

$$j = 0,737 - 0,172c - 0,105w - 0,008h + 0,054cw + 0,004ch + \\ + 0,0016wh - 0,0014 cwh .$$

Следующей после математического описания задачей процесса является отыскание значений параметров, соответствующих максимальной разрешающей способности. Для этой цели нами использован метод сканирования. Из проведенных методом сканирования расчетов следует, что максимальное значение функции $y(j)$ находится на границе области и соответствует следующим значениям параметров: $c = 0,05$ м/л; $W = 0,25$ в/мин; $h = 5$ мк. Таким оптимальным значениям параметров соответствует величина $j = 1,83$, которая является максимальной величиной разрешающей способности как функции параметров c, w, h в заданных в работе интервалах их изменения.

Литература

1. А.Г.Стромберг, А.А.Желтоножко, А.А.Каплин. ЖАХ, 28, 1045, 1973.
2. В.А.Иголинский. Известия ТПИ, 148, 14, 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО АНАЛИЗУ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ И КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.В.Подкорытова, А.А.Каплин, Н.Т.Рудь, В.И.Кулешов

В работе амальгамно-полярографический метод применен к анализу водорастворимых солей и сегнетоэлектрических кристаллов сложного состава ($CsM_2AsO_4, KM_2PO_4, LiYO_3$). В отличие от химико-спектральной методики анализа арсенатов рубидия и цезия / 1 / растворы анализируемых солей в большинстве случаев можно использовать в качестве полярографических фонов для определения примесей, что исключает стадию разложения пробы. Для определения Cd, Cu, Bi, Pb использовался ртутный пленочный электрод на серебряной подложке и ячейка со вставными стаканчиками. Никель определялся методом анодно-катодной полярографии с накоплением (АКПН) / 2 / в циркуляционном электролизере / 3 /; электрод сравнения - нас.к.э. Содержание примесей в применяемых реактивах и растворах контролировалось методом АПН и АКПН.

Изучено полярографическое поведение $10^{-6}-10^9$ г/мл Cd, Pb, Cu, Bi, Ni в $(0,05 \pm 0,01)$ М растворах CsM_2AsO_4 и KM_2PO_4 , ис-

пользуемых в качестве фонов. При определении висмута растворы фонов подкисляли соляной кислотой до конечной концентрации в фоне 0,25М. Установлено, что совместный электролиз Cd , Cu , Pb из растворов $K_2M_2PO_4$ и CsM_2AsO_4 следует проводить при потенциале (φ) -1,7 в, а Bi - при $\varphi = (-0,2)$ в. Зависимости величин анодных токов от 10^{-9} до 10^{-6} г/мл прямолинейны. Исследования по определению Ni методом АКПН описаны ранее / 3 /. Мешающее влияние $As(V)$ на Ni в растворах солей и кристаллов CsM_2AsO_4 устранялось отгонкой As (III) в виде бромида. Растворы Li_2CO_3 нельзя использовать в качестве фона для определения примесей, так как анион соли полярографически активен, поэтому образцы Li_2CO_3 подвергали кислотному разложению соляной кислотой. На основании проведенных исследований разработаны методики определения Cd , Pb , Cu , Bi , Ni в солях и кристаллах Li_2CO_3 , CsM_2AsO_4 , $K_2M_2PO_4$.

Определение Cd , Pb , Cu , Bi в солях и кристаллах $K_2M_2PO_4$, Li_2CO_3 , CsM_2AsO_4 . Навеску 0,1-0,2 г образца растворяют в чистом кварцевом стаканчике в 5 мл воды. При анализе Li_2CO_3 навеску предварительно разлагают, добавляя 3 раза по 1 мл конц. HCl и выпаривая каждый раз остаток до влажных солей. Раствор помещают в ячейку и после удаления кислорода током инертного газа 5+10 мин при $\varphi = -1,7$ в и регистрируют анодные пики Cd , Pb , Cu ; потенциал пиков (-0,6); (-0,4); (+0,05) в соответственно. Для определения Bi в растворе добавляют 2 капли (7+8)М раствора HCl , проводят электролиз в течение 3+10 мин при $\varphi = -0,2$ в и регистрируют анодные пики Bi ; потенциал пика - 0,07 в.

Определение никеля в солях и кристаллах $K_2M_2PO_4$, CsM_2AsO_4 , Li_2CO_3 . Никель определяют в растворе после определения Cd , Pb , Cu , Bi , Zn , так как эти металлы не мешают его определению / 3 /. Раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в 5 мл 0,1М раствора KCN и концентрируют Ni при $\varphi = -1,7$ в, время накопления 1-2 мин из циркулирующего раствора; окисление Cd , Pb , Cu и др. из амальгамы проводят 1 мин при $\varphi = (-0,3)$ в. После выключения циркуляционного насоса электрод опускают в капилляр и проводят растворение при $\varphi = +0,05$ в в течение 1 мин. Съёмку катодной полярограммы начинают при $\varphi = -0,25$ в после выдерживания электрода при этом потенциале в течение 1 мин, потен-

циал катодного пика Ni (-0,6)в. Чувствительность предложенных методик $(3+8) \cdot 10^{-7}\%$, коэффициент вариации составляет $8+10\%$ ($n=5$); время анализа одного образца 1,5-2,5 часа.

При определении Ni в солях и кристаллах CsH_2AsO_4 к остатку приливают 3 раза по 2 мл конц. HBr и упаривают раствор до влажных солей; остаток растворяют в 0,5 мл конц. HNO_3 и вновь упаривают до влажных солей.

Литература

1. Ю.А.Федяшина, И.Г.Юделевич, Т.Т.Сорокина. Ж.аналит. химии, 21, 10, 1232-1235, 1966.
2. В.И.Кулешов. "Заводская лаборатория", 34, 950 (1967).
3. В.И.Кулешов, Н.В.Подкорытова, С.И.Назарова. "Заводская лаборатория", 39, №3, 284-285, 1974.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ С СОЕДИНЕНИЯМИ ЭЛЕКТРОННОГО ТИПА ПРИ ИХ ИЗУЧЕНИИ МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ.

А.А.Каплин, И.П.Мамонтова

Исследование взаимного влияния элементов в ртутном и на твердых электродах является одной из основных физико-химических задач полярографии с накоплением. Известно сравнительно большое число работ по изучению взаимного влияния элементов в ртути, отмечено образование интерметаллических соединений (и.м.с.), определен состав и произведение растворимости ряда и.м.с. в твердой и жидкой фазе. Однако развиваемые ранее теоретические и экспериментальные исследования по изучению взаимного влияния элементов в методе амальгамной и пленочной полярографии с накоплением, основанные на приближении идеальных растворов, не представляли возможности учета параметров взаимодействия, корреляции данных полярографии с накоплением с термодинамическими величинами. Развитый в работах [1,2] термодинамический подход, учитывающий изменение активности компонентов в системе, представляет как принципиальную возможность расчета некоторых термодинамических параметров для металлов и сплавов, так и использование в теоретических и экспериментальных исследованиях в методе полярографии с накоплением термодинамических данных, полученных другими независимыми методами, для предсказания характера вольт-амперных кривых при наличии эффекта взаимодействия в системе.