

KAZIMIERA GRABIŃSKA, MARIAN KOWALCZYK

Katedra Chemii Nieorganicznej

KOLORYMETRYCZNA METODA OZNACZENIA ŚLADOWYCH ILOŚCI  
ARSENU W METALICZNYM ANTYMONIE

Stosowana często metoda oznaczania małych ilości arsenu polega na bardzo czułej reakcji tworzenia się intensywnie zabarwionego rozpuszczalnego kompleksu arsenowego błękitu molibdenowego, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikami organicznymi (1,2). Metody tej nie można bezpośrednio stosować do oznaczania arsenu w antymonie. Duży nadmiar jonów antymonu w badanym roztworze przeszkadza oznaczeniu, z tego powodu należy najpierw arsen wyodrębnić.

W literaturze technicznej można znaleźć wiele sposobów wyodrębniania arsenu (3). W tym celu wyzyskuje się łatne połączenia arsenu z chlorowcami i wodorem, a także ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami chlorku arsenawego oraz kompleksu arsenawego z solą dwuetylocaminy kwasu dwuetylodwutiotkarcaminowego. Arsen na piątym stopniu utlenienia może być również wyodrębniony przez zastosowanie metody współosadzania na wodorotlenku żelazowym (3,5) lub na fosforanie amonowo magnezowym (3,4). W literaturze znaleziono metodę (4) oznaczania śladowych ilości arsenu w metalicznym antymonie, polegającą na współstrąceniu arsenianu z fosforanem amonowo-magnezowym z roztworu zawierającego antymon w postaci rozpuszczalnego kompleksu z kwasem winowym. Wydzielony osad zawierający arsen roztwarzano w kwasie siarkowym i z uzyskanego roztworu wydzielano arsen w postaci arsenowodoru stosując w tym celu do redukcji metaliczny cynk. Arsenowódór pochłaniano w roztworze chlorku rtęciowego z dodatkiem nadmanganianu potasowego i kwasu siarkowego. Następnie działaniem mieszaniny roztworów molibdianu amonowego i siarczynu hydrazyny na roztwór pochłaniający

uzyskiwano pochodną arsenową błękitu molibdenowego (6), który ekstrahowano alkoholem izoamylowym i porównywano wizualnie zabarwienie warstwy organicznej z warstwami otrzymanymi po ekstrakcji serii roztworów wzorcowych. Serie roztworów wzorcowych uzyskano dodając do roztworu pochłaniającego określone ilości wzorcowego roztworu arsenu, a następnie wytwarzano kompleks arsenowy błękitu molibdenowego przez dodanie odpowiedniej ilości odczynników (mieszanki molibdenianu amonowego i siarczianu hydrazyny). W metodzie tej porównuje się zabarwione ekstrakty analizowanej próbki z warstwami organicznymi roztworów wzorcowych uzyskanych w innych warunkach aniżeli roztwór badanej próbki. Takie postępowanie może być źródłem błędów, gdyż należy liczyć się z nie ilościowym pochłanianiem arsenowodoru (3), nie całkowitym straceniem arsenianu z osadu fosforanu amonowo magnezowego, oraz zanieczyszczeniem arsenem odczynników użytych do oznaczania. Z tych powodów opracowano zmieniiony tok postępowania, który pozwala uniknąć wspomnianych błędów. Ponadto przebadano możliwość zastosowania innych rozpuszczalników do ekstrakcji kompleksu błękitu arsenomolibdenowego. Najlepsze wyniki uzyskiwano przy zastosowaniu mieszanki alkoholu n-butyłowego i octanu etylowego w stosunku 1 : 1. Wyniki badań nad doborem odpowiedniego rozpuszczalnika zestawiono w tabeli nr 1. Pomiar absorpcji zabarwionych warstw organicznych wykonywano na fotometrze Pulfricha.

Tablica 1

Ip.	Rozpuszczalnik	E <sub>2</sub>	E <sub>5</sub>
1.	alkohol n-amylowy	0,15	0,36
2.	alkohol izo-amylowy	0,10	0,25
3.	alkohol n-butyłowy	0,34	0,80
4.	alkohol izo-butyłowy	0,21	0,48
5.	octan etylu	0,20	0,53
6.	3 objętości alkoholu n-butyłowego + 1 objętość octanu etylu	0,40	0,95
7.	1 obj. alkoholu n-butyłowego + 3 obj. octanu etylu	0,42	1,1
8.	1 obj. alkoholu n-butyłowego + 1 obj. octanu etylu	0,51	1,2
9.	octan amylu	0,00	0,00
10.	1 obj. octanu amylu + 1 obj. alkoholu n-butyłowego	0,21	0,47

E<sub>2</sub> - absorpcja 1 cm warstwy organicznej po wprowadzeniu do roztworu pochłaniającego 2  $\gamma$  arsenu.

E<sub>5</sub> - absorpcja 1 cm warstwy organicznej po wprowadzeniu do roztworu pochłaniającego 5  $\gamma$  arsenu.

Do ekstrakcji używano 2 ml rozpuszczalnika organicznego.

Część doświadczalna

## Odczynniki i roztwory

1. Kwas azotowy stężony, dwukrotnie destylowany, o gęstości  $d \approx 1,4$  g/ml

2. Kwaśny winian amonu: Do 150 g kwasu winowego cz. dodano 200 ml wody destylowanej i stężonego amoniaku o gęstości  $d \approx 0,934$  g/ml do reakcji słabo alkalicznej pH 8. Roztwór przesączono i po oziębieniu dodano kwasu solnego dwukrotnie destylowanego o gęstości  $d \approx 1,11$  g/ml do słabo kwaśnej reakcji ( $\sim$ pH 3). Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą podwójnie destylowaną i wysuszono na powietrzu.

3. Roztwór fosforanu dwusodowego. 0,1 g  $P_2O_5$  w 1 ml roztworu. Stosowano  $Na_2HPO_4$  cz.d.a.

4. Mieszanina magnezowa: 25 g  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  cz. i 50 g  $NH_4Cl$  cz.d.a. rozтворzono w 250 ml wody destylowanej, dodano 5 ml 10% roztworu amoniaku i pozostawiono na przeciąg 24 godzin. Następnie roztwór przesączono i rozcieńczono w kolbie miarowej do 500 ml.

5. Kwas siarkowy stężony. Destylowano  $H_2SO_4$  cz. pod zmniejszonym ciśnieniem około 15 mm słupa Hg. Gęstość tego kwasu  $d \approx 1,83$  g/ml.

6. Roztwór kwasu siarkowego 1 : 10 sporządzono z kwasu destylowanego.

7. Jodek potasu 15% roztwór wodny.

8. Chlorek cynawy, 40 g  $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$  cz.d.a. rozтворzono w 100 ml kwasu solnego dwukrotnie destylowanego o gęstości  $d \approx 1,11$  g/ml.

9. Chlorek rtęciowy. 1,5 g  $HgCl_2$  cz.d.a. rozтворzono w 100 ml wody destylowanej.

10. Kwas siarkowy 6 n. Sporządzono z kwasu siarkowego destylowanego.

11. Nadmanganian potasu 0,1 n.

12. Molibdenian amonowy. 1 g molibdenianu amonowego cz.d.a. rozтворzono w 10 ml wody destylowanej i dodano 90 ml  $H_2SO_4$  6 n.

13. Siarczan hydrazyny.  $0,25$  g  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  cz. d. a. rozтворzono w  $100$  ml wody destylowanej.

14. Mieszanina molibdenianu amonowego i siarczanu hydrazyny.  $5$  ml roztworu molibdenianu amonowego i  $5$  ml roztworu siarczanu hydrazyny wlano do kolby miarowej pojemności  $50$  ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Mieszaninę tę sporządzono bezpośrednio przed użyciem.

15. Roztwór wzorcowy arsenu A.  $0,132$  g  $As_2O_3$  cz. rozтворzono w  $2$  ml  $1$  n  $NaOH$ , rozcieńczono  $10$  ml wody destylowanej, zakwaszono kwasem solnym do pH  $3$ , następnie roztwór ten rozcieńczono w kolbie miarowej do  $100$  ml. Roztwór ten zawiera  $1$  mg  $As$  w  $1$  ml.

16. Roztwór wzorcowy arsenu B. o zawartości  $0,005$  mg  $As$  w  $1$  ml sporządzono z roztworu A.

17. Wata szklana nasyciona  $50\%$  roztworu octanu ołowianego i wysuszona w  $110$  C.

18. Roztwór do przemywania osadu  $MgNH_4PO_4$ :  $2$  g kwaśnego winianu amonowego rozтворzono w  $250$  ml  $1\%$   $NH_3$ .

### Przebieg wykonania oznaczenia

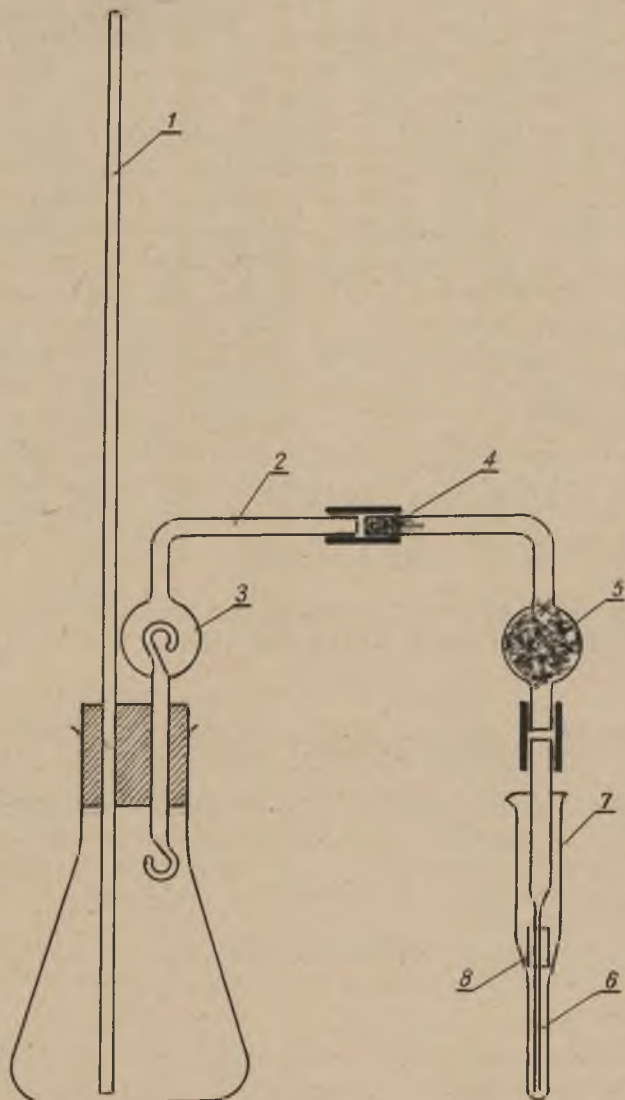
W zlewce pojemności  $100$  ml przykrytej szkiełkiem zegarkowym rozтворzano  $1$  g rozտartego w moździerzcu agatowym antymonu w  $5$  ml stężonego kwasu azotowego. Po słabym ogrzaniu zachodzi energiczna reakcja, w wyniku której powstaje biały osad kwasu antymonowego.

Po ustaniu burzliwej reakcji ogrzewano ostrożnie zawartość zlewki, nie doprowadzając do wrzenia, ani zbyt-niego odparowania nadmiaru kwasu. Reakcja jest zakończona, gdy przestaną wydzielać się brunatne tlenki azotu. Po ostudzeniu dodano  $6$  g kwaśnego winianu amonu i  $75$  ml wody destylowanej. Zawartość ogrzewano do około  $60$  C i mieszano do rozpuszczenia osadu, po czym przelano ilościowo do zlewki pojemności  $400$  ml i dopełniano wodą do  $150$  ml. Do zimnego roztworu dodawano  $10$  ml roztworu fosforanu sodowego i  $10$  ml mieszaniny magnezowej, oraz roztworu amoniaku do słabo alkalicznej reakcji, a następnie jeszcze  $7$  ml nadmiaru. Strącony osad pozostawiono na około  $16$  godz., następnie sączono przez twardy sączek i przemywano  $6$  razy roztworem przemywającym. Osad na sączku rozтворzano w  $25$  ml gorącego roz-

tworu kwasu siarkowego, roztwór zbierano do zlewki, w której strącono uprzednio osad fosforanu amonowo magnezowego, sączek przemywano 3 razy gorącą wodą destylowaną i po dodaniu 50 ml wody i 2 g kwaśnego winianu amonu strącono ponownie osad fosforanu amonowo magnezowego. Po 8 godz. osad odsączano przez twardy sączek i przemywano 5 razy roztworem przemywającym. Osad roztwarzano na sączku w 25 ml roztworu kwasu siarkowego, zbierając roztwór do zlewki, w której strącono osad fosforanu amonowo magnezowego. Roztwór przenoszono ilościowo ze zlewki do kolbki stożkowej pojemności 50 ml, w której prowadzono wydzielanie arsenowodoru dołączając roztwór, po przemyciu 3-4-krotnym zlewki używając do tego celu 25 ml gorącego roztworu kwasu siarkowego. Do tak przygotowanego roztworu dodawano 2 ml roztworu jodku potasowego i 0,5 ml roztworu chlorku cynawego i pozostawiano na 30 min. Po upływie tego czasu wrzucano 5 g drobno granulowanego cynku, zatykano szybko kolbkę korkiem gumowym z rurkami: zabezpieczającą i odprowadzającą zakończoną kapilarą. Koniec rurki odprowadzającej zanurzano w roztworze pochłaniającym (1 ml roztworu chlorku rtęciowego, 0,2 ml 6 n kwasu siarkowego i 0,15 ml nadmanganianu potasowego). Pochłanianie prowadzone przez 1,5 godziny, po czym odłączano kapilarę i absorber z roztworem wstawiano do zlewki z wrzącą wodą, następnie gotowano przez 5 min. W czasie przepuszczenia gazów przez roztwór pochłaniający może zajść całkowite zredukowanie nadmanganianu. Występuje to przy zbyt dużej zawartości arsenu w próbce, wtedy należy oznaczenie powtórzyć, stosując mniejszą odważkę próbki.

Roztwór pochłaniający, zawierający jeszcze nadmiar nadmanganianu oziębiano i przelewano przez lejek do kolbki miarowej pojemności 50 lub 25 ml, przemywano absorberek oraz kapilarę 2 razy 2,5 ml mieszaniny roztworów molibdenianu amonowego i siarczanu hydrazyny, oraz jeden raz 2 ml wody destylowanej. Kolbkę miarową wstawiano do zlewki z wrzącą wodą i gotowano przez 15 minut. Następnie oziębiano i przelewano do rozdzielacza pojemności 50 ml, dołączając 1 ml kwasu siarkowego 2 n z przemycia kolbki miarowej. Następnie ekstrahowano przez 1 min. kompleks arsenomolibdenowy 2 ml mieszaniny alkoholu n-butylowego i octanu etylowego. Roztwór pozostawiono na 1 minutę w celu rozwarstwienia się, po czym warstwę wodną odrzucano, a warstwę organiczną prze-

lewano górną rozdzielacza do suchej zlewki pojemności 50 ml, do której wrzucano około 0,15 g bezwodnego siarczanu sodowego. Przy zbyt silnym wytrząsaniu w warstwie organicznej tworzyła się zawiesina drobnego osadu. Z tych powodów przy ekstrakcji, zamiast wytrząsania należy wprowadzić roztwór wodny z rozpuszczalnikiem w ruch wirowy. Drobną osad pozostaje wtedy w warstwie wodnej. Ekstrakt organiczny, po kilkakrotnym zamieszaniu w zlewce, wlewa-



Rys.1. Przyrząd do wydzielania arsenowodoru

no do mikrokiwety i mierzono ekstynkcje stosując jako roztwór odnośnikowy mieszaninę alkoholu n-nutyłowego i octanu etylowego.

Pomiary absorpcji wykonano przy użyciu filtra S 75.

### Przyrząd do wydzielania arsenowodoru

Aparatura składa się z kolbki Erlenmeyera pojemności 50 ml zamkniętej korkiem gumowym z dwoma rurkami. Rurka (1) zabezpieczająca (do wyrównywania ciśnienia), oraz rurka (2) odprowadzająca produkty gazowe. Rurka odprowadzająca zaopatrzona jest z jednej strony w łapacz kropel (3), a w dalszej części znajdują się dwie zatyczki z waty szklanej (4) i (5). Jedna z nich (5) jest nasycona roztworem octanu ołowianego. Odprowadzająca rurka (2) zakończona jest kapilarą (6). Średnica wylotu kapilary nie powinna być większa jak 0,5 mm. Kapilarę zanurza się do naczynka absorpcyjnego (7). Ma ono kształt próbki wirówkowej. Wielkość naczynka tak została dobrana, ażeby objętość 1,35 ml roztworu pochłaniającego tworzyła słupek wysokości 6 - 7 cm. W celu polepszenia absorpcji gazowego arsenowodoru umieszczono w naczynku absorpcyjnym szklany pierścień (8), którego średnica wewnętrzna jest o około 1 mm większa niż średnica zewnętrzna kapilary. Kapilara powinna dotykać dna naczynka absorpcyjnego.

W celu skontrolowania urządzenia należy przeprowadzić w nim oznaczenie znanej ilości arsenu.

### Przygotowanie krzywej wzorcowej

Stwierdzono doświadczalnie, że strącenie arsenu na kolektorze fosforanowo amonowo magnezowym nie zachodzi ilościowo. Przekonano się o tym wykonując oznaczenie arsenu w roztworze pochłaniającym uzyskanym:

- a) po bezpośrednim wprowadzeniu znanej ilości arsenu do kolbki stożkowej przyrządu do wydzielania arsenowodoru,
- b) po wprowadzeniu tej samej ilości arsenu do antymonu nie zawierającego arsenu,



- c) po dodaniu tej samej ilości arsenu do zleweczki, do której dodano te same i w takiej samej ilości odczynniki bez antymonu.

Dalsze postępowanie z tymi roztworami było zgodne z opisem wykonania oznaczenia.

Wartości ekstynkcji w punkcie b) i c) różnią się stosunkowo niewiele między sobą, są jednak niższe od tej jaką uzyskano w punkcie a). Wyższe są tylko dla roztworów początkowych, to jest gdy do odczynników (c) i do antymonu b) dodano  $0\gamma$  As i częściowo po dodaniu  $1\gamma$  As. Wyższe wartości ekstynkcji w tych wypadkach spowodowane są zanieczyszczeniem arsenem odczynników użytych do strącania kolektora fosforanowo-amonowo-magnezowego.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy Nr 2. Na ich podstawie można twierdzić, że proces współstrącania arsenu z osadem fosforanu amonowo-magnezowego nie przebiega ilościowo, wpływ zaś antymonu na współosadzanie arsenu jest stosunkowo niewielki.

W celu przygotowania krzywej wzorcowej odważono 6 próbek 1 gramowych antymonu wolnego od arsenu, przeniesiono do zlewki pojemności 100 ml, a następnie wprowadzono kolejno odpowiednie ilości roztworu wzorcowego arsenu, tak, ażeby w próbkach było  $0\gamma$ ,  $1\gamma$ ,  $2\gamma$ ,  $3\gamma$ ,  $4\gamma$  i  $5\gamma$  As, dodawano 5 ml kwasu azotowego i dalej postępowano tak samo jak w opisie "przebiegu oznaczenia". W oparciu o uzyskane wyniki pomiaru absorpcji ekstraktów organicznych, zestawionych w tabelicy 3, wykreślono krzywą (A) zależności ekstynkcji od zawartości arsenu w próbce.

W wypadku braku antymonu odpowiedniej czystości, krzywą wzorcową można wykreślić na podstawie pomiarów absorpcji warstw organicznych, uzyskanych po ekstrakcji roztworów przygotowanych w nieco inny sposób. Do zlewek pojemności 100 ml wprowadza się znane ilości arsenu, utlenienia  $As^{III}$  do  $As^V$  przez ogrzanie z 5 ml kwasu azotowego i dalej postępuje zgodnie z opisem "przebiegu oznaczenia". Następnie wykreśla się krzywą (B) zależności ekstynkcji od zawartości arsenu w próbce. Wyniki pomiarów absorpcji zestawiono w tabelicy 3.

Odczytane zawartości As z przygotowanej w ten sposób krzywej wzorcowej będą nieco różne od poprzednich, jednak różnice te będą niewielkie (około 5 - 8%) w porównaniu z wykresem sporządzonym w obecności antymonu.

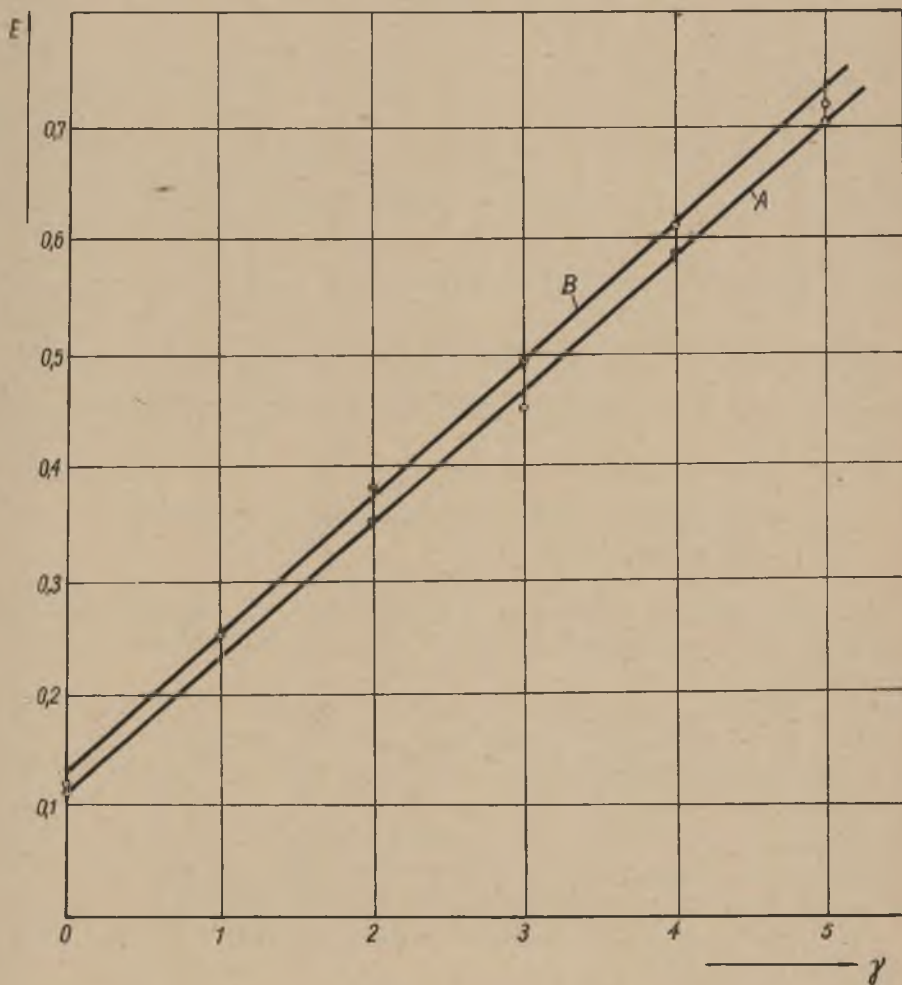
Tablica 2

Wpływ współzstrącania na wyniki pomiarów absorpcji

Lp.	Dodano As do kolb- ki stożkowej urządzenia do wy- dzielania $AsH_3$ $\gamma$	$E_a$	Dodano As do antymonu $\gamma_{As/lgSb}$	$E_b$	Dodano As do odczynników $\gamma$	$E_c$
1	0	0,01	0	0,11	0	0,12
2	1	0,24	1	0,23	1	0,25
3	2	0,52	2	0,35	2	0,38
4	3	0,75	3	0,45	3	0,49
5	4	1,00	4	0,59	4	0,61
6	5	1,25	5	0,70	5	0,72

$E_a, E_b, E_c$  - absorpcja jednocentymetrowych warstw organicznych.

We wszystkich pomiarach stosowano do ekstrakcji 2 ml mieszaniny alkoholu n-butyłowego i octanu etylu w stosunku 1 : 1.



Wykres 1. Wykres zależności absorpcji od zawartości arsenu

Tablica 3

## Absorpcja roztworów wzorcowych

Lp.	Zawartość arsenu w próbce w $\gamma$	E	
		A	B
1	0	0,11	0,12
2	1	0,25	0,25
3	2	0,35	0,38
4	3	0,45	0,49
5	4	0,59	0,61
6	5	0,70	0,72

E - absorpcja jednocentymetrowej warstwy absorpcyjnej.

W przebadanym zakresie stężeń, krzywa zależności ekstynkcji od zawartości As w próbce, ma przebieg prostoliniowy.

W roztworze pochłaniającym nie powinno być więcej niż  $5 \gamma$  As. Przy wyższych zawartościach uzyskiwano zbyt silnie zabarwione ekstrakty, a to z kolei utrudniało pomiary absorpcji tych roztworów. W wypadku analizy próbek antymonu o zawartościach arsenu wyższych od  $5 \cdot 10^{-4}\%$  sporządzano odpowiednio niższe naważki. Pozostałe czynniki i ilości odczynników nie uległy zmianie.

Najmniejsza ilość arsenu jaką oznaczano tą metodą wynosiła  $0,5 \gamma$  As w  $1 \text{ g}$  Sb.

## LITERATURA

1. N.A.Filipowa, L.I.Kuźniecowa, Zawod. Łab., 16, 56 (1950)
2. C.Wadelin, M.G.Mellon, Analyst, 77, 708 (1952)
3. E.B.Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, New York 278, 1959
4. W.A.Nazarenko, G.W.Fliantikowa, N.W.Lebiedewa, Zawod. Łab., 8, 891 (1957)
5. J.J.Lurie, A.W.Minienko, Zawod.Łab., 7, 785 (1957)
6. Gmelins Handbuch, t.53, 142 (1935)

## Резюме

**Колометрический метод определения малых количеств мышьяка в сурьме**

Разработан колометрический метод определения малых количеств мышьяка в металлической сурьме.

Мышьяк отделялось от сурьмы сначала соосаждением с фосфатом магния-аммония, а затем в виде легколетучего  $AsH_3$ . Выделенный арсин поглощалось в смеси растворов, хлористой ртути (II), перманганата калия и серной кислоты.

В этом растворе получалось окрашенный комплекс мышьяково-молибденовой сини, в реакции с молибдатом аммония в присутствии сульфата гидразина в качестве восстановителя.

Этот комплекс экстрагировалось смесью *n*-бутилового спирта и этилацетата.

Измерения поглощения света органических слоев выполнилось на фотометре Пульфриха при использовании светофильтра S 75.

Данным методом можно определить 0,5  $\gamma$  — 5  $\gamma$  в 1 г сурьмы.

## Summary

**The Colorimetric Method of Determination of little Amounts of Arsenic in Antimony**

The colorimetric method determination of little amounts of arsenic in metallic antimony was elaborated.

Arsenic was primary separated from antimony by coprecipitation with ammonium magnesium phosphate and further in form of volatile  $AsH_3$ . Separated  $AsH_3$  in mixture of solutions of mercuric chloride, potassium permanganate and sulphuric acid was absorbed.

In this solution the coloured arsenic complex of molyblic blue in the reaction with ammonium molybdate in presence of hydrazine sulphate, as a reducer, was obtained.

This complex with mixture of *n*-butyl alcohol and ethyl acetate was the extracted.

Measurements of absorbance of organic extracts on Pulfrich's photometer with filter S 75 were made.

With described method it is possible to determine 0,5  $\gamma$  to 5  $\gamma$  As in 1 g of antimony.