

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СВИНЦЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В. Ф. ЯНКАУСКАС, В. М. ПИЧУГИНА, А. А. КАПЛИН, В. И. КУЛЕШОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Для одновременного определения меди и висмута (наряду с другими примесями) в свинце высокой чистоты используется чаще всего химико-спектральная методика [1]. Однако последняя продолжительна и трудоемка.

Целью наших исследований явилась разработка методики одновременного определения меди и висмута в свинце высокой чистоты без отделения основы методом амальгамной полярографии с накоплением (АПН) [2]. Сравнение потенциалов полуволн меди, висмута и свинца на различных фонах показывает [3], что между потенциалами полуволн этих элементов имеется значительная разница (до $-0,3-0,4$ в). Это позволяет проводить накопление меди и висмута при потенциалах более положительных, чем потенциал начала восстановления свинца. Оптимальным вариантом является определение меди и висмута из раствора азотнокислого свинца после растворения навески свинца в азотной кислоте. Однако на фоне азотнокислого свинца анодные зубцы меди и висмута практически не разделяются. Полученные нами опытные данные по анодным зубцам меди и висмута на разных фонах (табл. 1) показали, что на изученных фонах не удается найти условия,

Таблица 1
Потенциал анодных пиков Рb, Сu, Вi на некоторых фонах

№ п.п.	Фон	Потенциалы пиков, в (отн. н. к. э.)		
		Рb	Сu	Вi
1	0,5 М Рb(NO ₃) ₂	-0,40	0,0	0,0
2	0,1 НNO ₃	-0,40	0,0	0,0
3	0,2 М НСl	-0,45	-0,2	-0,05
4	0,25 М СH ₃ COONH ₄ +0,1 М Н ₂ C ₄ H ₄ O ₆	-0,40	0,0	—
5	1 М Н ₂ SO ₄	-0,40	-0,2	0,0

которые были бы одновременно оптимальными как для стадий обработки пробы, так и для накопления, анодного окисления и регистрации пиков. Так на фоне 0,2М НСl висмут окисляется обратимо (ширина

зубца минимальна), однако медь окисляется необратимо; свинец выпадает в осадок. На фоне 0,25 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ медь окисляется обратимо (ширина зубца минимальная), однако анодный пик висмута маскируется током анодного окисления ртути; присутствие тартрат иона вызывает выпадение осадка виннокислого свинца.

Затруднения при решении задачи одновременного определения меди и висмута без отделения основы свинца устранены нами путем использования приема переноса электродов (смены электролита) [4]. Сущность приема переноса состоит в том, что стадия накопления проводится в одном фоновом растворе, а анодное растворение металлов из амальгамы — в другом. Конструкция и размеры электролизера описаны ранее [4]. В качестве катода использовался ртутный пленочный электрод с поверхностью 0,16 см^2 [5]. Кислород из раствора удалялся барботажем очищенного азота [6].

В качестве фона для накопления меди и висмута нами использован раствор навески свинца в азотной кислоте. В качестве фона для анодного растворения висмута применялся 0,2 М раствор соляной кислоты и анодного растворения меди 0,25 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Прием переноса электродов из одного электролита в другой позволяет в данном случае использовать достоинства трех фонов. Растворимость азотнокислого свинца в воде (разбавленной азотной кислоте) достаточно велика и составляет 0,5 г/мл. Потенциал анодного зубца свинца на этом фоне равен — 0,40 в (отн. нас. к. э.). Поэтому при потенциале предварительного электролиза, равном — 0,35 в (отн. нас. к. э.), сравнительно небольшое количество восстанавливающегося на электроде свинца не затрудняет регистрацию анодных зубцов меди и висмута при анодном растворении амальгамы.

При использовании приема переноса следует особое внимание уделять промывному раствору для электродов. Катионы свинца образуют с винной и соляной ($>0,1$ М) кислотами не растворимые в этих фонах пленки на поверхности ртути, которые пассивируют ртутный электрод. При этом при повторных переносах ртутного электрода высота анодного зубца меди и висмута уменьшается почти до нуля. Поэтому в качестве промывного раствора для электродов при определении меди выбран 0,1 М ацетат аммония и при определении висмута — 0,05 М раствор соляной кислоты.

При переносе полнота определения висмута (%) составляет: 98; 102; 94; 85 и меди 96; 103; 95; 105; 100. Таким образом, потери меди и висмута при переносе не превышают 10—15%, что является вполне удовлетворительным, учитывая требуемую точность анализа. На основании проведенных исследований предложена следующая методика определения меди и висмута в свинце без отделения основы.

Описание определения

В кварцевый стаканчик емкостью 6—7 мл помещают 0,3 г тонкоизмельченного свинца и растворяют в 3 мл 6 М HNO_3 при 150—160° на воздушной бане. Раствор упаривают досуха при этой же температуре и нитрат свинца при слабом нагревании растворяют в 3 мл 0,1 М HNO_3 в этом же стаканчике. Стаканчик охлаждают и помещают в электролизер. После десятиминутного удаления из раствора кислорода воздуха путем пропускания азота ведут накопление примесей на электроде при потенциале — 0,35 в (отн. нас. к. э.). По окончании накопления крышку с электродами поднимают вверх так, что электроды располагаются выше верхнего уровня стаканчиков, но внутри электролизера. Азот при этом не выключают. Между рядом расположенным

катодом и агар-агаровым ключом остается пленка раствора, так что цепь не размыкается. После поворота крышки электроды опускают на 15—20 сек в 0,1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ для отмычки от $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; вновь поднимают крышку с электродами, поворачивают ее и опускают электроды в фон для меди. Аналогично регистрируют после накопления анодные зубцы висмута. В этом случае фоном для регистрации анодного зубца висмута является 0,2 М раствор соляной кислоты. Содержание меди и висмута оценивают методом добавки стандартных растворов.

Результаты статистической обработки одной из партий свинца высокой чистоты на медь и висмут приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что при содержании меди и висмута в исследуемых пробах свинца

Таблица 2

Результаты анализа свинца на содержание примесей меди и висмута. Фон для анодного растворения меди 0,25 м $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 0,1$ м $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и для анодного растворения висмута 0,2 м HCl $A = 0,3$ г; $L_{\text{эл}} = -0,35$ в (отн. нас. к. э.); $V = 3$ мл; $\tau = 6$ мин; $i^* = 8 \cdot 10^{-9}$ а/мм; $W = 200$ мв/мин

Примесь	n	$\bar{x} \cdot 10^5 \%$	$S_x \cdot 10^5 \%$	$\alpha = 0,95$		
				$t_{0,95}$	$\pm \epsilon \cdot 10^5$	$\pm \epsilon_1, \%$
Медь	16	1,3	0,12	2,1	0,24	10,0
Висмут	16	2,2	0,21	2,1	0,46	20,0

Примечание. \bar{x} — среднее арифметическое (% примеси в образце); S_x — средняя квадратичная ошибка отдельного измерения; $t_{0,95}$ — коэффициент Стьюдента; E — абсолютная ошибка; E_1 — относительная ошибка; n — число опытов

ца около $10^{-5}\%$ погрешность определения меди в среднем из 16 определений составляет 10% и погрешность определения висмута в среднем из 16 определений составляет 20% .

Чувствительность предлагаемой методики определения (минимально определяемое содержание меди и висмута в свинце) при глубине пика 5—10 мм, продолжительности электролиза 30 мин, чувствительности прибора $3-4 \cdot 10^{-9}$ а/мм, объеме раствора 3 мл, навеске 0,3 г и перемешивании раствора барботажем азота составляет $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}\%$. Практически из-за отсутствия достаточно чистого свинца в этих опытах брались уменьшенные навески свинца (до 0,005 г), но расчет содержания примеси делается на полную навеску свинца (0,3 г). Продолжительность анализа (две параллельные пробы и одна холостая) составляет около 6 часов.

Выводы

С использованием приема переноса электродов (смены электролитов) разработана ускоренная методика амальгамнополярографического определения Си и Ви из одной навески свинца без отделения основы. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}\%$. Продолжительность анализа 6 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Под редакцией И. П. Алимарина. Методы анализа веществ высокой чистоты. «Наука», 1965.
2. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лабор., 27, 3, 1961; 30, 261, 1964.
3. Т. А. Крюкова, Т. В. Арефьева, С. И. Синякова. Полярографический анализ. Химиздат, М., 1959.
4. А. А. Каплин. Диссертация. ТПИ, Томск, 1966.
5. В. А. Иголинский. Диссертация, ТПИ, 1963.
6. А. Г. Стромберг, Ю. Н. Жихарев. Завод. лабор., 31, 1185, 1965.