

1,5 мл 0,5 М  $(NH_4)_2 SO_4$  и 0,5 мл 0,01 М тр.Б. Условия полярографирования следующие: объем фона 2 мл; время электролиза 5 мин; потенциал электролиза (-1,4) в (нас.к.э.).

Потенциал анодного пика электрорастворения осадка с поверхности графитового электрода равен (-0,14) в (нас.к.э.). Анодные пики молибдена линейно возрастают с увеличением концентрации молибдена (VI) в интервале ( $2 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-5}$ ) г/мл и могут быть использованы для количественного определения молибдена в растворе. Зависимость максимального тока электроокисления от времени предэлектролиза также линейна.

Изучена зависимость высоты анодного пика Мо (VI) от pH раствора. Максимального значения ток пика достигает при pH (4 + 5). Зависимость максимума анодного тока от потенциала предэлектролиза проходит через максимум при потенциале (-1,3 + -1,4) в (нас.к.э.).

С использованием фона ( $(NH_4)_2 SO_4$  + тр.Б) нами впервые получены анодные пики Мо на ртутном пленочном электроде. Характер зависимостей анодного тока молибдена от ряда факторов на ртутном и графитовом электродах аналогичен.

Однозначный ответ о природе осадка, образующегося на электроде, сделать пока затруднительно. Однако, как полученные нами, так и литературные данные по электрорастворению молибдена позволяют сделать предварительный вывод о концентрировании молибдена на электроде в виде окисла, и возможно, смеси окислов.

#### Литература.

1. Lagrange P., Schwing I. P., C. r. Acad. Sci. 263, 848, (1966).
2. Lagrange P., Schwing I. P. Bull. Soc. chem. France, 536 (1968).
3. Lagrange P., Schwing I. P. Analyt. Chem., 43, 1944 (1970), там же, 37, 1939, 1972.
4. Пнев В.В., Попов Г.Н. и Нагарев В.Г. ЖАХ, XXVIII, 2050, 1973.

#### ВАКУУМНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.И.Кулешов, Б.С.Шифрис

В настоящее время удаление кислорода из полярографируемых

растворов производится при помощи продувки азота, аргона или водорода через раствор.

Технический азот снижает концентрацию кислорода в растворе в  $10 + 20$  раз, аргон и водород в  $50 + 100$  раз.

Дальнейшее повышение чувствительности анализа метода амальгамной и пленочной полярографии невозможно без более глубокой очистки раствора от кислорода. Расчеты показывают, что содержание кислорода можно снизить в  $10^3$  раза при применении сравнительно неглубокого вакуума ( $1 + 0,5$ ) мм.рт.ст. Создание такого разрежения — задача несложная, более простая, чем снабжение лаборатории аргоном, азотом и их дополнительная очистка. Поэтому нами было изготовлено и испытано несколько типов вакуумных ячеек, в которых раствор перемешивался магнитной мешалкой, а воздух откачивался насосом Камовского. Остаточное давление контролировалось ртутным, либо стрелочным манометром. Воздух из ячейки откачивался при включенной магнитной мешалке до давления ( $1 + 2$ ) мм рт.ст. за время ( $1 + 2$ ) мин.; после этого проводилась стадия накопления и регистрации анодных пиков по обычной методике.

Для качественной оценки вакуумного удаления кислорода параллельно проводились опыты с очисткой раствора от кислорода газообразным азотом и аргоном по обычной методике. Так как присутствие кислорода снижает величину анодного пика и увеличивает величину остаточного тока, то оценка эффекта очистки проводилась по этим величинам. В опытах нами были использованы стандартные растворы цинка, кадмия и свинца в концентрациях  $1 \cdot 10^{-8} + 3 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Как и следовало ожидать, анодные пики при вакуумном удалении кислорода на 20–30% были больше, чем в параллельном опыте с азотом и очисткой раствора аргоном, а остаточный ток на 20–30% ниже. Поэтому мы и рекомендуем использовать вакуумное удаление кислорода при полярографическом анализе. Вакуумную ячейку при этом можно изготовить из склянки Дрекселя. Склянка разрезается на две части, верхняя часть шлифуется к кусочку обычного оконного стекла, которое потом служит дном ячейки. Электроды вводятся через центральную трубку и боковой отвод. Исследуемый раствор помещается во вставной стаканчик с магнитной мешалкой. Между дном ячейки и

верхней частью наносится вакуумная смазка. Таким образом, сравнительно простое методическое усовершенствование, снижающее величину помехи, может служить достаточно эффективным способом повышения чувствительности метода полярографии с накоплением.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Л.Ф.Зайчко, А.А.Каплин, Г.С.Шаманская

Пленочная полярография с накоплением (ППН) расширяет возможности электрохимического определения примесей за счет элементов, не образующих амальгам, не восстанавливающихся до металлического состояния и более благородных, чем ртуть. К числу элементов, применение к которым методов электрохимического концентрирования в виде металла нулевой валентности имеет ряд принципиальных ограничений, относится и вольфрам [1]. Это связано с тем, что практически во всех растворах, по литературным данным, вольфрам на ртутных электродах восстанавливается до промежуточных валентностей. Некоторые возможности концентрирования вольфрама в виде  $W^0$  представляют условия совместного осаждения с другими элементами. Данные по полярографическому поведению  $W^{+6}$  на твердых электродах практически отсутствуют.

Нами изучена возможность применения метода ППН к определению микроконцентраций  $W^{+6}$  после его предварительного концентрирования на твердом электроде. Эксперимент выполнен на полярографе ОН-102, скорость изменения потенциала 500 мВ/мин. В работе использован электролизер со вставными стаканчиками, индикаторный электрод - графитовый электрод, электрод сравнения - нас.к.э.

Стандартные растворы вольфрама готовили из х.ч. препарата  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ . Перемешивание раствора и удаление кислорода проводили азотом.

В работе впервые методом ППН получены анодные пики вольфрама на фоне  $0,1n NH_4Cl$  (рН = 7). Пики удовлетворительно воспроизводятся (относительная ошибка определения  $\pm(10+15)\%$ , имеют удобную для