

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ППН

А. А. КАПЛИН, Н. А. ВЕЙЦ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Ф. ТРУШИНА

В работе [1] показана принципиальная возможность определения мышьяка методом пленочной полярографии с накоплением (ППН). В работе [2] разработана методика определения мышьяка данным методом на платиновом электроде в соляной кислоте.

Целью настоящей работы является исследование возможности определения микроколичеств мышьяка в различных объектах методом ППН. Ввиду значительного повышения чувствительности и удовлетворительной воспроизводимости (95%) анодных пиков мышьяка в присутствии ионов золота как на платиновом [1], так и на графитовом электродах, для аналитических целей использовался золотой электрод. В качестве электрода сравнения применялся нас. к. э. Фоном служила 1М соляная и 1М винная кислоты.

Зависимость величины анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза проходит через максимум при  $\varphi = -0,5$  в. Зависимость тока электроокисления мышьяка от концентрации ионов As (3+) в растворе линейна до концентрации  $3,2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, что позволяет в этих условиях определять содержание мышьяка методом добавок. Абсолютная чувствительность определения мышьяка на золотом электроде при времени электролиза 1 мин  $6 \cdot 10^{-7}$  г.

Ввиду мешающего влияния кадмия на анодный пик мышьяка (пик мышьяка исчезает при концентрации Cd  $1,8 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л в растворе) определение мышьяка в кадмии проводится с отделением основы. С целью уменьшения холостой пробы для отделения основы применен метод дистилляции кадмия в вакууме [3]. Согласно данным [4], мышьяк, взаимодействуя с кадмием с образованием нелетучих и. м. с., концентрируется в остатке. Минимальные остаточные количества кадмия, содержащие мышьяк, после отгонки основной массы (из навески 10 г) равны  $4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  г. Такие количества кадмия мешают определению мышьяка методом ППН. Для количественного отделения мышьяка от оставшегося после вакуумной дистилляции кадмия и большинства сконцентрированных примесей тяжелых металлов предлагается дистилляция мышьяка в виде его легколетучего трихлорида из соляно-сернокислых растворов с последующим улавливанием паров  $AsCl_3$  раствором фона.

Отгонке мышьяка в виде  $AsCl_3$  мешают ионы  $NO_3^-$  [15]. Нагревание азотнокислого раствора пробы с насыщенным раствором оксалата аммония [6] не дает положительных результатов, так как оксалат-ион значительно снижает чувствительность определения мышьяка. Поэтому

Таблица 1

Результаты дистилляции мышьяка в виде  $As^{3+}$  из соляно-серноокислых растворов

Введено в испаритель, г	$n$	Найдено в приемнике, г $x$		$\tau\alpha=0,95$	$Sx$	$\pm E$	$S$
$1,2 \cdot 10^{-6}$	4	$1,134 \cdot 10^{-6}$	$1,028 \cdot 10^{-7}$	3,2	$1,014 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	0,29

Таблица 2

## Результаты анализа кадмия на содержание мышьяка

$n$	Найдено As, % средн.	$Sx$	$\tau\alpha=0,95$	$Sx$	$\pm E$	$S$
4	$4 \cdot 10^{-6}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	3,2	$0,405 \cdot 10^{-6}$	$1,295 \cdot 10^{-6}$	0,32

растворение остатка после вакуумной дистилляции проводилось либо в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $200\text{--}220^\circ\text{C}$ , либо в азотной кислоте (1:1) с последующим удалением окислов азота упариванием с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до паров  $\text{SO}_3$ . В качестве восстановителя мышьяка в полярографически активную форму  $\text{As}(3+)$  применяется серноокислый гидразин в среде конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для количественного восстановления. Результаты отгонки  $\text{AsCl}_3$  из соляно-серноокислых растворов синтетических проб, содержащих 0,1 г кадмия, представлены в табл. 1. На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения мышьяка в кадмии высокой чистоты.

10 г кадмия отгоняется в вакууме при  $10^{-1} - 10^{-2}$  мм рт. ст. и  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ . Остаток кадмия растворяется в 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). Ионы  $\text{NO}_3^-$  — удаляются нагреванием азотнокислого раствора с 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) до паров  $\text{SO}_3$ . Упаренный раствор нагревается 10—15 минут с несколькими кристаллами гидразина, по охлаждению добавляется 0,5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем 0,5 мл, 7—8 М  $\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$  отгоняется при  $140^\circ\text{C}$  при пропускании инертного газа в приемник с раствором фона, охлаждаемый проточной водой. По окончании отгонки раствор полярографируется. Результаты анализа кадмия приведены в табл. 2.

Методика определения мышьяка в азотной кислоте и воде основана на предварительном концентрировании примесей выпариванием пробы с последующими операциями аналогичными определению мышьяка в кадмии, но без разделения мышьяка и сопутствующих примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин. ЖАХ, 25, 1616, 1970.
2. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин, Н. А. Вейц. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», ИРЕА, М., вып. 20, 1971.
3. Е. И. Котов. Каз. горно-метал. ин-т, «Геология, горное дело, металлургия», 1965.
4. К. Аперман. Inst. Nuch. Res. 14, 1, 1961.
5. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М., 1969.
6. К. В амбач, Ind. Eng. chem. Anal. Ed. 14, 265, 1942.