

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ  
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МИКРОПРИМЕСЕЙ ЦИНКА, СВИНЦА И МЕДИ В ИНДИИ  
ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ОТДЕЛЕНИЕМ ИЗБЫТКА ИНДИЯ  
ЭКСТРАКЦИЕЙ ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

Н. А. МЕСЯЦ, Л. Ф. ЗАИЧКО, Р. С. ТЮТЮНЬКОВА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

Данная работа явилась продолжением разработанной нами ранее методики определения свинца и меди в индии высокой чистоты [1]. Фоном для определения указанных примесей служил щелочный раствор этилендиамина. Как показали более поздние исследования, этот фон непригоден для систематических анализов, так как этилендиамин требует длительной очистки электролизом, в результате которой частично разлагается и создает трудности для полярографирования. Поэтому нами были проведены исследования по усовершенствованию этой методики. Экстрагент был взят тот же (диэтиловый эфир). В качестве фона был выбран тартратно-аммиачный фон (0,1 М винная кислота + 0,25 М уксусно-кислый аммоний). Реактивы для приготовления этого фона марки *ч.д.а.* и не требуют дополнительной очистки, в работе устойчивы. Потенциалы пиков исследуемых элементов:  $Zn = -0,96$  в (нас.к.э.),  $Pb = -0,6$  в (нас.к.э.),  $Cu = -0,2$  в (нас.к.э.). Чтобы индий не мешал определению свинца и меди по достижении его пика ( $-0,6$  в/нас.к.э.) производили остановку потенциометрического барабана для полного растворения индия, затем снимали зубцы свинца и меди.

Ранее [1] нами было установлено время экстрагирования, необходимое для количественного отделения примесей Pb и Cu от индия. Это время составляло 9 минут, то есть проводилась тройная экстракция по три минуты каждая. При таком времени экстрагирования часть примеси (особенно цинка) адсорбируется на поверхности воронки во время встряхивания и потери при определении составляют  $\sim 50\%$  (для Zn). В связи с этим нами были проведены исследования по определению оптимального времени экстрагирования. Оно было выбрано исходя из двух условий: во-первых, чтобы потери Zn были наименьшие, и во-вторых, чтобы меньше оставалось индия, так как он мешает дальнейшему определению примесей (особенно Zn), в результате большого остаточного тока. Нами изучено влияние избыточного количества индия на форму и величину зубца Zn. Концентрация индия менялась в интервале от 5 мкг/мл до 700 мкг/мл. Выяснено, что индий в концентрации до 300—400 мкг/мл не оказывает существенного влияния на зубец Zn, большая концентрация индия порядка 600—700 мкг/мл экранирует зубец Zn. То есть при экстрагировании 99,92% всего количества индия должно быть удалено из раствора и остаться всего 0,08%, чтобы не мешать определению микропримесей Pb, Cu и особенно Zn.

Выбрано оптимальное время экстрагирования: трехкратное экстрагирование со временем 1,5 мин.; 2 мин.; 2 мин. При экстрагировании в этих условиях один раз перегнанным диэтиловым эфиром остается очень много индия, который делает определение примесей почти невозможным ( $\sim 1800-1900$  мкг/мл). Для частичного удаления избыточного количества индия нами было опробовано прокаливание остатка после выпаривания кислой фазы при температуре улетучивания бромида индия  $\text{JnBr}_3$  ( $\sim 371^\circ\text{C}$ ). Температура улетучивания бромидов остальных металлов намного выше:  $\text{ZnBr}_2 - 702^\circ$ ,  $\text{PbBr}_2 - 918^\circ$ ,  $\text{CuBr}_2 - 1357^\circ$ ,  $\text{JnBr}_2 - 630^\circ$ . Чтобы большая часть индия перешла в  $\text{JnBr}_3$  при растворении навесок индия в 5М  $\text{HBr}$  добавляли 0,3—0,5 мл  $\text{Br}_2$ . Путем прокаливания остатка в течение 10—15 минут при  $t^\circ - 370^\circ\text{C} - 375^\circ$  оставалось незначительное количество индия ( $\sim 400$  мкг/мл) и определение  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cu}$  было возможным. Но при выяснении летучести  $\text{Zn}$  при высокой температуре оказалось, что при температуре несколько выше  $\sim 380-390^\circ$  часть  $\text{Zn}$  может улететь совместно с индием, поэтому такой метод удаления индия требует очень тщательного соблюдения определенной температуры и не совсем удобен для систематических анализов. Следовательно, этот путь, хотя и был признан положительным, не давал надежной и удобной методики определения примесей в индии высокой чистоты.

После проведения этих исследований нами опробован другой путь частичного удаления избытка индия. Для этой цели взят новый фон ( $0,03$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 0,25$  М уксуснокислый аммоний), то есть вместо винной кислоты взята фосфорная кислота, фосфат — ион которой подавляет зубец индия ( $\sim 20$  раз). Было выяснено влияние концентрации фосфорной кислоты на величину зубца  $\text{Zn}$  и найдено, что при концентрации  $0,03$  М фосфат не влияет ни на зубец  $\text{Zn}$ , ни на зубцы  $\text{Cu}$  и  $\text{Pb}$ , подавляется только индий. На полярограмме получается соизмеримый с остальными зубцами зубец индия. Но при работе с фосфорной кислотой создаются различные трудности, связанные с образованием пленок на поверхности ртути и появлением неизвестного зубца в области потенциалов, лежащих между пиком свинца и меди ( $-0,25$  в/нас. к.э.). Как показало изучение этого зубца, он образуется не каким-то металлом в растворе, а именно пленкой фосфата, и затрудняет определение меди. Поэтому, этот фон можно с успехом использовать лишь для определения  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$ .

Нами опробован еще один путь: улучшение качества диэтилового эфира. Несмотря на литературные ссылки [2] о том, что диэтиловый эфир непригоден для количественного экстрагирования индия нами проведена дополнительная обработка диэтилового эфира, с целью улучшения полноты извлечения индия. Для этого один раз перегнанный эфир подвергался обработке металлическим натрием или прокаленным хлористым кальцием и последующей перегонке в молибденовом аппарате. При использовании этого эфира получено удовлетворительное отделение основной массы индия. Остается  $200-190$  мкг/мл, то есть  $0,4\%$  от всего количества индия. В присутствии такого количества индия возможно

Таблица 1

Результаты по определению микропримесей  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$  в индии высокой чистоты. Плавка № 27

№ п. п.	Содержание примесей, %	
	$\text{Zn}$	$\text{Cu}$
1	$3,8 \cdot 10^{-5}\%$	$5,3 \cdot 10^{-6}\%$
2	$4 \cdot 10^{-5}\%$	$5,10^{-6}\%$
3	$3,5 \cdot 10^{-5}\%$	$5,3 \cdot 10^{-6}\%$
4	$4,10^{-5}\%$	$8,10^{-6}\%$
5	$3,5 \cdot 10^{-5}\%$	$8,7 \cdot 10^{-6}\%$
6	$4,10^{-5}\%$	$9,10^{-6}\%$
7	$3,8 \cdot 10^{-5}\%$	$9,10^{-6}\%$

полярографирование на тартратно-аммиачном фоне ( $\text{pH} = 6$ ). По предложенной методике проведен ряд анализов образцов индия на содержание в них Zn и Cu (табл. 1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Определение микроконцентрации меди, свинца и висмута в индии с отделением избытка индия экстракцией. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, Изд. ИРЕА, 1963.
  2. С. И. Синякова, А. Р. Дударева и др. Определение примесей меди, свинца, кадмия и цинка в особо чистом индии и его солях методом амальгамной полярографии со стационарным электродом. Том XVIII, в. 3, изд. АН СССР, 1963.
-