

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  $5 \cdot 10^{-5}$ — $10^{-7}$  %  
ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, СВИНЦА, КАДМИЯ, ВИСМУТА, СУРЬМЫ  
И НИКЕЛЯ В КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА  
МЕТОДОМ АПН И АКПН**

Н. В. ПОДКОРЫТОВА, А. А. КАПЛИН, Н. Т. РУДЬ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Интенсивное развитие квантовой электроники предъявляет высокие требования к качеству используемых материалов. Все более широкое применение для определения примесей в чистых веществах находит полярографический метод анализа, особенно его разновидности — методы АПН и АКПН [2—4].

Соли и кристаллы состава  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  являются новыми объектами для аналитической химии; имеется одна работа по химико-спектральному определению целого ряда примесей в арсенатах рубидия и цезия [1], причем такому определению предшествует сложная и длительная обработка пробы и экстракционное концентрирование примесей. Растворы водорастворимых кристаллов и солей вышеуказанного состава в большинстве случаев можно использовать в качестве фонов для определения примесей, что исключает стадию разложения и дополнительной обработки образцов.

Целью работы являются исследования по разработке методик определения  $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  %  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$  в кристаллах  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ .

Все исследования проводились на полярографе ОН-101 (Венгрия). В работе использовался циркуляционный электролизер для метода АКПН [2]. Катодом служил ртутный пленочный электрод на серебряной подложке, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод.

В качестве фона нами исследовались 0,1 М и 0,05 М растворы солей  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ . Для определения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$  выбран 0,1 М раствор солей, а для определения  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  — эти же растворы, подкисленные соляной кислотой до 0,25 М.

Установлено, что потенциалом совместного определения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cd}$  в растворах солей  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  является потенциал  $\varphi = -1,7$  в, для  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  —  $\varphi = -0,5$  в.

Исследование зависимости величин анодных токов от времени электролиза показало, что после некоторого времени (больше 7 мин) начинает сказываться истощение раствора. Исследования по определению  $\text{Ni}$  методом АКПН описаны ранее [3]. Зависимости величин анодных токов элементов от концентрации их в растворах солей  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  прямолинейны.

Величина навески подбиралась, исходя из растворимости солей и требуемой чувствительности определения элементов. Исследования пока-

зали, что навеска анализируемого образца в 0,2 г обеспечивает определение вышеуказанных элементов с требуемой чувствительностью и практически не искажает форму их катодных и анодных пиков, за исключением катодных пиков никеля на фоне  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ ; с добавлением этой соли катодные пики никеля уменьшаются за счет быстрого образования труднорастворимого осадка.

Для анализа соли  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  на содержание никеля была использована методика разложения соли  $\text{HBr}$  и последующего удаления  $\text{As}$  (111) в виде  $\text{AsBr}_3$  при  $t = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ .

#### Ход анализа $\text{KH}_2\text{PO}_4$

В чистый кварцевый стакан приливается 5 мл фона (0,1 М раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Навеска соли 0,2 г растворяется в фоне при слабом нагревании. В течение 10 мин пропускается через раствор аргон, затем проводим электрохимическое концентрирование металлов при  $\varphi = -1,7$  в;  $\tau = 3$  мин. Потенциал пика  $\text{Cd}$  равен  $-0,56$  в;  $\text{Cu}$  —  $(+0,05)$ ;  $\text{Pb}$  —  $(-0,43)$  в.

Для определения  $\text{Bi}$  и  $\text{Sb}$  к анализируемому раствору добавляется 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и проводится концентрирование этих элементов при  $\varphi = -0,5$  в в течение 5 мин. Потенциал анодного пика  $\text{Bi}$  равен  $(-0,07)$  в, а  $\text{Sb}$  —  $(-0,20)$  в. Затем раствор упаривается досуха при  $t = 120\text{--}130^\circ\text{C}$ , к остатку приливается 4 мл 0,1 М раствора  $\text{KCl}$  и 1 мл 0,1 М раствора  $\text{KSCN}$  и раствор полярографируется на никель при  $\varphi = -1,7$  в,  $\tau = 2$  мин, стадия растворения проводится в капилляре после выключения насоса; потенциал растворения  $\varphi = 0,01$  в,  $\tau_p = 1$  мин. Съемку катодной полярограммы начинают при  $\varphi = -0,25$  в после выдерживания электрода при этом потенциале в течение 1 мин, потенциал катодного пика никеля равен  $(-0,58)$  в.

Содержание  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$  в образце устанавливается по методу добавок стандартных растворов. Проведен анализ нескольких образцов. Чувствительность методики при навеске 0,2 г соли для  $\text{Pb}$  —  $7 \cdot 10^{-7}$  %, для  $\text{Cu}$  —  $8 \cdot 10^{-7}$  %,  $\text{Bi}$  —  $1 \cdot 10^{-6}$  %,  $\text{Ni}$  —  $1,5 \cdot 10^{-6}$  %, время анализа 3—2,5 часа. Относительная ошибка определения  $\text{Cu}$  — 18,2%,  $\text{Pb}$  — 11%,  $\text{Bi}$  — 8,8%,  $\text{Ni}$  — 11,9 %.

#### Ход анализа соли $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$

Навеска соли 0,2 г растворяется при слабом нагревании в 5 мл 0,05 М раствора  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  и помещается в ячейку. После удаления аргоном кислорода проводим электрохимическое накопление металлов при  $\varphi = -1,8$  в,  $\tau = 3$  мин. Потенциал пика  $\text{Pb}$  равен  $-0,43$  в,  $\text{Cu}$  —  $+0,05$  в,  $\text{Cd}$  —  $-0,57$  в. Для определения  $\text{Bi}$  и  $\text{Sb}$  к анализируемому раствору добавляется 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и проводится концентрирование  $\text{Bi}$  при  $\varphi = -0,2$  в в течение 5 мин. Потенциал анодного типа  $\text{Bi}$  равен  $-0,07$  в. После этого раствор упаривается досуха при  $t = 120\text{--}130^\circ\text{C}$ . К сухому остатку приливается 2 мл концентрированной  $\text{HBr}$  и упаривается досуха при  $t = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ ; операция повторяется дважды после приливания по 1 мл концентрированной  $\text{HBr}$ . К полученному остатку добавляется 1 мл  $\text{HNO}_3$  и после выпаривания остатка досуха определяется никель. Для этого к остатку приливается 4 мл 0,1 М раствора  $\text{KCl}$  и 1 мл 0,1 М раствора  $\text{KSCN}$ . Удаление кислорода проводится аргоном в течение 10 мин, электролиз никеля — при  $\varphi = -1,8$  в,  $\tau = 2$  мин, а растворение — при  $\varphi = 0,01$  в,  $\tau = 1$  мин. Съемка катодной полярограммы начинается при  $\varphi = -0,25$  в после выдерживания

электрода при этом потенциале в течение 1 мин. Потенциал катодного пика Ni  $\varphi = -0,5$  в. Содержание Cu, Pb, Cd, Bi, Ni в образце устанавливается по методу добавок стандартных растворов.

Проведен анализ нескольких образцов. Чувствительность методики при навеске 0,2 г соли для Pb— $1,5 \cdot 10^{-7}$  %, Cu— $1 \cdot 10^{-6}$  %, Bi— $1 \cdot 10^{-6}$  %, Ni— $2 \cdot 10^{-6}$  %. Время анализа 3,5 часа. Относительная ошибка определения Cu—8,8 %, Pb—20 %, Bi—9,3 %, Ni—28,8 %.

### Выводы

1. Проведены исследования по выбору оптимальных условий определения Cu, Pb, Cd, Sb, Bi, Ni в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ .
2. Разработана амальгамно-полярографическая методика определения  $5 \cdot 10^{-5}$ — $10^{-7}$  % Cu, Pb, Ni, Bi, Cd, Sb в солях и кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Федяшина, И. Г. Юделевич, Т. Т. Строкина. ЖАХ, 21, 10, 1232—1235, 1966.
  2. В. И. Кулешов. «Завод. лаб.», 950, 1967.
  3. В. И. Кулешов. Диссертация. Томский политехнический институт, Томск, 1969.
  4. Л. М. Артемова, Ю. И. Иванов, Е. И. Королева, В. И. Кулешов, Н. В. Подкорытова.— В сб.: «Подготовка и восстановление руд» (завод «Сиб-электросталь»). Изд-во «Металлургия», вып. 2, 208, 1971.
-