабощелочных и кислых растворов в присутствии достаточных количеств диэтилдитиофосфата натрия количественно экстрагируются четыреххлористым углеродом. Из аммиачного раствора ($\text{pH} > 10$) серебро экстрагируется незначительно, а извлеченное небольшое количество Ag^{110} в виде диэтилдитиофосфата полностью реактригируется водным раствором аммиака (1:1).

Полнота экстракции не зависит от концентрации HClO_4 в пределах от 0 до 1 М.

Ионы серебра с диэтилдитиофосфатом взаимодействуют в молярном отношении 1:1. Большой избыток (~ 100 кратный)

- 19 -

диэтилдитиофосфата натрия не влияет на полноту экстракции серебра.

Активность органической фазы пропорциональна конденсации серебра в пределах от 10 мкг до 15 мг серебра в 10 мл CCl_4 , при использовании диэтилдитиофосфата натрия, содержащего P^{32} .

Были проанализированы искусственные смеси, содержащие серебро, свинец, сурьму, палладий, висмут и медь. Значительные количества этих элементов в нейтральной и слабощелочной среде экстрагируются в виде диэтилдитиофосфатов. В присутствии тартрата натрия-калия при $pH > 9$ медь, свинец, сурьма и висмут практически не экстрагируются. В этих условиях серебро и палладий количественно переходят в органическую фазу.

Данные для искусственных смесей (табл. 8) показывают, что диэтилдитиофосфат натрия (содержащий P^{32}) позволяет с высокой точностью определять серебро.

Таблица 8
Определение серебра в присутствии ионов свинца, меди и висмута

| Взято Ag_0 , мкг | Добавлено металла, мг | Актив- ность орг. ф. имп/мин | Найде- но Ag_0 , мкг | Погреш- ность, % |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| | | | | |
| 10,0 | - | 1987 | - | - |
| 10,0 | Pb -50; Cu -3,2 | 2007 | 10,1 | 1,0 |
| | Bi -10 | | | |
| 10,0 | Pb -100 Cu -5,0 | 2044 | 10,3 | 3,0 |
| | Bi -10 | | | |
| 20,0 | - | 4032 | - | - |
| 20,0 | Pb -100 Cu -8,2 Bi -10 | 4120 | 20,43 | 2,2 |
| 20,0 | Pb -100 Cu -5,0 Bi -10 | 4108 | 20,38 | 1,9 |

Метод позволяет определять серебро в галенитах без отделения свинца и других элементов (табл. 9). Определение серебра возможно в присутствии больших количеств $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$, $Sb(III)$, $As(III)$, $Fe(III)$, щелочных и щелочноземельных металлов, которые с диэтилдитиофосфат-ионом в присутствии тартрата натрия-калия не взаимодействуют. В указанных условиях палладий также экстрагируется четыреххлористым углеродом в виде диэтилдитиофосфата, однако его содержится в галенитах менее $10^{-5}\%$, что практически не влияет на результаты определения серебра. В присутствии значительных количеств палладия необходимо его отделять от серебра экстракцией в солянокислом растворе (1:1) диэтилдитиофосфатом натрия (не содержащим P^{32}). После разрушения диэтилдитиофосфата смесью HCl и HNO_3 определяют серебро в слабощелочном растворе.

Разработанный метод очень прост, не требует большой затраты времени, результаты точны и воспроизводимы. Высокая чувствительность метода позволяет анализировать небольшие количества образца минерала. Производительность - 10 определений за 6 ч., чувствительность 0,1 мкг/мл Ag_0 . Нами также было проанализировано на содержание Ag_0 более 50 галенитов и сфалеритов из различных месторождений рудопроvinces Чаткало-Кураминский хребтов (Восточной части Узб.ССР).

Экстракционно-радиометрический метод определения серебра и меди в некоторых сульфидных минералах. После выделения диэтилдитиофосфата серебра из слабощелочного раствора ($pH 9$) в четыреххлористый углерод, медь остается в водной фазе. Установлено, что после нейтрализации водного слоя соляной кислотой до $pH 6-8$ медь количественно экстрагируется четыреххлористым углеродом. Определению не мешают примеси свинца, мышьяка, сурьмы, вис-

Таблица 9

Определение серебра в галенитах

| Навеска, г | Найдено Ag При каждом определении, мкг | в среднем | | Найдено Ag ак- тивации онным методом, % |
|------------|--|-----------|-------|---|
| | | мкг | % | |
| 0,1 | 86,2; 93,8; 94,8; 98,7; 89,7 | 89,5 | 0,09 | 0,09 |
| 0,1 | 160,6; 178,2; 200,7; 183,4; 176,1 | 184,0 | 0,18 | 0,16 |
| 0,1 | 133,4; 183,8; 148,8; 146,7; 143,5 | 141,2 | 0,14 | 0,17 |
| 0,1 | 68,3; 67,5; 66,2; 66,3; 61,3 | 65,9 | 0,07 | 0,09 |
| 0,1 | 153,6; 165,1; 175,6; 172,1 | 166,6 | 0,17 | 0,15 |
| 0,1 | 15,6; 14,3 | 14,9 | 0,015 | 0,018 |
| 0,2 | 4,2; 3,7 | 3,9 | 0,002 | 0,003 |
| 0,05 | 195,6 | 195,6 | 0,39 | 0,39 |
| 0,05 | 127,6 | 127,6 | 0,25 | 0,26 |
| 0,1 | 58,8; 61,6 | 60,2 | 0,06 | 0,06 |
| 0,1 | 74,1 | 74,1 | 0,07 | 0,09 |
| 0,2 | 153,9; 151,5 | 152,7 | 0,08 | 0,05 |
| 0,1 | 163,8 | 163,8 | 0,16 | 0,16 |
| 0,1 | 88,1; 96,1 | 92,1 | 0,09 | 0,08 |

мута и др. в количестве до 10 мг каждого. Если взять более 10 мг свинца, то он частично переходит в экстракт в виде диэтилдитиофосфата и завышает результаты для меди. От больших количеств свинца легко избавиться реакцией при помощи 10 мл 25%-ного раствора тартрата натрия-калия.

Для сопоставления определяли медь также экстракционно-фотометрическим методом с использованием нерадиоак-

тивного раствора диэтилдитиофосфата натрия.

Экстракция меди изучалась фотометрическим методом с использованием 0,001 M раствора соли меди, 0,002 M раствора диэтилдитиофосфата натрия и четыреххлористого углерода. Реакция проводилась в нейтральной среде (рН 6-8) в присутствии тартрата натрия-калия. Оптическая плотность профильтрованного экстракта измерялась на фотокориметре ФЭК-56 с синим светофильтром. В контрольной кювете находился экстракт, не содержащий меди. Установлено, что оптическая плотность экстракта диэтилдитиофосфата меди несколько снижается при избытке реагента в водной фазе. При выдержке экстракта в течение 24 ч. величина оптической плотности постепенно возрастает и достигает своего предельного значения. При этом видимо образовавшийся в начале бесцветный диэтилдитиофосфат одновалентной меди постепенно окисляется до диэтилдитиофосфата двухвалентной меди. Поэтому оптическая плотность при анализе образцов измерялась после выдержки экстракта не менее 24 ч.

Для экстракционно-радиометрического определения меди и серебра использовался 0,00125 M раствор диэтилдитиофосфата натрия (меченый P^{32}), а остальные реагенты были те же самые, что и при фотометрическом определении меди.

Сравнительные результаты последовательного определения серебра и меди с другими методами приведены в табл. 10. Проб, указанные в табл. 10 взяты из различных типов сульфидных месторождений и рудопроявлений, в которых содержалось от 0,001 до 1% сурьмы и висмута.

Определение малых количеств меди в рудах. Значительное количество меди ($> 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) можно определять радиометрическим титрованием методом осаждения. Но при этом получаются мутные растворы, отделение маточного раствора от осадка требует длительного центрифуги-

Таблица 10

Сравнительные результаты определения
серебра и меди

| Наименование образцов | Навеска, г | Найденное количество металлов, % | | Метод | | Фотометрический метод, Cu |
|-----------------------|------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | | предлагаемый метод, Ag | нейтронно-активный метод, Cu | радиоактивный метод, Ag | радиоактивный метод, Cu | |
| Галенит | 0,2 | 0,088 | 0,016 | 0,094 | 0,01 | 0,011 |
| " | 0,2 | 0,142 | 0,065 | 0,148 | - | 0,06 |
| " | 0,2 | 0,146 | 0,080 | 0,140 | 0,07 | 0,08 |
| " | 0,4 | 0,060 | 0,006 | 0,067 | 0,004 | 0,005 |
| " | 0,2 | 0,068 | 0,015 | 0,066 | 0,015 | 0,018 |
| " | 0,2 | 0,235 | 0,016 | 0,229 | 0,016 | 0,012 |
| " | 0,2 | 0,074 | 0,009 | 0,075 | - | 0,012 |
| " | 0,2 | 0,183 | 0,031 | 0,200 | 0,026 | 0,030 |
| Сфалерит | 0,5 | 0,002 | 0,046 | - | 0,045 | 0,046 |
| " | 0,5 | 0,014 | 0,038 | - | - | 0,034 |
| Блеклая руда | 0,1 | 0,364 | 37,20 | - | 40,0 | 36,90 |
| Медный шлам | 0,1 | 32,40 | 3,57 | 33,25 ¹ | - | 3,72 |
| Медный шлам | 0,1 | 34,00 | 4,02 | 33,50 ¹ | - | 4,09 |
| Свинцовый концентрат | 0,2 | 0,370 | 0,05 | 0,433 ¹ | - | 0,040 |

x определено пробирным методом

гудирования (30-40 мин). Конечную точку титрования можно установить, построив кривую радиометрического титрования по активности водной фазы - дитиодитиофосфата натрия, содержащего фосфор-32. При концентрации менее $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л меди, невозможно достигнуть минимальную активность водного раствора над осадком до конечной точ-

ки титрования. Радиометрическое титрование занимает значительное время и не применимо для определения малых количеств меди.

Микрограммовые количества меди легко определяются экстракционно-радиометрическим способом при одноразовой экстракции четыреххлористым углеродом в присутствии дитиодитиофосфата натрия, содержащего фосфор-32 и последующим измерением активности экстракта.

При одноразовой экстракции меди в присутствии в водной фазе тартрата натрия-калия при pH 6-8 активность экстракта пропорциональна концентрации меди в пределах от 0,1 мкг до 15 мкг Cu. Было изучено влияние железа, цинка, ванадия и др. элементов на результаты определения меди (табл. 11).

Определение меди невозможно в присутствии серебра и палладия.

Для сопоставления разработанного метода определения меди с другими методами были взяты руды с низким ее содержанием (табл. 12). Кроме того, руды содержали следующие элементы: Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Cr, Mo и др.; присутствие серебра и палладия не было обнаружено спектральным методом.

Метод позволяет определить микрограммовые количества меди в присутствии больших количеств железа, цинка, щелочно-земельных элементов. Чувствительность метода 0,01 мкг/мл Cu в CCl_4 , погрешность +10%.

Выделение серебра-III без носителя из облученного нейтронами палладия. Нами разработан метод выделения

Ag III из облученного палладия путем экстракции дитиодитиофосфата серебра из слабощелочной среды (pH ~ 9) в присутствии тартрата натрия-калия четыреххлористым углеродом.

Имеющийся в нашем распоряжении металлический палла-

Таблица 11
Определение меди в искусственных смесях

| Взято мг | См., Добавлено металл., мг | Найдено См., мг | Погрешность, % |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Fe (III) | | | |
| 0,317 | 20,0 | 0,319 | +0,6 |
| 0,158 | 20,0 | 0,155 | -1,9 |
| 0,158 | 50,0 | 0,152 | -3,8 |
| 0,158 | 50,0 | 0,167 | +5,7 |
| Zn (II) | | | |
| 0,315 | 30,0 | 0,315 | 0,0 |
| 0,315 | 30,0 | 0,304 | -3,5 |
| 0,186 | 30,0 | 0,185 | -0,5 |
| 0,186 | 300,0 | 0,175 | -5,9 |
| 0,186 | 300,0 | 0,179 | -3,7 |
| 0,186 | 300,0 | 0,170 | -8,6 |
| Ti (IV) | | | |
| 0,158 | 200,0 | 0,165 | +5,1 |
| 0,158 | 200,0 | 0,167 | +6,3 |
| 0,315 | 200,0 | 0,309 | -1,9 |
| 0,315 | 200,0 | 0,318 | +0,9 |

палладий содержал следующие примеси (в %): Cu - $3 \cdot 10^{-3}$;
Au - $3,3 \cdot 10^{-3}$; Pt - $5,2 \cdot 10^{-1}$; Zr - $2 \cdot 10^{-3}$ и Ag - $2 \cdot 10^{-2}$.

При экстракции в органической среде переходят только палладий и серебро.

Для отделения примеси серебра от палладия было изучено распределение серебра между органической и водной фазами в присутствии $4 \cdot 10^{-3}$ M иодида калия и концентрациях диэтилдитиофосфата натрия $4 \cdot 10^{-8}$; $4 \cdot 10^{-7}$; $4 \cdot 10^{-6}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В этих условиях коэф-

Таблица 12
Сравнительные данные определения меди, %

| № | Метод | | |
|----------|------------|-----------------|------------------------------------|
| | химический | активно-ционный | радиометрический по нашей методике |
| 1 | 0,22 | 0,24 | 0,218; 0,214; 0,216 |
| 2 | 0,22 | 0,25 | 0,220; 0,217; 0,225 |
| 3 | 0,18 | 0,18 | 0,174; 0,192; 0,168 |
| 4 | 0,43 | 0,53 | 0,537; 0,552; 0,562 |
| 5 | 0,01 | 0,08 | 0,146; 0,151 |
| 6 | - | 0,008 | 0,0072; 0,0074; 0,0076 |
| 7 | - | 0,026 | 0,0268; 0,0266; 0,0270 |
| V_2O_5 | - | - | 0,001; 0,0008; 0,0009 |

фициант распределения серебра равен соответственно 0,002; 0,002; 0,003; 0,005; 0,9 и 3,8. Таким образом, когда в растворе имеется большой избыток КИ, то серебро практически не экстрагируется.

Мои вода не препятствует экстракции палладия.

Промесь серебра отделяли от исходного палладия при большом избытке иодида калия. Экстракт разрушали смесью HCl и HNO_3 и палладий восстанавливали из слабощелочного раствора солянокислым гидразином. Очищенный палладий облучали тепловыми нейтронами (90 ч. $1,3 \cdot 10^{15}$ нейтр/см² сек) и отделяли палладий экстракцией, как указано выше.

Из водного раствора Ag^{III} легко извлекается после удаления иодида калия и избытка реагента обработкой концентрированным раствором соляной кислоты и последующей экстракцией из слабощелочного раствора в присутствии диэтилдитиофосфата натрия четыреххлористый углеродом.

Выделенный изотоп A_{9}^{111} практически не содержит радиоактивных примесей. γ -спектр и период полураспада соответствует литературным данным.

Выводы

1. Синтезирован и усовершенствован метод очистки ДЭДФН, содержащей фосфор-32, путем экстракции $CSCl_2$ из кислых водных растворов. Нейтрализацией ДЭДФН водным раствором бикарбоната натрия получена натриевая соль диэтилдитиофосфорной кислоты в чистом виде.

2. Изучено распределение ДЭДФН между водными растворами HCl и $CSCl_2$. Она заметно экстрагируется при кислотности выше 0,1M по HCl . С повышением кислотности водной фазы коэффициент распределения возрастает и при концентрации HCl 8M имеет максимальное значение. Натриевая соль ДЭДФН из нейтральных и слабощелочных растворов практически не экстрагируется $CSCl_2$.

3. Применяя радиоактивные изотопы металлов, изучено влияние концентрации соляной кислоты, ДЭДФН, металлов и различных маскирующих реагентов на экстрагируемость микрограммовых количеств диэтилдитиофосфатов металлов. Некоторые элементы, образующие прочные хлоридные комплексы, не экстрагируются из солянокислых растворов, металлы образующие менее прочные хлоридные комплексы преимущественно экстрагируются из разбавленных растворов соляной кислоты в виде диэтилдитиофосфатов. С увеличением концентрации реагента в водной фазе коэффициенты распределения металлов возрастают до определенного предельного значения. Максимальное значение коэффициента распределения для серебра, меди, палладия, висмута, сурьмы, золота, платины и иридия соответственно оказались:

600; 1500; 450; 200; 10; 80; 0,01; и 0,01.

Установлено, что грамм-эквивалент реагента связывает грамм-эквивалент металла.

Ионы Bi (III), Sb (III), Fe (III) и др. не экстрагируются из нейтральных растворов (pH 6-8) в присутствии тартрата натрия-калия; Cu (II), Ag (I), Pt (IV) не извлекаются в $CSCl_2$ из кислых растворов в присутствии тиомочевины. Иодид калия полностью маскирует Ag (I) и Hg (II).

4. Изучена экстрагируемость ДЭДФН, содержащей фосфор-32, в присутствии разных количеств тяжелых металлов и тартрата натрия-калия. Радиоактивный реагент практически не экстрагируется $CSCl_2$ в присутствии 1,0-10 мг ионов цинка, кадмия, молибдена, сурьмы, олова, индия, свинца, висмута, теллура, мышьяка титана, ванадия, дельчатых и щелочноземельных элементов. Ионы серебра, меди, ртути и палладия способствуют переходу активности из водного раствора в органическую фазу.

5. Разработан экстракционно-радиометрический метод определения палладия в чистых слыхах и искусственных смесях, используя в качестве реагента ДЭДФН, содержащий фосфор-32; выявлены максимально допустимые концентрации большого числа тяжелых металлов при определении палладия. Метод применен для определения палладия в металлической платине и медно-никелевых концентрациях.

6. Определена потеря палладия при помощи Pd^{109} по ходу анализа в медно-никелевых концентратах и предложено нейтронно-активационный метод определения палладия.

7. Разработан экстракционно-радиометрический метод определения серебра в галенитах и сфалеритах.

8. Изучено последовательное экстракционно-радиометрическое определение серебра и меди в чистых слыхах и искусственных смесях. Найден оптимальные условия для экстракционного отделения и определения серебра и меди из

одной навески. Метод применен для анализа галенитов и др. образцов.

9. Показана возможность экстракционно-радиометрического титрования меди в присутствии больших количеств железа, цинка, титана, ванадия и др. элементов в нейтральной среде. Этим методом можно определять медь в образцах руд с низким содержанием ее (до $10^{-4}\%$).

10. Предложен метод выделения изотопа серебра-III без носителя из облученного нейтронами палладия, который основан на экстракционном отделении диэтилдитиофосфата палладия в присутствии нитрата калия. Показана радиохимическая чистота препарата Ag^{III} путем измерения периода полураспада в снятии γ -спектра.

По материалам диссертации опубликованы статьи:

1. А. Ганиев, Н.А.Бдусалимов, У. Худайбергганов. Радиометрическое определение малых количеств меди. Сб. "Ядерная физика и ее применение" часть I, 137, 1966 г.
2. Н.А.Бдусалимов. Выделение серебра-III без носителя из облученного нейтронами палладия. Изв. АН УзССР, серия физ.мат.наук № 6, 68, 1967 г.
3. Н.А.Бдусалимов, А.Г.Ганиев, К.Ю.Лдашевва. Изучение экстракции диэтилдитиофосфата серебра четыреххлористым углеродом. Узб.хим. ж. № 1, 20, 1968 г.
4. Н.А.Бдусалимов, К.Т.Юлдашева, А.Г.Ганиев, А.И.Бусев. Диэтилдитиофосфат натрия с радиоактивным ^{32}P , как реагент для определения микрограммовых количеств палладия. Ж. аналит. химии 23, 716, 1968г.
5. Н.А.Бдусалимов, А.Г.Ганиев, А.И.Бусев. Экстракционно-радиометрический метод определения серебра в виде диэтилдитиофосфата. Ж. аналит. химии 23, 990, 1968 г.
6. Н.А.Бдусалимов, А.Г.Ганиев, М.Н.Цамитдинов. Радиоактивационное определение следов палладия в некоторых концентратах и рудах субстехиометрическим разделением. Изв. АН УзССР серия физ.мат.наук № 4, 58, 1968 г.
7. Н.А.Бдусалимов, А.Г.Ганиев, П.Н.Ишанов, А.И.Бусев. Последовательный экстракционно-радиометрический метод определения серебра и меди с применением диэти-

дигидрофосфата натрия, содержащего фосфор-32.

И. аналит.хими, 24,69,1969 г.

Р07518 ОКМП.РВЦ ЦСУ Уз.ССР № 564

тир.200 2/17-69 г.

г.Ташкент, Дунавчарское шоссе, 42.