

УДК 542.61

Т. Н. СИМОНОВА, А. Н. ФЕДОТОВ, А. Ю. КАПЛУН

СНИЖЕНИЕ ОПАСНОСТИ ЭКСТРАГЕНТА ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ГЕРМАНИЯ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

Донецкий национальный университет
ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

Предложен экстрагент гексан – вазелиновое масло для селективного извлечения германия из разбавленного раствора соляной кислоты в присутствии высаливателя и последующего фотометрического определения его с фенилфлуороном в продуктах переработки руд, золах углей. Относительное стандартное отклонение составляет 0,03, продолжительность определения 40 мин.

Определение германия в углях, рудах, минералах проводят спектрофотометрическим методом с фенилфлуороном после предварительного отделения германия отгонкой или экстракцией четыреххлористым углеродом из 9 моль/дм³ раствора соляной кислоты [1–4]. Извлечение германия неполярными экстрагентами из солянокислых растворов отличается высокой селективностью. Недостатком экспрессного экстракционного метода является токсичность четыреххлористого углерода, многостадийность процесса извлечения хлорида германия из агрессивной среды концентрированной соляной кислоты.

При выборе экстрагента наряду с полнотой извлечения, избирательностью и экономичностью необходимо учитывать экологические факторы, связанные с безопасностью условий труда. В связи с этим поиск «дружественных» окружающей среде экстрагентов представляет интерес для аналитических лабораторий.

Опасность четыреххлористого углерода можно снизить применением смесей углеводородов с минеральными маслами. В работе [5] была исследована экстракция AsI₃ смесью углеводородов с ва-

зелиновым маслом. Нами установлена возможность извлечения этим экстрагентом GeCl₄ из менее концентрированных растворов соляной кислоты [6].

Цель данной работы – изучение оптимальных условий экстракции германия из хлоридных растворов смесью гексан – вазелиновое масло и разработка на этой основе методики спектрофотометрического определения его в продуктах переработки руд, золах углей.

В работе использовали гексан, хлориды лития, калия, аммония, натрия, соляную и азотную кислоту квалификации «х.ч.», фенилфлуорон, фтористоводородную и фосфорную кислоту квалификации «ч.д.а.», медицинское вазелиновое масло и этиловый спирт. Стандартный раствор германия готовили растворением точной навески GeO₂ с содержанием основного вещества 99,9%. Спектрофотометрические измерения проводили на фотокolorиметре КФК-3, атомно-эмиссионные – на спектрометре IRIS Intrepid II XDL с индуктивно связанной плазмой.

Из экстрагентов, обеспечивающих полноту извлечения германия, наименее опасным является гексан (табл. 1).

Таблица 1

Свойства экстрагентов, используемых для извлечения германия [7]

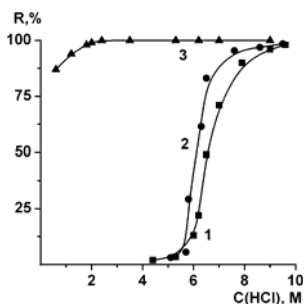
Экстрагент	ПДК рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности	Растворимость в воде, %	D(Ge) C(HCl)=7,3 M [1]
Хлороформ	5	II	1,0	6,17
Четыреххлористый углерод	20	II	0,1	6,76
Бензол	5	II	0,2	4,02
Толуол	50	III	0,05	4,35
Гексан	300	IV	0,02	4,44
н-октан	300	IV	0,0015	3,76
н-декан	300	IV	н.р.	2,98
Смесь гексан–вазелиновое масло 2:1	300	IV	–	4,26 [6]

© Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.Ю. Каплун, 2012

Летучесть гексана снижается применением его смеси с вазелиновым маслом. Установлено, что соотношение гексана и вазелинового масла 2:1 является оптимальным для извлечения германия. При соотношении компонентов в смеси, равном 1:1, органическая фаза обладает повышенной вязкостью, что замедляет расслаивание фаз и способствует загрязнению лабораторной посуды. Степень извлечения германия и скорость расслаивания фаз для смесей гексан — вазелиновое масло 2:1 и 3:1 одинакова.

Для полного извлечения германия из хлоридных растворов изучали влияние концентрации соляной кислоты, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий германий, переменные количества соляной кислоты, дистиллированную воду для достижения заданного объема водной фазы, экстрагент. После проведения экстракции германий из органической фазы дважды реэкстрагировали дистиллированной водой и определяли в реэкстракте с фенолфталеином [1]. Предварительными опытами было установлено, что контакт фаз в течение 2 мин является достаточным для достижения экстракционного равновесия.

Германий наиболее полно ($R=98-100\%$) извлекается смесью гексан-вазелиновое масло из 9–10 моль/дм³ HCl (рисунок).



Влияние кислотности водной фазы на экстракцию ($C(\text{Ge}^{4+})=1,38 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³):

- 1 — смесь гексан—вазелиновое масло; 2 — CCl_4 [1];
- 3 — смесь гексан—вазелиновое масло в присутствии LiCl (суммарная концентрация HCl и LiCl составляет 11 моль/дм³)

Предложенный экстрагент сопоставим по полноте извлечения германия с CCl_4 . Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение германия смесью гексан — вазелиновое масло и CCl_4 сказывается резко: при концентрации HCl 5 моль/дм³ германий практически не экстрагируется, а при 8 моль/дм³ — количественно переходит в органическую фазу (рисунок, кривые 1 и 2).

Известно, что оптимальную концентрацию HCl в водной фазе при извлечении германия CCl_4 можно снизить до 5–1 моль/дм³ в присутствии серной кислоты, общая концентрация ионов водо-

рода при этом должна составлять не менее 9 моль/дм³ [1,8–9].

Для создания менее агрессивной среды при извлечении германия мы исследовали экстракцию его смесью гексан — вазелиновое масло в присутствии высаливателей — NaCl, KCl, NH_4Cl , LiCl. Значительное снижение концентрации HCl в водной фазе достигается применением в качестве высаливателя LiCl, обладающего высокой дегидратирующей способностью и большой растворимостью в воде (рисунок, кривая 3). В присутствии LiCl германий количественно переходит в органическую фазу при концентрации HCl ≥ 2 моль/дм³ (рисунок, кривая 3), в отсутствие высаливателя — при концентрации HCl ≥ 8 моль/дм³ (рисунок, кривая 1). Снижение степени извлечения германия при концентрации HCl < 2 моль/дм³ обусловлено гидролизом экстрагируемого соединения.

Соотношение объемов органической и водной фаз не влияет значительно на степень извлечения германия: $R \geq 98\%$ наблюдается при соотношении фаз от 1:1 до 1:50. Данную экстракционную систему можно использовать для концентрирования германия в аналитической практике.

Германий экстрагируется смесью гексан — вазелиновое масло по механизму физического распределения нейтрального соединения GeCl_4 между водной и органической фазами, аналогично данным работ [1,8–9]. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения германия от концентрации хлорид-ионов близок к четырем.

При выборе реэкстрагента для германия учитывалась полнота извлечения германия в водную фазу, токсичность используемых веществ, возможность повторного использования экстрагента, стоимость реэкстрагента. Установлено, что германий из органической фазы количественно реэкстрагируется дистиллированной водой при соотношении водной и органической фаз 1:1. Для достижения равновесия достаточно 2 мин. В процессе реэкстракции экстрагент полностью регенерируется и используется многократно. Реэкстракт прозрачен и пригоден для непосредственного спектрофотометрического определения германия, в отличие от реэкстракта после использования CCl_4 [1].

Полученные результаты были использованы для разработки методики спектрофотометрического определения германия в продуктах промышленной переработки рудного сырья, золе углей.

Определение германия в продуктах переработки руды, золе углей

Навеску тонкоизмельченной пробы, в зависимости от содержания германия, помещают в стеклоуглеродный стакан и проводят разложение [3]. К полученному остатку прибавляют 6 см³ концентрированной HCl, 20 см³ насыщенного раствора LiCl, переносят в делительную воронку и экстрагируют 10 см³ смеси гексан-вазелиновое масло 2:1

Результаты определения германия (n=6; P=0,95)

Объект анализа	Метод анализа	Введено, %	Найдено, %	S _r
Угольная зола	Спектрофотометрический с предварительным экстракционным концентрированием	–	$(4,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	0,009
Модельный раствор		$2,50 \cdot 10^{-4}$	$(2,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	0,025
		–	0,346±0,006	0,016
Продукт переработки руды	Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой	–	0,339±0,003	0,008

в течение 2 мин.

Германий из экстракта дважды реэкстрагируют 10 см³ дистиллированной воды в течение 2 мин. Объединенную водную фазу помещают в мерную колбу на 25 см³, прибавляют 2 см³ концентрированной HCl и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть, содержащую 3–20 мкг германия, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, прибавляют 1 см³ 1% раствора желатина, 1,5 см³ 0,05% спиртового раствора фенилфлуорона, доводят до метки 1 моль/дм³ раствором HCl. Оптическую плотность раствора измеряют через 30 мин относительно раствора холостого опыта при длине волны 508 нм. Содержание германия определяют по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа. Градуировочный график линеен при содержании германия от 1 до 25 мкг.

Правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сравнением с атомно-эмиссионным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой. Результаты определения германия в руде представлены в табл. 2.

Методика определения германия отличается от стандартной проведением экстракции из менее концентрированного раствора соляной кислоты и использованием экстрагента с пониженной опасностью. Время определения — 40 мин, относительное стандартное отклонение не превышает 0,03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. — М.: Наука, 1973. — 263 с.
2. Марченко Э., Бальцезак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: Бинум лаборатория знаний, 2007. — С.169-175.
3. Попов Н.П., Столярова И.А. Химический анализ горных пород и минералов. — М.: Недра, 1974. — 248 с.
4. ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — С.4-5.
5. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Сакарова И.Д. Спектрофотометрическое определение мышьяка в медных сплавах с экстракцией вазелиновым маслом и гексаном // Укр. хим. журн. — 1991. — Т.57. — № 4. — С.403.
6. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. Снижение опасности экстрагентов при извлечении и определении германия в продуктах переработки природных и промышленных объектов // Аналітичний контроль якості та безпеки продукції промислового виробництва і продовольчої сировини. Питання підготовки фахівців для випробувальних лабораторій: Тези доп. — Одеса. — 2006. — С.77.
7. Вредные химические вещества. Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов. Справочник / Ред. В.А. Филов. — Л.: Химия, 1990. — 732 с.
8. Журавлев А.А., Бигелиене Т.А., Абраров О.А. Получение германия-71. Экстракция германия из солянокислых растворов гексаном // Радиохимия. — 1981. — № 2. — С.200-203.
9. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. — М.: Наука, 1973. — С.131.

Поступила в редакцию 9.02.2012