

УДК 543.253

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Г. К. Будницков, Н. А. Улахович

Обзор посвящен экстракционной полярографии как методу определения микроэлементов. Обсуждены возможности полярографии в сочетании с предварительным химическим разделением элементов экстракцией. Описаны известные в настоящее время типы экстракционно-полярографических систем. Показано, что избирательность экстракционных разделений повышается, если реагенты образуют с определяемыми ионами комплексные соединения, проявляющие себя на поляризационных кривых при различных потенциалах. Влияние экстрагирующих и ионизирующих растворителей на величину аналитического сигнала рассмотрено с точки зрения современных представлений химии координационных соединений в неводных средах. Приведены примеры использования экстракционной полярографии для определения микроэлементов.

Библиография — 116 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	147
II. Роль природы органического растворителя в экстракционной полярографии	149
III. Типы экстракционно-полярографических систем	153
IV. Использование экстракционной полярографии при определении металлов	158

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время стали обращать внимание на пользу предварительного экстракционного концентрирования определяемых ионов металлов в виде комплексных соединений. При этом определение металлов проводится непосредственно в органических экстрактах¹⁻⁴. Сочетание разделения и концентрирования с последующим определением физико-химическими методами оказалось одним из самых перспективных направлений химического анализа. Во многих случаях такое сочетание стало настолько органичным, что появилась возможность выделить новую категорию методов анализа, которые получили название гибридных⁵.

К гибридным могут быть отнесены экстракционно-фотометрические, экстракционно-спектральные, экстракционно-полярографические, экстракционно-радиоактивационные методы, а также экстракционная хроматография и экстракционно-эмиссионная и атомно-абсорбционная фотометрия пламени. Одновременное использование экстракционного концентрирования и чувствительной аппаратуры значительно расширяет возможности аналитических методов. Избирательность анализа можно варьировать как в зависимости от типа экстракционной системы (реагент, кислотность фазы и т. д.), так и в зависимости от метода измерения аналитического сигнала. Использование метода-гибрида, при котором предварительная экстракция обусловливает абсолютное и относительное концентрирование микрокомпонентов, в сочетании с соответствующим методом регистрации в некоторых случаях позволяет проводить анализ многокомпонентных систем. К числу таких методов относится экстракционная полярография.

В настоящем обзоре обобщаются результаты исследований, которые проводятся в области экстракционной полярографии в течение последних пяти лет. Первые работы до 1971 г. суммированы в известной монографии¹, а также в обзоре^{5*}. С тех пор число публикаций по экстракционной полярографии непрерывно возрастает. Интерес к этому методу объясняется его универсальностью, простотой, быстротой анализа, возможностью одновременного определения группы элементов, отсутствием необходимости реэкстракции и связанных с ней неизбежных потерь.

Полярографирование проводят различными способами. Применение таких вариантов, как осциллографическая и переменно-токовая полярография, использование каталитических токов водорода значительно повышает возможности экстракционно-полярографического метода. При рассмотрении возможностей и преимущества прямого полярографирования экстрактов, следует отметить первые исследования, проведенные с использованием метода амальгамной полярографии с накоплением¹¹⁻¹⁵. В этом случае концентрирование металла на стационарном электроде проводилось путем электролиза раствора исследуемого металла (в виде комплексного соединения в органическом растворителе). Сущность метода экстракционной полярографии с накоплением заключается в определении следов элементов непосредственно в экстрактах. В этом случае производится двойное концентрирование — экстракционное и электрохимическое¹⁶⁻²⁰.

Однако возможности экстракционно-полярографических методов далеко не исчерпаны — следует отметить прежде всего эмпирический подход к выбору и реагентов для связывания металла в комплекс, и условий для полярографирования, и самого метода снятия поляризационных кривых. Среда, в которой производят полярографирование, состоит как минимум из двух компонентов-растворителей. Один из них служит для экстрагирования металла в виде комплекса, а другой — для обеспечения растворимости фонового электролита и электропроводности среды. Следовательно, второй компонент должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Соотношение этих компонентов влияет на величину аналитического сигнала.

Сочетание экстракции и полярографии порождает некоторые новые особенности и преимущества. Например, использование неводных растворителей для полярографирования расширяет область потенциалов, в которой можно проводить исследования, а также область значений $E_{\frac{1}{2}}$ восстановления ионов, связанных в комплексные соединения. Отсюда следует, что изучение влияния природы растворителя — необходимый этап разработки экстракционно-полярографических методов.

Сознательный выбор рациональных условий экстракционно-полярографических определений невозможен без знания электрохимических свойств соответствующих комплексов. Знание механизма электродного процесса позволяет обоснованно проводить экстракционно-полярографические определения с регистрацией максимально возможного аналитического сигнала. При этом можно целенаправленно использовать такие полярографические характеристики, как обратимость восстановления, максимальное число электронов, участвующих в определенной стадии, адсорбируемость и связанное с ней накопление вещества на поверхности электрода и другие пути повышения чувствительности и избирательности.

* Определенный вклад в разработку экстракционно-полярографических методов внесли работы киевской школы химиков-аналитиков⁶⁻¹⁰.

Лишь после указанных исследований появляется основа для выбора оптимальных условий полярографирования, обеспечивающих достаточно низкий предел определения и высокую селективность экстракционно-полярографических определений.

II. РОЛЬ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Полярографируемый раствор должен обладать достаточно высокой электропроводностью. Однако экстракти как правило не являются электролитами. Для этого необходимо добавлять к экстракту растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, в которых содержатся определенные количества фоновых солей, обеспечивающих хорошую проводимость. Таким образом, в экстракционной полярографии используют гомогенные смеси из экстрагирующего и ионизирующего растворителей. Соотношение компонентов смеси определяется растворимостью экстрагируемого комплекса и фоновой соли. По своей электропроводности подобные системы не уступают традиционным полярографическим электролитам¹.

Природа как экстрагирующего, так и ионизирующего органического растворителя может влиять на устойчивость образующихся комплексных соединений в системе «ион металла — органический реагент». Однако в большинстве случаев в качестве деполяризатора выступает хелат металла, обладающий достаточной прочностью. Поэтому равновесие комплексообразования и, следовательно, вопрос о преобладании тех или иных комплексных частиц в полярографируемом экстракте не являются определяющими. Тем более это справедливо по отношению к большой группе так называемых инертных комплексов. Для решения задач, связанных с увеличением селективности и чувствительности анализа, необходим целенаправленный выбор экстрагирующего растворителя, поскольку он влияет на параметры полярографических волн и, следовательно, на величину аналитического сигнала. Для аналитика наиболее важной является информация о свойствах предельного регистрируемого на вольтамперограммах тока в зависимости от природы органического растворителя.

Значения физических констант наиболее важных растворителей обоих типов приведены в табл. 1. Влияние природы экстрагирующего растворителя на высоту полярографических волн (i_{pp}) изучено на примере оксихинолинатов⁷, бензоилфенилгидроксиламинатов (БФГА)⁹, N-циннамоилфенилгидроксиламинатов (ЦАФГА)²¹, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпираzonатов-5²², дитиокарбаминатов (ДТК)²³⁻²⁷, этилксантогенатов (ЭКТ)²⁵⁻²⁶, дитиофосфатов (ДТФ)^{26, 27, 29}, 8-меркаптохинолинатов^{30, 31}, три-*n*-октиламинатов (ТОА)³².

Полезную информацию о влиянии растворителя на процесс восстановления можно получить при сопоставлении полярографических характеристик комплексов в водных (где это возможно) и в неводных средах. Высота волны восстановления ионов Cu(II) в присутствии 8-оксихинолина в неводном растворе (смесь толуола и метанола) почти вдвое больше, чем в водном⁶. Изменение величины предельного тока в неводных растворителях по сравнению с водой связывают с изменением вязкости раствора, которая оказывает влияние на коэффициент диффузии деполяризатора⁶. Однако такое различие в i_{pp} не всегда является следствием влияния только вязкости среды. Если в водном растворе Cu(II) разряжается в виде аква-иона, то в сравниваемой системе толуол — метanol происходит восстановление Cu(II) в составе комплекса с 8-оксихи-

ТАБЛИЦА 1
Свойства экстрагирующих и ионизирующих растворителей при 20° С

Растворитель	ϵ	η_{cpl}	DN(SbCl ₅) ³³	Растворитель	ϵ	η_{cpl}	DN(SbCl ₅) ³³
Экстрагирующие растворители				Экстрагирующие растворители			
Бензол	2,28	0,70	4,9	Этилацетат	6,40	0,47	17,1
Толуол	2,38	0,63	—	Бутилацетат	5,01	0,73	—
м-Ксиол	2,36	0,62	—	Амилацетат	4,75	0,92	—
Хлороформ	4,80	0,59	—	Изоамиловый спирт	15,64	4,8	—
Четыреххлористый углерод	2,24	—	—	Метилэтилкетон	18,51	0,42	—
				Бутиловый спирт	17,0	3,37	29,0
Ионизирующие растворители				Ионизирующие растворители			
Ацетонитрил	38,80	0,34	14,1	Метиловый спирт	33,60	0,54	19,0
Ацетон	21,24	0,30	17,0	Этиловый спирт	25,80	1,09	—
Диметилформамид	37,65	0,79	26,6	Формамид	111,50	3,76	39,1
Диметилсульфоксид	48,90	1,96	29,8				

нолином. Нельзя согласиться с предположением авторов работы ⁶ о диссоциации комплексного соединения, предшествующей электродному процессу: 8-оксихинолинаты, как и другие комплексы хелатного типа, в органических растворителях обычно не подвергаются диссоциации ³⁴. Поэтому различие в константах диффузионного тока можно объяснить также неодинаковым электрохимическим поведением деполяризатора в водной и неводной средах, что так же, как и вязкость раствора, отражается на величине коэффициента диффузии. По этой причине, по-видимому, в ряде случаев использование новодных сред может сопровождаться снижением величины i_{np} по сравнению с водной средой ^{12, 13}.

Для выяснения влияния природы органического растворителя более целесообразно изучить один и тот же комплекс в различных экстрагирующих растворителях. Для установления взаимосвязи между вязкостью раствора и предельным током разряда комплексного соединения можно воспользоваться величинами вязкости для чистых экстрагирующих растворителей. При этом ионизирующий растворитель должен быть один и тот же, а соотношение экстрагирующего и ионизирующего растворителей в серии измерений должно оставаться постоянным. Такое исследование было проведено Пятницким и Ружанской на примере растворов оксихинолинатов меди, свинца, железа ⁷ и бензоилфенилгидроксиламинатов меди, железа, индия ⁹. Как показали результаты, природа и свойства растворителя (табл. 1) оказывают большое влияние на высоту полярографических волн, а, следовательно, и на нижний предел определения. В общем случае с увеличением вязкости растворителя высота волн уменьшается, что обусловлено известной обратно пропорциональной зависимостью коэффициента диффузии от вязкости среды (η). В тоже время не всегда фактор вязкости является определяющим, поскольку произведение $i_{np}\eta^{1/2}$ в ряде случаев не постоянно. Подобное явление наблюдается, например, и при восстановлении комплексов металлов с ЦАФГА в смешанных органических растворителях ²¹. Данные о влиянии природы экстрагирующего растворителя на i_{np} волны комплексов металлов с производными дитиокарбаминовой, дитиофосфорной и ксантофеновой кислот ²³⁻²⁷ показывают, что изменение i_{np} связано не только с вязкостью растворителя, но и с его способностью сольватировать частицы деполяризатора. Изменение степени сольватации комплексов приводит

к образованию сольватов, коэффициенты диффузии которых значительно различаются, что и отражается на величинах $i_{\text{пп}}$. Уменьшение предельного тока восстановления диметилдитиокарбаминатов Fe(III) и Zn(II) в ряду этилацетат > бутилацетат > амилацетат, по-видимому, связано с тем, что комплекс, сольвированный молекулами этилацетата, имеет меньшие размеры, чем в амилацетате²³. Увеличение размера сольвата в приведенном ряду вызывает уменьшение коэффициента диффузии комплекса. Наибольший предельный ток при определении металлов в виде их комплексов с органическими лигандами может быть достигнут при полярографировании бензольных экстрактов.

При переходе к хелатам металлов, ионы которых сильнее сольвированы (Cu, Cd), изменение $i_{\text{пп}}$ с изменением природы растворителя проявляется более отчетливо. Например, комплексы кадмия с ДТК в растворах ароматических углеводородов на фоне 0,2 M перхлората лития в метаноле восстанавливаются обратимо, тогда как в эфирах уксусной кислоты и диметилформамиде (ДМФА) необратимо²⁴ (рис. 1). Тенденция к увеличению $i_{\text{пп}}$ при переходе от ДМФА к ароматическим углеводородам наблюдается и у других дитиокарбаминатных комплексов, но в случае хелатов кадмия различие в значениях $i_{\text{пп}}$ особенно заметно. Такое поведение связано с сильной сольватирующей способностью ДМФА.

Другим параметром вольтамперограммы, на который следует обратить внимание при выборе растворителя, типа реагента для связывания в хелат металла и других условий анализа, является стандартная константа скорости переноса заряда k_s , определяющая обратимость электрохимической системы³⁵. Когда $k_s > 10^{-2}$ см/сек, электрохимическое равновесие на электроде достаточно подвижно в течение времени регистрации вольтамперограммы. Если отсутствуют включенные химические стадии, дезактивирующие продукт присоединения электрона, то в этих условиях процесс разряда происходит обратимо. Подбором соответствующего органического растворителя можно повысить устойчивость продуктов электронного переноса и обеспечить условия для регистрации кривых с помощью переменно-токовой полярографии. При этом можно значительно расширить число обратимо протекающих на электроде электрохимических реакций по сравнению с водной средой.

Различная степень обратимости волн комплексов обусловлена природой не только центрального атома, но и лиганда. Так, при разряде дитиокарбаминатов²³ и ксантогенатов²⁸ железа(III) в ароматических углеводородах волна, отвечающая переносу первого электрона на комплексную частицу, обратима лишь в первом случае. Полярографические волны ксантогенатов металлов, полученные в одних и тех же условиях, как правило, менее обратимы, чем дитиокарбаминатов. Различия в обратимости волн восстановления дитиокарбаминатов и ксантогенатов металлов можно объяснить большей способностью ксантогенатов образовывать сравнительно прочные сольваты, для которых наблюдается замедленный перенос заряда в собственно электрохимической стадии. Восстановление комплекса Cu(II) с ЦАФГА в среде не содержащих кис-

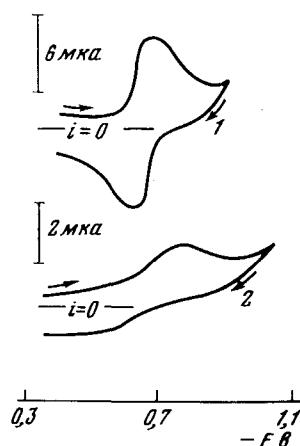


Рис. 1. Осциллополярограммы 5·10⁻⁴ M раствора дитиодитиокарбамината кадмия в смеси этанол — бензол (1) и в диметилформамиде (2); фон 0,2 M перхлорат лития²⁴

лорода экстрагирующих растворителей также происходит обратимо; в среде изоамилового и гексилового спиртов процесс необратим²¹. Исключением является необратимый разряд комплекса в четыреххлористом углероде. Замечено, что при переходе к этилацетату восстановление происходит с потреблением одного электрона. Авторы²¹ объясняют замедленный перенос электронов адсорбцией на поверхности электрода молекул органического растворителя.

Выбор подходящего ионизирующего растворителя для повышения чувствительности метода также заслуживает внимания. В работе⁷ на примере 8-оксихинолинатов проведено сравнение различных ионизирующих растворителей (при одном и том же экстрагирующим растворителе): метанола, ДМФА, диметилсульфоксида (ДМСО), формамида, которые отличаются друг от друга величиной диэлектрической постоянной (ϵ) и вязкостью. Аналогичное исследование проведено позднее для ксанто-генатов металлов²⁸. Замена метанола другим ионизирующим растворителем с большей сольватирующей способностью приводит к уменьшению высоты волн. При переходе к растворителям с большей сольватирующей способностью (ДМФА, ДМСО) изменение величины $i_{\text{пп}}$ становится более заметным. Обращает на себя внимание тот факт, что в растворителях с близкими значениями вязкости величина предельного тока восстановления хелатов металлов больше в случае растворителя с меньшим значением донорного числа²⁴. Более того, при использовании в качестве ионизирующего растворителя этанола, вязкость которого больше, чем у ДМФА (табл. 1), наблюдаемый $i_{\text{пп}}$ для ксанто-генатов примерно вдвое больше тока, полученного в ДМФА.

Влияние природы растворителя на параметры электродного процесса пытались объяснить с различных позиций³⁶. Замена одного растворителя на другой может привести к значительному изменению энергии активированного состояния. При этом энергия начального состояния хелата остается почти той же самой. Такая ситуация приводит к увеличению энергии активации реакции, т. е. к падению скорости переноса заряда (уменьшению k_s).

При сольватации молекулы растворителя могут входить во внутреннюю координационную сферу (особенно в случае координационно-ненасыщенного комплекса) или оставаться связанными с комплексом, занимая вторую координационную сферу³⁶. Видимо, в первом случае процесс восстановления комплекса будет менее обратим, чем во втором.

При изучении влияния природы органического растворителя, как экстрагирующего, так и ионизирующего, на легкость восстановления комплексов неоднократно делались попытки установить корреляции между E_{h} и диэлектрической проницаемостью^{7, 9, 23}. Результаты исследования оксихинолинатов⁶, бензоилфенилгидроксиламинатов⁹ и дитиокарбаминатов²³ показывают, что при замене растворителя величины ϵ несколько изменяются, однако какой-либо закономерной связи их с величинами ϵ (табл. 1) не наблюдается. Не происходит также заметного изменения разности и последовательности потенциалов восстановления ионов металлов. Необходимо отметить, что смещение величины E_{h} по оси потенциалов при изменении природы растворителя может быть связано с изменением межфазного потенциала. При оценке сдвига потенциала полуволны под влиянием растворителя следует также учитывать адсорбцию деполяризатора³⁷.

Представляет интерес рассмотрение влияния соотношения объемов экстрагирующего и ионизирующего растворителя на характеристики полярографических волн. Изменение объема экстрагирующего растворителя с малой вязкостью и незначительной сольватирующей способностью

(толуол, *m*-ксилол, бензол) практически не влияет на высоту полярографических волн 8-оксихинолинатов металлов^{7, 9}, тогда как увеличение доли экстрагирующего растворителя с большей вязкостью и хорошей сольватирующей способностью (бутанол, изоамиловый спирт, циклогексанон) приводит к некоторому уменьшению i_{pp} . Иногда в целях обеспечения лучшей проводимости раствора приходится увеличивать долю ионизирующего растворителя, как это имело место при восстановлении комплексов In(III) с ТОА³², Cu(II) с дитизоном³⁸, Mo(VI) с БФГА³⁹. Влияние η и ϵ экстрагирующего растворителя в этом случае практически не проявляется. Применение метода разностной осциллографической полярографии позволяет вообще обойтись без ионизирующих растворителей. В этом методе не требуется высокой электропроводности раствора. Низкая растворимость фонового электролита в экстрактах, с которыми проводили исследование⁴⁰ (бутанол, изобутанол, метилэтилкетон, метилбутилкетон) оказалась достаточной, чтобы обеспечить возможность измерений.

С практической точки зрения растворители с большей вязкостью и сильными донорными свойствами менее удобны, так как в этих случаях необходим строгий контроль соотношения их объемов.

III. ТИПЫ ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Эффективное сочетание экстракционных методов и вольтамперометрии предполагает всестороннее знание особенностей электрохимических реакций хелатов металлов в экстрагирующих растворителях или их смесях. Общие принципы, которыми следует руководствоваться при выборе условий полярографирования для решения химико-аналитических задач, целесообразно рассмотреть на примере восстановления большого числа комплексных соединений различных металлов с реагентами, содержащими различные донорные атомы в функционально-аналитических группировках.

Экстрагировать элементы предпочтительнее в виде внутренних комплексных соединений, хелатов, электрохимические процессы которых в меньшей степени осложнены предшествующими и последующими химическими реакциями, влияющими как на форму волн, так и на их положение на оси потенциалов. Кроме того, хелаты не заряжены, что уменьшает их сольватацию и создает условия для увеличения аналитического сигнала. Вот почему в настоящее время не ослабевает интерес к традиционным хелатообразующим экстрагентам.

Среди экстрагирующихся органическими растворителями хелатов металлов наиболее часто практически используются, как уже упоминалось, производные дитиокислот и 8-оксихинолина. Это связано не только с доступностью реагентов, но и с тем, что очень широкий круг ионов металлов в их присутствии при электровосстановлении и электроокислении генерирует ток, пропорциональный концентрации металла. При этом условия электродной реакции могут быть видоизменены путем варьирования соотношения экстрагирующего и ионизирующего растворителей, подбора фонового электролита, что позволяет применять различные варианты полярографии для регистрации аналитического сигнала.

Выше была отмечена возможность полярографирования некоторых диалкилдитиокарбаминатов металлов в тройной смеси растворителей хлороформ — метилцеллозольв — вода. Метилцеллозольв выполняет в этом случае функцию гомогенизатора системы, хлороформ служит экстрагентом, а вода создает условия для проводимости^{41–43}. Однако применение такой системы, как известно, ограничено сравнительно узкой

областью поляризации ртутного капельного электрода (р. к. э.) до $-0,8$ в относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к.э.). Применение диоксана, дихлорэтана, формамида с большим диапазоном катодной поляризации в полярографическом анализе хелатов встречает некоторые затруднения. При электровосстановлении в этих растворителях и их смесях часто регистрируются плохо выраженные вольтамперные кривые, неудобные для анализа^{7, 9}. Для многих комплексных соединений с 8-оксихинолином⁷ и бензоилфенилгидроксиламином⁹ не удалось наблюдать волн восстановления в этих условиях.

Поэтому понятны поиски такой системы растворителей, которая не уступала бы хлороформу по способности растворять хелаты, но обеспечивала бы регистрацию хорошо воспроизводимых вольтамперных кривых, удобных для измерения потенциала и тока. Такой системой, по-видимому, является смесь ароматических углеводородов или эфиров уксусной кислоты с метанолом, добавляемым для растворения соли электролита (ионизирующий растворитель). Растворители ряда бензола и эфиры уксусной кислоты хорошо растворяют большинство комплексных соединений с органическими лигандами, неограниченно смешиваются с ионизирующими растворителями^{1, 7, 13}, а также являются полярографически неактивными в широком интервале потенциалов⁷⁻⁹. Более того, бензол и его аналоги обладают низкой сольватирующей способностью (см. выше), что увеличивает обратимость и позволяет повысить чувствительность определения за счет использования более совершенной аппаратуры. Форма вольтамперных кривых существенно зависит также от концентрации деполяризатора, что является следствием его адсорбционной активности. На примере комплексных соединений металлов с производными дитиокарбаминовой кислоты установлено, что адсорбционные явления, наблюдаемые при полярографировании подобных систем, определяются растворимостью хелатов в данном растворителе и положением поляризационной кривой на оси потенциалов. Электровосстановление комплексных соединений большой группы металлов (Tl, Pb, Cu, Hg, Cd, Bi) протекает на р. к. э. вблизи электрокапиллярного нуля, где комплексные частицы с органическими лигандами адсорбируются в наибольшей степени.

Таким образом, при выборе экстракционно-полярографической системы предпочтение следует отдать тем хелатообразующим реагентам и растворителям, которые максимально приблизили бы электрохимический процесс к обратимому. Наличие хотя бы одной обратимой стадии в реакции на электроде позволяет использовать переменно-токовую полярографию для регистрации аналитического сигнала²³.

Совокупность имеющихся в настоящее время данных позволяет обоснованно подойти к выбору не только растворителя, но и экстракционных реагентов. Выбор лиганда зависит от поставленной задачи и объектов анализа. Если требуется повысить чувствительность анализа, то можно рекомендовать использовать в качестве экстракционных реагентов дитиокарбаминаты, поскольку образуемые ими комплексы восстанавливаются в большинстве случаев обратимо, что позволяет для регистрации вольтамперных кривых привлечь переменно-токовую полярографию²³. Сравнение величин регистрируемого аналитического сигнала с помощью классической и переменно-токовой полярографии проиллюстрировано на рис. 2. Для экстракции из солянокислых сред наибольший интерес представляют дитиофосфаты, которые в отличие от дитиокарбаминатов устойчивы в данных условиях. Это особенно существенно для определения таких элементов как висмут, сурьма, мышьяк, которые практически полностью связаны в комплексы с дитиофосфатами только

при высокой кислотности раствора²⁹. Избирательность экстракции и, следовательно, полярографирования достигается при этом выбором соответствующего значения pH. На рис. 3 приведена зависимость экстрагируемости дитиофосфатов металлов от pH при экстракции толуолом.

В том случае, когда комплексы экстрагируются совместно, полярографический метод позволяет провести раздельное определение элементов из одного раствора. Так, например, при экстракции дитиофосфатных комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) не удается подобрать область pH, где бы происходило их разделение, но на полярограммах растворов бензола (толуол) — этанол наблюдаются хорошо выраженные волны комплексов металлов при различных потенциалах²⁹ (рис. 4).

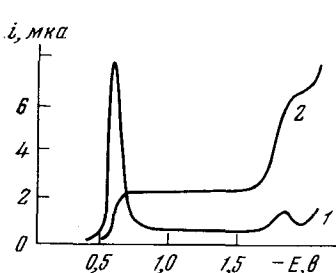


Рис. 2

Рис. 2. Переменнотоковая (1) и классическая (2) полярограммы $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора диметилдитиокарбамината железа в смеси бензол—этанол; фон $0,2 \text{ M}$ перхлората лития²⁹

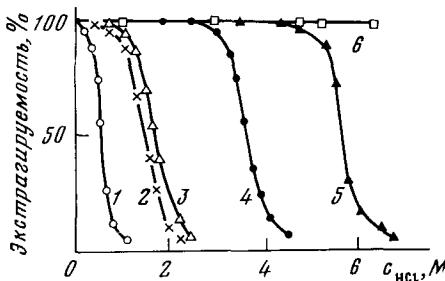


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость экстрагируемости дитиофосфатов металлов от кислотности среды; 1 — кадмий, 2 — кобальт, 3 — никель, 4 — свинец, 5 — висмут, 6 — мышьяк²⁹

Рис. 4. Полярограмма бензольного экстракта, содержащего 10^{-3} г-ион/л Ni(II), Zn(II) и Co(II), на фоне $0,2 \text{ M}$ перхлората лития в этаноле; экстрагент — диметилдитиофосфорная кислота⁴⁴

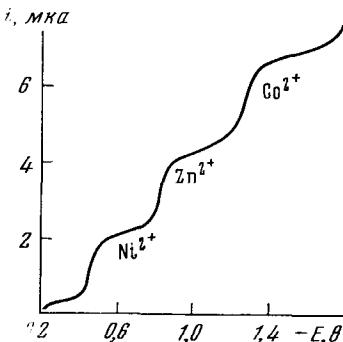


Рис. 4

Другим путем повышения избирательности при определении металлов является применение в качестве экстрагентов комплексов металлов. Примеры подобного использования комплексов весьма немногочисленны и относятся в основном к дитиокарбаминатам. Прочность комплексов металлов с ДТК уменьшается в ряду: $\text{Hg(II)} > \text{Pd(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Tl(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Bi(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(III)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Tl(I)} > \text{Sb(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Te(IV)} > \text{Mn(II)}$ ^{44, 45}. С помощью этого ряда устойчивости можно выбрать комплекс, способный участвовать в экстракционном обмене с определяемым металлом⁴⁶. Таким комплексом-экстрагентом может служить комплекс металла, менее устойчивый, чем комплекс определяемого элемента. Необходимым условием выбора экстрагента является также его способность восстанавливаться или окисляться в области потенциалов, отличной от потенциалов разряда дитиокарбамината определяемого элемента. Этим требованиям при определении Pd(II) отвечает дитиокарбаминат Cu(II)⁴⁷, который восстанавливается в смеси толуола с этанолом (2:3) при потенциале

Типы экстракционно-полярографических систем

ТАБЛИЦА 2

Реагент	Растворяющая смесь	Метод регистрации	Потенциал поляризации электрода	Определяемые элементы	Литература
1. Диэтилдитиокарбаминат натрия	хлороформ — метилцеллозольв — 0,1 M HClO_4 (KClO_4)	I, II	0,0 \div -0,8 σ	Bi(III) , Cu(I) , Cu(II) , Tl(I) , Pb(II) , Hg(II)	41—43, 50, 51
2. Дитиокарбаминаты (R_2NCS_2^- , $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{n- и изо-}\text{C}_3\text{H}_7$) ($n=4, 5$)	бензол, толуол, <i>m</i> -ксилол, этил-ацетат, бутилацетат, амилацетат — 0,2 M LiClO_4 (NaClO_4) в метаноле или этаноле	I—III	+0,2 \div -1,8 σ^{**}	Pb(II) , Cd(II) , Sn(II) , Cu(II) , Bi(III) , Tl(I) , Fe(III) , Zn(II) , Mn(II)	23, 24, 52, 55
—	бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод — 0,2 M LiClO_4 в ацетоне	IV	0,0 \div +1,9 σ^{**}	Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Tl(I) , Pb(II)	48, 58, 59
3. Алкилксантогенаты (ROCS_2^- , $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{n- и изо-}\text{C}_3\text{H}_7$,	бензол, толуол, <i>m</i> -ксилол, этил-ацетат, бутилацетат, амилацетат, амиловый и изоамиловый спирты, гептан — 0,2 M NaClO_4 в этаноле	I, III	+0,3 \div -2,0 σ^{***}	Fe(II) , Fe(III) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Sn(II) , Tl(I) , Bi(III) , Sb(III) , As(III)	25—28
$\text{n- и изо-}\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{n- и изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$	толуол (хлороформ) — 0,2 M LiClO_4 в ацетоне	V	0,0 \div +1,9 σ^{**}	Ni(II)	59
4. Диэтилдитиофосфорная кислота	толуол (бензол) — 0,2 M LiClO_4 в этаноле	I, III	+0,1 \div -2,0 σ^{***}	V(IV) , Cr(III) , Mn(II) , Co(II) , Fe(II) , Fe(III) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Bi(III) , As(III) , Sb(III) , Tl(I)	26, 27, 29
5. 8-меркаптохинолин	бензол, толуол, <i>m</i> -ксилол, амилацетат, изоамиловый спирт — 0,1 M LiCl в этаноле	I	-0,2 \div -2,0 σ^{***}	Hg(II) , Cu(II) , Cr(III) , Mo(VI) , Zn(II)	30
6. 8-оксихинолин	бензол, толуол, <i>m</i> -ксилол, амилацетат, бутилацетат, хлороформ, дихлорэтан, амиловый и бутиловый спирты, циклогексанон — 0,1 M LiCl в метаноле	I	-0,2 \div -4,2 σ	Cu(II) , Pb(II) , Fe(III) , Cd(II) , Bi(III)	7

	расплавленный нафталин — ДМФА — 0,1 M HClO_4 + 0,1 M NaClO_4	I	0,0 \div —1,0 ε	Mo(VI), Cd(II), Pb(II), In(III)	61, 62
7. N-бензоилфенилгидроксиламин	метилизобутилкетон, фон 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ бензол, m-ксилол, бутиловый и амиловый, изоамиловый спирты — 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ в метаноле, ДМФА, формамиде, ДМСО	I	0,0 \div —1,3 ε	Cu(II)	63
8. N-циннамоилфенилгидроксиламин	амиловый спирт, этилацетат, бензол — 0,1 M LiCl в метаноле	I	—0,2 \div —1,6 ε (pH водной фазы 5—10); —0,2 \div —0,9 ε (pH водной фазы 3)	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Bi(III), Ti(IV)	70, 71
9. Салицилальдоксим	толуол — 0,1 M LiCl в метаноле.	I	0,0 \div —1,2 ε	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Fe(III), Bi(III), Ti(IV), V(V), W(VI), Mo(VI)	72—75
10. Теноилтрифторацетон	бензол — 0,1 M LiCl в метаноле, смеси бутанол — ацетофенон	I	—0,2 \div —0,75 ε (pH 4,1); —0,2 \div —0,6 ε (5 н. HCl)	Cu(II), Tl(I), Pb(II)	8
	метилизобутилкетон — 0,1 M ацетилацетон — ацетатный буфер с pH 5,8	I	0,0 \div —1,5 ε	Fe(III)	100
11. 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5	циклогексанон, дихлорэтан, этилацетат, хлороформ, толуол, бензол — 0,75 M NH_4Br в этаноле	I	0,0 \div —1,2 ε	In(III)	22
12. Диоксими (диметил-, α-фурил-, α-бензилдиоксими)	толуол, 1 M аммиачного буфера в этаноле	I—III	—0,2 \div —1,8 ε*	Ni(II)	85
13. Ацетилацетон, теноилтрифторацетон	метилизобутилкетон, фон 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	I	—	Fe(III)	95, 96
14. Диантипиридинметан	хлороформ — 1 M LiCl в этаноле	III	0,0 \div —1,0 ε	Sb(III), V(V), As(III)	92, 93, 96
15. Пирокатехин	дихлорэтан — ацетат дифенилгуанидина	I	0,0 \div —1,2 ε		116

* Методы регистрации: I — классическая, II — переменно-токовая, III — осциллографическая полярография, IV — анодная вольтамперометрия с графитовым дисковым вращающимся электродом, V — со стационарным графитовым электродом.

** Потенциал относительно данной ртути.

*** Потенциал относительно выносного ртутного электрода, в остальных случаях относительно насыщенного каломельного электрода.

—0,3 в относительно донной ртути. При добавлении в водный раствор, содержащий ионы Pd(II) и других элементов, толуольного раствора диэтилдитиокарбамиата Cu(II) происходит практически полное извлечение Pd(II); при этом другие элементы не экстрагируются, что установлено по отсутствию на полярограммах волн их дитиокарбаминатов. Комплекс Cu(II) с диэтилдитиокарбаминатом использован в качестве экстрагента при определении Pd(II) в совмещенном электролите металлизирования⁴⁷.

Для определения микроколичеств меди использован в качестве экстрагента диэтилдитиокарбаминат Zn(II)⁴⁸. По анодным вольтамперограммам на графитовом дисковом вращающемся электроде в смеси толуола с ацетоном (2:3) можно определить до 8,5 мкг/кг подвижной меди в почве⁴⁸. В способах, основанных на экстракционно-обменных реакциях, не всегда определение ведут непосредственно в органических экстрактах. Так, экстракционный обмен между комплексом Bi(III) с диэтилдитиокарбаминатом в четыреххлористом углероде и Hg(II) в водном бромидном растворе завершается эквивалентным переходом Bi(III) в водную фазу. Последующее определение его методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает нижний предел обнаружения до 0,003 мкг/мл⁴⁹.

Необходимым требованием к экстракционно-полярографической системе является чистота всех ее компонентов. Не следует, по-видимому, излишне доверять квалификации имеющихся в продаже реагентов. Как показали исследования^{23, 24, 31}, они нуждаются в тщательной очистке путем многократной перекристаллизации из спиртов, ацетона и др. Заслуживают внимания исследования, где выбор рациональных условий для экстракционно-полярографических определений проводят на примере препартивно полученных, очищенных и идентифицированных комплексных соединений, в виде которых извлекаются элементы^{50–52}. Что касается очистки растворителей, то практически во всех случаях они подвергаются фракционной перегонке. Однако, поскольку растворитель добавляется при экстракции к водным растворам, не всегда обязательна их тщательная осушка. Она необходима лишь в тех случаях, когда растворитель при хранении в присутствии примеси воды подвергается гидролизу с образованием полярографически активных соединений. В табл. 2 приведены наиболее типичные экстракционно-полярографические системы, позволяющие проводить анализ различных элементов.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Сравнительно широко метод экстракционной полярографии стал применяться лишь в последние годы. Увеличился круг исследованных реагентов, появились работы по экстракционной полярографии с твердыми экстрагентами. В настоящее время среди экстрагирующихся органическими растворителями хелатов металлов наиболее полно изучены дитиокарбаминаты^{18, 23–27, 47–60}, оксихинолинаты^{6–8, 10, 15, 17, 61–69}, замещенные гидроксиламинаты^{9, 70–82}. Имеются сообщения об использовании и других реагентов: оксимов^{8, 83–85}, ксантоценатов^{25–28, 56–60, 86–91}, дитиофосфатов^{25–27, 29, 56, 60}, производных пиразолона^{22, 92–94} и др.^{95–103}.

8-Оксихинолин широко применяется для экстракционного концентрирования в сочетании с различными вариантами полярографии. Пятницкий и Ружанская исследовали влияние природы и свойств органических растворителей (бензол, толуол, *m*-ксилол, амилацетат, хлороформ, дихлорэтан, амиловый, изоамиловый и бутиловый спирты, циклогекса-

ион) на полярографические характеристики волн восстановления оксихинолинатов некоторых металлов^{6, 7, 10}. На основании полученных данных разработаны методики определения меди в ферротитане, сплавах на основе титана, легированных сталях и баббитах^{6, 10}. Кроме оксида находят применение различные его производные. Кадмий, кобальт, железо количественно экстрагировали бутиловым спиртом в виде комплексов с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой с последующим определением металлов в экстракте с низким пределом $7,5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л⁶⁸.

Проводятся исследования экстракции оксихинолинатов металлов методом экстракционной амальгамной полярографии с накоплением с помощью растворителей ряда бензола^{15, 17}. Чувствительность определения элементов этим методом в большинстве случаев не ниже чувствительности амальгамно-полярографического анализа примесей в водных средах. Метод экстракционной полярографии с накоплением перспективен для изучения экстракции веществ в малых концентрациях. Исследована возможность этого метода в экстракции хелатов на примере распределения О-оксихинолинатов меди и кадмия в системе вода — растворители ряда бензола^{15, 17}, а также диэтилдитиокарбамиата меди в системе вода — хлороформ¹⁸. Изучены кинетика экстракции комплексов органическими растворителями, влияние pH водной фазы на экстракцию, проведен расчет констант экстракции комплексов и определен их состав. Показано, что концентрирование металла на электроде может происходить либо за счет перехода его в амальгаму при электролизе раствора хелата в экстрагирующей смеси (хелаты Bi, Cd, Pb, Tl, Cu, In и некоторых других металлов¹⁹), либо в результате образования коллоидной системы металла — ртуть (соединения Fe, Ni, Mn, Co и т. д.).

Экстракционная полярография с накоплением использована для определения сурьмы в растворах хлористого натрия и соляной кислоте особой чистоты⁵⁴ с помощью хлороформа и диэтилдитиокарбамиата натрия в присутствии ЭДТА и иодистого калия. Нижний предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$. Применение оксида в полярографическом анализе описано в работе⁶⁵. Содержание Zn, Cd, Mg, Mn определялось косвенным методом по уменьшению в присутствии этих металлов высоты волны восстановления самого 8-оксихинолина.

Ранее^{104–106} сообщалось о возможности применения твердых, но легкоплавких органических веществ для экстракции. Такая экстракция выполняется в слегка нагретых растворах, когда экстрагент расплавлен. После экстракции и охлаждения экстракт быстро затвердевает, и водный слой отделяется простым сливанием. Экстрагирование легкоплавкими веществами не требует делительной воронки. В работе¹⁰⁶ приводится набор легкоплавких экстрагентов, позволяющих извлекать элементы из растворов с различной кислотностью; в основном, это парафин в смесях с различными кислородсодержащими растворителями или с диметил- и о-хлоранилином. Лобановым с сотр.¹⁰⁷ изучена возможность группового концентрирования ионов металлов расплавом оксихинолина. Однако экстрагенты этого класса пока почти не используются.

Недавно появилось также несколько сообщений^{61, 62, 64, 65} об экстракционном выделении оксихинолинатов металлов в расплавленный нафталин с последующим полярографированием диметилформамида раствора экстракта. При использовании таких экстракционно-полярографических систем проявляются определенные преимущества: простота операции, более быстрое установление равновесия за счет нагревания, отсутствие опасности эмульгирования и необходимости разбавления раствора ионизирующими растворителем при использовании, например, диметилформамида, и т. д. Изучены условия экстракционно-полярограф-

Физических определений Be, Bi, Mo, Cd, Hg, Ni, Pb, Pd, Sn, Ti, U, V, W, Ce, Cu, Tl, In, Mn, Sr⁶⁵, Mo⁶¹, Pb и Cd⁶³, In⁶⁴. Пригодные для аналитических целей волны получены только в случае Mo, Pb, In, Bi, U, Cu, Pd, Fe⁶⁶. Остальные из изученных металлов не дают волн восстановления в доступной области потенциалов, так как при потенциалах более отрицательных, чем —1,1 в, в условиях опыта восстанавливается органический реагент. Очевидно, целесообразным было бы нахождение других подходящих фоновых электролитов, а не смесей пиридин + HClO_4 и NaClO_4 + HClO_4 , в результате чего диапазон потенциалов для полярографирования был бы еще более сужен. Число ионов, определяемых на указанных фонах, очень мало. Полярографическую активность проявляет не только оксин. В экстракционно-полярографическом анализе применяются замещенные гидроксиламины и оксимы некоторых альдегидов и кетонов, которые восстанавливаются на р. к. э. Например, N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) позволяет проводить исследования в интервале от —0,2 до —1,6 в. Увеличение кислотности водной фазы сужает его в катодной области до —0,9 в (рН 3), что объясняется, по-видимому, облегчением разряда протонированной формы реагента. Полярографическое изучение восстановления комплексов было начато Худбардом и Герноном⁷⁰, однако число полярографически активных комплексов в примененных ими условиях невелико: Sb, Bi, Cu, In, Fe, Pb и V. Для аналитических целей пригодны волны меди ($E_{\nu_2} = -0,28$ в относительно нас. к. э.), железа ($E_{\nu_2} = -0,56$ в), свинца ($E_{\nu_2} = -0,62$ в) и в меньшей степени — сурьмы ($E_{\nu_2} = -0,27$ в) и ванадия ($E_{\nu_2} = -0,26$ в), так как высоты их малы⁷⁰. Пятницкий и Ружанская⁹ исследовали полярографическое поведение бензоилфенилгидроксиламинатов Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Ga(III), In(III), Tl(I), Bi(III), Co(II), Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI), Mn(II), Cr(III) и Pd(II) в изоамиловом спирте и *m*-ксилоле. Влияние природы растворителя изучено для комплексов Cu(II), Fe(III), In(III). Из полученных результатов следует, что с уменьшением диэлектрической проницаемости происходит в большинстве случаев сдвиг потенциалов восстановления в более отрицательную область. Однако четко выраженная закономерность здесь отсутствует. Наибольшая чувствительность определений получена при экстракции малополярными растворителями ряда бензола. Преимущество их также в том, что получаются волны более четкой формы.

В работе⁷¹ приводятся результаты исследования бензоилфенилгидроксиламинатов тех же металлов; в этом случае влияние растворителей изучено (в отличие от⁹) и для всех остальных бензоилгидроксиламинатов. Комpleксы БФГА со многими металлами восстанавливаются в экстрактах бензола, толуола, дихлорэтана, четыреххлористого углерода, бутилового, амилового, изоамилового, гексилового спиртов, этилацетата и метилэтилкетона на фоне 0,1 M LiCl в присутствии метанола. Установлено, что значения E_{ν_2} для N-бензоилфенилгидроксиламинатов металлов в органических растворителях смещаются в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с E_{ν_2} ионов металлов в водных растворах в результате комплексообразования или сольватации. Смещение волн в катодную область в этилацетате и амиловом спирте по сравнению с бензолом и хлороформом объяснено в⁷² сольватирующей способностью кислородсодержащих органических растворителей. N-Бензоилфенилгидроксиламинаты металлов по потенциалам восстановления на р. к. э. располагаются в следующей последовательности (полярографический спектр)⁷¹: Cu(II) < V(V) < Tl(I) < Bi(III) < Fe(III) < Pb(II) < Cd(II) < Mo(VI) < W(VI) < Ga(III). В некоторых случаях значения E_{ν_2} ионов металлов в водной среде очень близки, а в органических растворителях

они существенно отличаются. Так, в водной среде $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ для систем Cu(II) — Bi(III), In(III) — Cd(II), Cu(II) — Pb(II), Cu(II) — Cd(II), In(III) — Pb(II) менее 0,1 в. Это затрудняет определение названных компонентов в смесях.

Применение экстракционной полярографии позволяет проводить определение некоторых элементов при их совместном присутствии. Например, в бензольном экстракте $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ составляет: для Cu(II) и Bi(III) — 0,19 в., Cu(II) и Pb(II) — 0,29 в., Cu(II) и Cd(II) — 0,30 в., Pb(II) и Tl(I) — 0,13 в., In(III) и Cd(II) — 0,30 в., In(III) и Pb(II) — 0,35 в., In(III) и Tl(I) — 0,48 в. Подобное наблюдается для экстрактов в изоамиловом спирте и этилацетате. Величины $E_{\frac{1}{2}}$ в этих растворителях достаточны для совместного полярографического определения перечисленных пар ионов даже при значительном избытке одного из них. Обнаружена возможность полярографического определения молибдена в присутствии других металлов после экстракции его комплекса с БФГА хлороформом³⁹.

Результаты полярографического изучения N-циннамоилфенилгидроксиламина (ЦАФГА) и комплексов его с металлами приведены в⁷²⁻⁸¹. В среде органических растворителей ЦАФГА восстанавливается при —1,2 в относительно нас. к. э., поэтому предел полярографирования 0,0—1,2 в. Исследованы комплексы ЦАФГА с Tl(I), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Ga(III), Bi(III), In(III), Ti(IV), V(V), Zr(IV), W(VI), Mo(VI) в амиловом спирте, этилацетате, бензole, хлороформе с добавлением метанола.

Зависимость высоты волны комплексов ЦАФГА с медью, индием, железом в бензольном экстракте от первоначальной концентрации металла в водном растворе линейна и указывает на возможность определения этих элементов экстракционно-полярографическим методом. Так как при этом увеличивается селективность определения элементов вследствие неодинакового полярографического поведения комплексов ЦАФГА с металлами в органических растворителях, можно проводить определения In(III) в присутствии Cu(II) и Pb(II); In(III) в смесях с Cd(II) и Ga(III), а также Cu(II) в присутствии Bi(III), Tl(I) в присутствии In(III) и Ga(III) и т. д. Кроме того, селективность определения увеличивается вследствие неодинаковой способности комплексов ЦАФГА с металлами экстрагироваться при различной кислотности водного раствора. Так, комплексы свинца, цинка, никеля и кадмия при pH 3 не экстрагируются и поэтому в экстракционно-полярографическом варианте не будут мешать определению Mo, W, Ga, Fe(III), Ti(IV), V(V), In. Возможно определение индия и меди в присутствии различных элементов.

Обнаружено, что N-циннамоилфенилгидроксиламинаты металлов в бензольных экстрактах по способности восстанавливаться на р. к. э. располагаются в полярографический спектр: Cu(II) < Tl(I) < Bi(III) < < Mo(VI) < V(V) < Fe(III) < Cd(II) < Pb(II) < W(VI) < Ti(IV) < < In(III)⁷⁴. Введением в водную фазу до экстракции винной кислоты и фторида натрия устраняется мешающее влияние олова, ванадия, титана, молибдена и железа. На основании проведенных исследований разработан экстракционно-полярографический метод определения меди и свинца в различных материалах, обладающий высокой чувствительностью и достаточной селективностью⁷⁴.

В экстракционной полярографии находят применение различные производные оксимов⁸³⁻⁸⁵. Изучена возможность экстракционно-полярографического определения микрограммовых количеств никеля после концентрирования его в виде диметилдиоксимата⁸⁵. Метод основан на использовании каталитической волны водорода, поэтому принадлежит

к наиболее чувствительным полярографическим методам определения никеля. При добавлении диметилдиоксима в раствор, содержащий никель, высота волны восстановления никеля увеличивается в ~ 6 раз. Нижний предел определения никеля в рекомендуемых условиях составляет $1 \cdot 10^{-8} M$ на р. к. э. и $1 \cdot 10^{-7} M$ на стационарном ртутном электроде. Чувствительность значительно повышается при использовании осциллографической полярографии (до $1,5 \cdot 10^{-8} M$).

Изучение возможности применения α -фурилдиоксима и α -бензилдиоксима показало⁸⁵, что целесообразнее применять диметилдиоксим, так как он лучше растворяется, чем α -бензилдиоксим, а высоты волн отличаются не очень сильно (в случае α -фурилдиоксима высота волны намного меньше). Вместе с никелем в виде оксинатов из аммиачных растворов экстрагируются медь и кобальт. Хотя экстракция протекает и не количественно, медь и кобальт все же мешают фотометрическому определению никеля. Предлагаемый же экстракционно-полярографический метод позволяет количественно определять никель в присутствии 100-кратных количеств меди и кобальта в экстракте.

Данные полярографирования **салицилальдоксиматов и теноилтрифторацетонатов** металлов в толуольных и бензольных экстрактах и смесях бутанола с ацетофеном приведены в работе⁸. В толуоле полярографические волны наблюдали для салицилальдоксиматов меди, железа, кобальта, никеля, палладия и титана, т. е. в толуоле восстанавливается значительно большее число соединений металлов с этим реагентом, чем в случае оксихинолинатов⁶.

Из теноилтрифторацетонатов (TTA) полярографически восстанавливаются только комплексы меди, свинца, таллия и уранила⁸. Это дает возможность определять медь и свинец в присутствии преобладающих количеств висмута, который не дает волны. Применение в качестве экстрагирующего растворителя метилизобутилкетона (МИБК) позволяет включить в число изученных элементов ионы железа¹⁰⁰. При извлечении Fe(III) в виде его комплекса с TTA экстракцию проводят из ацетатного буферного раствора при pH 5,8; в органической фазе наблюдается сложная анодно-катодная волна при потенциале, характерном для восстановления Fe(TTA)₃, что указывает на присутствие в органической фазе смеси комплексов Fe(III) и Fe(II). Можно полярографировать также Tl(III), плохо поддающийся определению в водных средах.

Для экстракционной полярографии использование TTA невыгодно вследствие узкого диапазона поляризации. С повышением кислотности среды сравнительно узкий диапазон катодной поляризации р. к. э. ($-0,20 \div -0,75$ в) еще более уменьшается (до $-0,60$ в).

Дитиокислоты фосфора как аналитические реагенты находят широкое применение в экстракционных разделениях преимущественно со спектрофотометрической регистрацией. Однако не все комплексные соединения, образуемые дитиокислотами фосфора с ионами металлов, поглощают свет в доступной области спектра. Это наблюдает некоторые ограничения на экстракционно-фотометрические определения. Более перспективным в этих случаях представляется применение экстракционной полярографии. В литературе мало данных об использовании этого метода для определения металлов в виде дитиофосфатных комплексов. В работах^{26, 27, 29} изучены полярографические свойства ряда комплексов переходных и непереходных металлов с диэтилдитиофосфорной кислотой и их экстрагируемость некоторыми ароматическими углеводородами. В применяемых условиях электровосстановление диэтилдитиофосфатов таллия, свинца и меди ингибируется адсорбированным на электроде продуктом разряда²⁹.

Другая группа диэтилдитиофосфатных комплексов, в которую входят соединения V(IV), Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), восстанавливается с образованием волн, не осложненных адсорбционными явлениями²⁹. Это обусловлено, по-видимому, тем, что разряд протекает в области потенциалов, более отрицательных, чем потенциал электрокапиллярного нуля²⁹.

Дитиокарбаминаты в экстракционно-полярографическом анализе применяются главным образом для определения тех элементов, которые не образуют окрашенных комплексов и не могут быть определены спектрофотометрически.

Проведено полярографическое изучение экстракции Pb(II) бензолом в виде $Pb(R_2NCS_2)_2$ и $Pb[(CH_2)_nNCS_2]_2$ ($R = C_2H_5, C_4H_9; n = 4, 5$). Распределение хелатов между водной и органической фазами контролировали методом осциллографической полярографии⁵⁵. Присутствие Ni(II), Cr(III), Zn(II), Al(III), Mo(VI), W(VI), V(V) и Ti(IV) в исследуемом растворе не мешает определению Pb(II), поскольку хелаты первых четырех металлов восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем $Pb(R_2NCS_2)_2$; хелаты остальных элементов практически не экстрагируются при $pH > 7$. Высокая разрешающая способность осциллографической полярографии позволяет определить Pb(II) в присутствии соизмеримых количеств Bi(III) и Tl(I).

С учетом данных об экстракции Zn(II) в виде $Zn(R_2NCS_2)_2$ амилацетатом при $pH 3$ разработана методика экстракционно-полярографического определения Zn(II) в крови животных⁵⁵. Концентрацию Zn(II) находили по предельному току волны с $E_{1/2} = -1,45 \text{ в}$ (относительно нас. к. э.). Для устранения мешающего действия Co(II) и Mn(II) добавляли тиосульфат натрия. Оптимальные условия распределения $Zn(R_2NCS_2)_2$ в системе бензол — вода реализуются при $pH 10—11$.

Возможность селективной экстракции Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Bi(III) в виде дитиокарбаминатных комплексов изучена в работе⁵². Лучшие результаты получены в бензольно-метанольной среде (1 : 1) (в толуоле образуется эмульсия). Значения $E_{1/2}$ этих комплексов близки. Для определения ионов металлов при совместном присутствии использовали экстракцию при различных pH , применяя маскирующие реагенты.

Другие аспекты электрохимического поведения хелатов металлов с производными дитиокарбаминовой, ксантоценовой и дитиофосфорной кислот подобно обсуждены в предыдущих разделах обзора.

В меньшей степени используется в экстракционной полярографии в качестве экстрагента **дитизон**. Разработана методика определения меди в природных водах, основанная на экстракционном концентрировании меди в виде дитизоната и полярографировании толуольного экстракта на фоне буферного солянокислого раствора³⁸.

Метод экстракционной полярографии может оказаться незаменимым в тех случаях, когда технологические процессы проводятся в неводных средах, например, процессы полимеризации в присутствии катализаторов. В работе⁹⁹ концентрацию катализатора меди определяли непосредственно в реакционной смеси. В подобных случаях реэкстракция непринимлема вследствие большой длительности и трудоемкости операций, и поэтому экстракционная полярография существенно упрощает и облегчает анализ.

Среди различных электрохимических методов анализа особый интерес представляет экстракционная анодная вольтамперометрия на твердых электродах, которая заключается в предварительном извлечении комплексов в разбавитель и регистрации тока их окисления. В смеси

Экстракционно-полярографическое определение элементов в различных объектах

ТАБЛИЦА 3

Элемент	Реагент	Объект исследования	Условия экстракционно-полярографического определения	Примечания	Литература
Медь	8-оксихинолин	легированные стали, баббиты	pH 3—14; толуол: метанол = 2 : 3; фон 0,1 M LiCl; ионы Fe^{3+} маскируются фторидом натрия	границы определяемой концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л	6,10
Медь	8-оксихинолин	нефть	pH 2,4—12,0; бензол: метанол = 1 : 1; фон $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$, потенциал на-копления = —0,4 в	относительная ошибка ЭПН 5,6%	17
Медь	дитизон	природные воды	экстрагируют 0,001% раствором дитизона в толуоле при pH 2,15; полярографируемая смесь: толуол — ацетон — солянокислый буфер (1 : 19 : 5)	высота волны пропорциональна концен-трации меди в интервале $1 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; определено 0,12 мг/л в воде реки Белой с относительной ошиб-кой $\sim 3,7\%$	38
Медь и сви- нец	ЦАФГА	иля и природ- ные воды	pH 5,6—6,0; бензол (хлороформ) : ме- танол = 2 : 3, фон 0,1 M LiCl	границы пропорциональности $i_{\text{пр}}$ для комплекса свинца $1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, меди — $1 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; определению не мешают Ni, Co, Zn, Mn, In, Ga, Fe, Cd; чувствительность $5 \cdot 10^{-4}\%$ в илах и 10 мг/л для воды; относительная ошибка не больше 5%	74
Медь и сви- нец	ЦАФГА	осадочные поро- ды и минералы	pH 5,6—7,7; бензол : метанол = 2 : 3, фон 0,1 M LiCl	одновременное определение за счет раз- личия в $E_{1/2}$ ($\Delta E_{1/2} = 0,25$ в); чувстви- тельность метода $5 \cdot 10^{-4}\%$; относитель- ная ошибка не превышает 5%	73
Свинец	диалкилдитиокар- баминаты натрия	жаропрочный никелевый сплав ЭИ-437Б	pH 8,5; бензол : этанол = 2 : 3, фон 0,1 M NaClO_4	верхняя граница пропорциональности $7 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) и $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л ($R = \text{C}_4\text{H}_9$); присутствие Ni, Cr, Zn, Al, Mo, V, Ti, Bi и Tl не мешает; нижний предел определения $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л (осциллополярография)	55

Свинец	8-оксихинолин	—	pH 9—12; экстрагент — расплавленный нафталин; фон 0,1 M по пиридину и 0,1 M по HClO_4 , экстракт растворяется в диметилформамиде	границы градуировочного графика 0—112 $\mu\text{г}/10 \text{ мл}$; определению мешают Pd, Cd и Hg	61
Свинец и цинк	ксантогенаты	стандартные образцы и промышленные объекты	pH 3—5; экстрагенты — бензол (CCl_4 или CHCl_3); фон — LiCl в этаноле	определеню мешают 10-кратные количества Fe, Ni и Cu (осциллополярография)	86
Цинк	диэтилдитиокарбаминат натрия	кровь животных	pH 3; амилацетат : этанол = 2 : 3; фон 0,2 M NaClO_4 Оптимальные условия для Zn — бензол — этанол при pH 10—11	мешающее действие Co и Mn устраняют тиосульфатом натрия, нижний предел определения $8 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}$	55
Железо, марганец, цинк	диметилдитиокарбаминат натрия, этилен-бис-дитиокарбаминат	остаточные количества фербамина, цирамина, манеба	бензол : метанол = 2 : 3, фон — 0,2 M LiClO_4	для Fe и Mn нижний предел определения $1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ (переменно-токовая полярография)	23
Железо	ацетилацетон, теноилтрифтормаслянон	—	экстрагент — метилизобутилкетон; фон — 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, pH 8,8—9,1	в случае ацетилацетона происходит количественная экстракция; можно определять железо в области концентраций $8 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$	96
Никель	диметилглиоксим	морская вода	pH 9—10, аммиачные буферные растворы; полярографируемая смесь: толуол — 1 M аммиачный буфер — этанол	по каталитической волне водорода определяют до $1 \cdot 10^{-8} \text{ M Ni}$; 100-кратные количества Cu и Co в экстракте не мешают (осциллографическая дифференциальная полярография)	85
Индий	1-фенил-3-метил-4-бензоилпираизодизолон-5	легированные полупроводниковые сплавы	pH 1,2—1,3; смесь: хлороформ — 1 M раствор LiCl или 0,75 M раствор NH_4Br в метаноле (1 : 4)	чувствительность определения при использовании NH_4Br значительно выше, чем в случае LiCl ; сопутствующие элементы (Cd, Sb, As) не влияют на высоту пика	94
Индий	8-оксихинолин		экстрагент — расплавленный нафталин, pH 3—12, фон — 0,1 M пиридин + 0,1 M HClO_4 в диметилформамиде	i_{np} пропорционален концентрации металла в области 0,7—21,5 $\mu\text{г}/\text{мл}$; ошибка определения 1,1%; определению не мешает большинство катионов и анионов; мешает комплексон III	62

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Элемент	Реагент	Объект исследования	Условия экстракционно-полярографического определения	Примечания	Литература
Молибден	8-оксихинолин	сплавы и другие сложные материалы	экстрагент — нафталин; температура экстракции $\sim 60^\circ\text{C}$, рН 2,25—5,30, фон $0,1 \text{ M NaClO}_4 + 0,1 \text{ M HClO}_4$ в ДМФА	определению мешают цитраты, оксалаты, тартраты, PdCl_2 и FeCl_3 и не мешает большинство ионов	
Молибден	БФГА	сталь	Mo экстрагируется из солянокислого раствора 2 мл 1%-ного раствора БФГА в HClO_4 ; добавляют и LiCl в метаноле	определению не мешает большинство металлов и комплексообразующих веществ	39
Кадмий	α -окси- α -дибутилфосфиноксидопропионовая кислота	алюминиевые сплавы	изоамиловый экстракт полярографировали на фоне $0,1 \text{ M LiCl}$ в этаноле, рН водной фазы 6	минимально определяемое количество кадмия равно $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл}$	101
Сурьма	диантипирилметан	стали	к экстракту добавляют 1 M LiCl в этаноле и осциллополярографируют	соблюдается линейная зависимость между высотой пика и концентрацией Sb^{3+} от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$; мешают определению Cu при соотношении 20 : 1, Bi (3 : 1) и Sn при всех соотношениях; относительная ошибка $< 10\%$ ошибки $+0,4 \div 2,0\%$ (осциллополярография)	92
Мышьяк	* —	стали	As^{3+} экстрагируют из 11,5 n. HCl четыреххлористым углеродом, добавляют бутанол		96
Галлий	салициловая кислота	металлический алюминий	pH 3; гомогенная смесь: бутилацетат — водный раствор 0,5 n. LiCl и 0,1 n. салицилата натрия — этанол (1 : 1 : 2)	интервал пропорциональности концентрации галлия составляет $5,4 \cdot 10^{-4} \div 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$	97

* Экстракция в виде галогенидных комплексов.

толуола с ацетоном (2 : 3) на фоне 0,1 M LiClO_4 комплексные соединения Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II, III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III) и Tl(I) с дитиокарбаминовой, ксантоценовой и дитиофосфорной кислотами окисляются на графитовом и платиновом дисковых электродах с образованием диффузионных волн, положение которых на оси потенциалов определяется природой центрального иона и лиганда^{57–59}. Полученные данные позволяют выбирать экстрагенты в зависимости от объектов анализа. Например, при определении Ni(II) и Zn(II) следует экстрагировать дитиокарбаминатами, так как комплексы этих металлов с дитиофосфатами окисляются практически при одном и том же потенциале (1,13 и 1,08 в соответственно). При экстракции из сильнокислых сред предпочтение следует отдать дитиофосфатам. Необходимо учитывать и материал электрода. При окислении на платиновом электроде дитиофосфатных комплексов волн на вольтамперограммах не обнаружено.

Анодная вольтамперометрия дает возможность расширить круг экстрагирующих растворителей по сравнению с полярографией. Кроме толуола, при определении Cu(II) были использованы хлороформ и четыреххlorистый углерод^{48, 59}. Экстракция дитиокарбаминатов металлов этими растворителями хорошо изучена¹⁰⁸. Однако применение их в полярографии встречает затруднения из-за узкого диапазона катодной поляризации. Дитиокарбаминат Cu(II) в смесях ацетона с CHCl_3 и CCl_4 при окислении на графите дает одну хорошо выраженную диффузионную волну при потенциале 0,6 в. Ток окисления на вращающемся электроде в смеси CCl_4 — ацетон (2 : 3) в несколько раз выше, чем в смеси толуол — ацетон (2 : 3) с той же концентрацией. Нижний предел обнаружения Cu(II) составляет 0,5—0,7 мкг/мл⁵⁹.

Экстракционная анодная вольтамперометрия имеет несколько более высокий предел обнаружения, чем полярография; ошибка определения также возрастает (с 3—6% до 8—12%). Тем не менее этот метод имеет и неоспоримые преимущества. Во-первых, исключается ртуть как материал электрода. Во-вторых, значительно сокращается время анализа, поскольку нет необходимости удалять из электролизера растворенный кислород (особенно существенно при серийных анализах). И, наконец, представляется возможность исключить такие высокотоксичные растворители, как бензол и его аналоги.

Наряду с экстракцией внутрикомплексных соединений в последнее время в вольтамперометрии получили распространение способы, основанные на извлечении элементов в органический растворитель в виде роданидных комплексов¹⁰⁹ или металгалогенидных кислот^{22, 32, 110, 111}.

Для определения Sb и As в промышленных объектах использовали их экстракцию бензолом в виде бромидных комплексов¹¹². Экстракты полярографировали на фоне LiCl в этаноле или ледяной уксусной кислоте. На осциллополярограмме экстракта As(III) наблюдается два пика при потенциалах —0,3 и —0,8 в (относительно ртутного дна). Второй пик удобен для определения As(III) в присутствии Sb и Sn в соотношении 1 : 100. На этих фонах Sb(III) восстанавливается при потенциале —0,2 в с образованием четкого пика. Определение Sb(III) проводили в объектах, не содержащих As(III).

Из новых экстрагентов, используемых для концентрирования и определения, следует указать α -окси- α -дигидрофенилфосфиноксидпропионовую кислоту (ОДФПК) с добавлением изоамилового спирта. Эта система рекомендована для определения Cd(II) по предельному току восстановления его комплекса с ОДФПК в присутствии Cu(II)¹⁰¹. Реакция Cu(II) с ОДФПК маскируется добавлением этилендиамина.

Условия экстракции ионных ассоциатов In(III) и Sn(IV) с три-*n*-октиламином (TOA) в дихлорэтане и полярография экстракта в метаноле на фоне NH₄Br использованы для определения индия и олова в полупроводниковом соединении CdSiAs₂, легированном индием¹⁰². Изменение концентрации TOA от 0,25 до 1,25 M приводит к увеличению процента экстракции In от 54 до 99%. На основании билогарифмической зависимости коэффициента распределения от концентрации амина установлен состав экстрагирующегося ионного ассоциата (TOAH)₂SnCl₂. Нижний предел обнаружения примеси In в CdSiAs₂ составляет (2—5) · 10⁻⁸ г-ион/л за счет сочетания экстракционного концентрирования и полярографического накопления In¹⁰³.

Основные результаты экстракционно-полярографического определения металлов в различных объектах суммированы в табл. 3. В эту таблицу не включены результаты тех исследований, в которых перед полярографированием проводилась реэкстракция^{113—116}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, Экстракционное концентрирование, «Химия», М., 1971.
2. И. А. Шевчук, Ж. аналит. химии, 29, 413 (1974).
3. Ю. А. Золотов, Тезисы докл. XI Менделеевского съезда, «Наука», М., 1975, стр. 14.
4. И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, Ж. аналит. химии, 30, 1253 (1975).
5. Новые направления в полярографическом методе (коллективная монография), «Штиинца», Кишинев, 1975, стр. 130.
6. И. В. Пятницкий, Р. П. Ружанская, Ж. аналит. химии, 24, 650 (1969).
7. И. В. Пятницкий, Р. П. Ружанская, Там же, 25, 1063 (1970).
8. И. В. Пятницкий, Р. П. Ружанская, Укр. хим. ж., 36, 1154, (1970).
9. И. В. Пятницкий, Р. П. Ружанская, Ж. аналит. химии, 26, 1475 (1971).
10. Р. П. Кацер, Автореф. канд. дисс., КГУ, Киев, 1972.
11. Ю. А. Карбаинов, Автореф. канд. дисс., Томский политехн. ин-т, 1965.
12. Ю. А. Карбаинов, в сб. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, ИРЕА, М., вып. 5, 1966, стр. 126.
13. Ю. А. Карбаинов, Изв. Томского политехнического ин-та, 164, 228 (1967).
14. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг, Там же, 151, 7 (1966).
15. Л. А. Чернова, Ю. А. Карбаинов, Е. М. Цымбалова, Э. А. Захарова, в сб. Успехи полярографии с накоплением, Изд. Томского гос. ун-та, Томск, 1973, стр. 114.
16. Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин, Ю. А. Карбаинов, Тр. комиссии по анализу химии АН СССР, 17, 288 (1969).
17. Л. А. Чернова, Э. А. Захарова, Ю. А. Карбаинов, Ж. аналит. химии, 27, 38 (1972).
18. Л. А. Чернова, Ю. А. Карбаинов, С. А. Седова, Э. А. Захарова, Там же, 28, 1059 (1973).
19. Ю. А. Золотов, Ю. А. Карбаинов, Н. М. Кузьмин, в сб. Успехи полярографии с накоплением, Изд. Томского гос. ун-та, Томск, 1973, стр. 50.
20. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг, Ж. аналит. химии, 20, 769 (1975).
21. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Укр. хим. ж., 42, 972 (1976).
22. Л. С. Копанская, Б. Г. Ревенко, М. Г. Шварцман, Ж. аналит. химии, 28, 1933 (1973).
23. Г. К. Будников, В. Ф. Торопова, Н. А. Улахович, И. П. Витер, Там же, 29, 1204 (1974).
24. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, И. П. Витер, Л. В. Колесникова, Ж. общ. химии, 44, 730 (1974).
25. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Н. К. Шакурова, Тезисы XII Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1975, стр. 96.
26. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Н. К. Шакурова, Тезисы III Всес. совещ. по синтезу и исследованию неорганических и комплексных соединений в неводных средах, Ростов-на-Дону, Изд. Ростовского ун-та, 1976, стр. 100.
27. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Р. А. Черкасов, Г. А. Кутырев, В. В. Овчинников, Тезисы докл. XI Менделеевского съезда, «Наука», М., 1975, стр. 21.
28. Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Ж. общ. химии, 47, 1588 (1977).
29. Г. К. Будников, Н. К. Шакурова, Н. А. Улахович, Р. А. Черкасов, В. В. Овчинников, Г. А. Кутырев, В. Ф. Торопова, Ж. аналит. химии, 32, 1326 (1977).

30. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. Г. Жиянгулова, Тезисы III Всес. совещ. по синтезу и исследованию неорганических и комплексных соединений, в неводных средах, Ростов-на-Дону, Изд. Ростовского гос. ун-та, 1976, ч. 2, стр. 99.
31. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. Г. Жиянгулова, О. В. Баталова, Ж. общ. химии, 45, 5 (1977).
32. Л. С. Копанская, В. Г. Ревенко, Ж. аналит. химии, 31, 1706 (1976).
33. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных средах, «Мир», М., 1971, стр. 30.
34. В. Ф. Торопова, Я. И. Турьян, Г. К. Будников, в сб. Электросинтез и механизм органических реакций (Прогресс электрохимии органических соединений), «Наука», М., 1973, стр. 256.
35. Г. К. Будников, Принципы и применение вольтамперной осциллографической полярографии, Изд. КГУ, Казань, 1975.
36. N. Tanaka, Electrochim. Acta, 21, 701 (1976).
37. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко, Физическая химия неводных растворов, «Химия», Л., 1973, стр. 296.
38. И. Д. Козирод, В. Д. Щукин, в сб. Физико-химические методы анализа и контроля производства, вып. 2, Махачкала, Изд. Дагестанского ун-та, 1976, стр. 57.
39. S. K. Bhowal, F. Umland, Z. anal. Chem., 282, 197 (1976).
40. Л. Я. Хейфец, Н. А. Собина, Н. А. Романов, в сб. Современные методы определения микроэлементов (тезисы докл. III Всес. симпозиума), Кишинев, Изд. Кишиневского ун-та, 1977, стр. 63.
41. T. Fujinaga, K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 989 (1964).
42. T. Fujinaga, K. Izutsu, K. Yamashita, Rev. Polarogr., 13, 52 (1965).
43. T. Ishii, H. Einaga, E. Aoki, Japan Analyst, 14, 149 (1965); Analyt. Abstr., 13, 6243 (1966).
44. V. F. Toropova, G. K. Budnikov, N. A. Ulakhovich, Talanta, 25, 263 (1978).
45. A. Hulanicki, Там же, 14, 1371 (1967).
46. A. Wyttlenbach, S. Bajio, Anal. Chem., 47, 1813 (1978).
47. Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Н. К. Шакурова, Зав. лаб., 44, 270 (1978).
48. Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Л. Г. Фомина, Ж. аналит. химии, 34, 241 (1979).
49. Ю. А. Фигельсон, В. Г. Яковlevа, Е. Я. Нейман, Там же, 31, 1904 (1976).
50. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, В. А. Михайлов, в сб. Новости полярографии, «Штиинца», Кишинев, 1972, стр. 306.
51. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Ж. аналит. химии, 28, 448 (1973).
52. R. Cordova, A. Oliva, R. Schreblor, Talanta, 24, 259 (1977).
53. Е. Н. Виноградова, И. И. Дроздова, Г. В. Прохорова, Т. А. Северова, Ж. аналит. химии, 25, 183 (1970).
54. Ю. А. Карбанинов и др., Изв. Томского политехнического ин-та, 254, 110 (1975).
55. Г. К. Будников и др., Ж. аналит. химии, 30, 2120 (1975).
56. V. F. Toropova и др., Euroanalysis II, Budapest, 1975, p. 285.
57. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, в сб. Органические реагенты в аналитической химии, «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 122.
58. Э. П. Медяницева и др., Тезисы докл. II Всес. совещ. по анализу природных и сточных вод, «Наука», М., 1977, стр. 68.
59. Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Л. Г. Фомина, В. Ф. Торопова, в сб. Современные методы определения микроэлементов (тезисы докладов III Всес. симпозиума), Изд. Кишиневского ун-та, Кишинев, 1977, стр. 62.
60. В. П. Фролова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Э. П. Медяницева, В. Ф. Торопова, в сб. Прогрессивные электрохимические методы аналитического контроля, Куйбышев, 1977, Изд. НТО, стр. 112.
61. T. Fujinaga, B. K. Puri, Z. anal. Chem., 269, 340 (1974).
62. T. Fujinaga, B. K. Puri, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 51, 253 (1973).
63. T. Fujinaga, B. K. Puri, Talanta, 22, 71 (1975).
64. T. Kitagawa, A. Ichimura, Бунсеки кагаку, 24, 41 (1975).
65. T. Fujinaga, B. K. Puri, Trans. SAEST, 9, 116 (1974).
66. T. Fujinaga, H. L. Lee, Rev. Polarogr., 21, 130 (1975); РЖХим., 1976, 10Г135.
67. Е. Н. Виноградова и др., Ж. аналит. химии, 25, 2332 (1970).
68. H. L. Lee и др., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 54, 283 (1976).
69. Ch. H. H. Tran, H. T. Nguyen, Tapchi hoa hoc, 1977, 19; РЖХим., 1978, 22Г150.
70. D. P. Hudbard, F. Gernon, Anal. Letters, 2, 657 (1969).
71. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Ж. аналит. химии, 30, 1086 (1975).
72. Э. А. Шпак, А. И. Самчук, А. Т. Пилипенко, Там же, 29, 938 (1974).
73. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Укр. хим. ж., 41, 195 (1975).
74. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Ж. аналит. химии, 30, 717 (1975).
75. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Укр. хим. ж., 40, 266 (1974).
76. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Зав. лаб., 40, 252, (1974).
77. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, в сб. Тезисы докладов Всес. совещ. по химическим и инструментальным методам анализа природных и сточных вод, М., «Наука», 1973, стр. 103.

78. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Укр. хим. журнал, 41, 734 (1975).
79. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, в сб. Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд, М., «Наука», 1974, стр. 122.
80. А. И. Самчук, в сб. Вопросы геохимии и минералогии, петрологии и рудообразования, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 160.
81. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Ж. аналит. химии, 31, 244 (1976).
82. А. Т. Пилипенко, Э. А. Шпак, А. И. Самчук, Укр. хим. ж., 42, 972 (1976).
83. Р. М. Rao, S. B. Rao, Indian J. Chem., 11, 1160 (1973).
84. Р. М. Rao, S. B. Rao, Z. anal. Chem., 272, 128 (1974).
85. Г. В. Прохорова, Е. И. Виноградова, И. С. Гребнева, Е. Н. Скобелкина, Ж. аналит. химии, 28, 123 (1973).
86. А. С. Тилюто, Е. М. Цыганков, В. К. Чеботарев, в сб. Физико-химические методы контроля производства, Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1975, стр. 23.
87. Н. А. Улахович, Г. К. Будников, О. Ю. Каргина, Тезисы VII Всес. совещ. по полярографии, М., «Наука», 1978, стр. 131.
88. Н. А. Улахович и др., Ж. общ. химии, 48, 2122 (1978).
89. К. Н. Багдасаров и др., Тр. НПИ, 1975, стр. 312.
90. Л. С. Тилюто, Автореф. канд. дисс., Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1975.
91. К. Н. Багдасаров, Л. С. Тилюто, Е. М. Цыганков, В. К. Чеботарев, Тезисы докл. VI Всес. совещ. по полярографии, «Зиннатне», Рига, 1975, стр. 33.
92. Е. Л. Игнatenко, Е. Г. Игнatenко, в сб. Физико-химические методы контроля производства, Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1975, стр. 12.
93. Е. Л. Игнatenко, Е. Г. Игнatenко, К. Н. Багдасаров, Тезисы докл. VI Всес. совещ. по полярографии, «Зиннатне», Рига, 1975, стр. 34.
94. В. Г. Ревенюк и др., Ж. аналит. химии, 27, 187 (1972).
95. T. Kitagawa, A. Ichimura, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 22, 1042 (1973); РЖХим, 1974, 2Г84.
96. Е. Г. Игнatenко и др., в сб. Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микрэлементы, М., 1975, стр. 144.
97. Е. Н. Виноградова, К. Н. Смирнов, Г. В. Прохорова, Ж. аналит. химии, 25, 2044 (1970).
98. K. Hasebe, T. Ohtsuki, T. Kambara, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1786 (1975).
99. В. Н. Епимахов и др., Ж. аналит. химии, 28, 1476 (1973).
100. T. Kitagawa, A. Ichimura, Rev. Polarogr., 21, 131 (1975); РЖХим., 1976, 10Г27.
101. Р. М. Батышшина, М. Г. Зимин, Л. А. Елисеева, В. Ф. Торопова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 20, 1635 (1977).
102. В. Г. Ревенюк, В. В. Баэрцев, Зав. лаб., 41, 267 (1975).
103. L. S. Kopanskaia, A. T. Russu, Reinstoff in Wissenschaft und Technik, Dresden, DDR, 1975, S. 110.
104. Ю. А. Золотов, Экстракция внутрикомплексных соединений, «Наука», М., 1968, стр. 75.
105. В. И. Кузнецов, И. В. Серякова, Зав. лаб., 23, 1176 (1957).
106. В. И. Кузнецов, И. В. Серякова, Ж. аналит. химии, 14, 161 (1959).
107. Ф. И. Лобанов, А. Г. Буяновская, И. М. Гибело, Там же, 26, 1655 (1971).
108. И. Стары, Экстракция хелатов, «Мир», М., 1966, стр. 230.
109. T. V. Nghi, F. Vydra, J. Electroanalyt. Chem., 71, 325 (1976).
110. T. V. Nghi, F. Vydra, Там же, 71, 333 (1976).
111. E. L. Ignatenko и др., II Nat. Conf. on Analytical Chemistry with Int. Participation, Golden Sands, Varna, 1976, p. 208.
112. Н. С. Одобеску, Л. В. Копанская, в сб. Прогрессивные электрохимические методы аналитического контроля, Куйбышев, Изд. НТО, 1977, стр. 78.
113. А. И. Землянская, Г. А. Барсукова, Тр. Ин-та химии Уральск. научн. центра АН СССР, Свердловск, 1974, вып. 2, стр. 69.
114. С. В. Пилипенко, К. Н. Багдасаров, Е. Г. Игнatenко, в сб. Физико-химические методы контроля производства, Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1975, стр. 15.
115. С. В. Пилипенко, К. Н. Багдасаров, Е. Г. Игнatenко, Там же стр. 19.
116. K. Lenda, M. Bartusek, Scripta Fac. sci. natur. UJEP Chem., 3, 49 (1973).