

АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ОЛОВА В ЖЕЛЕЗЕ

Ю. И. ИВАНОВ, Л. Ф. ЗАИЧКО, А. А. КАПЛИН

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

По амальгамно-полярографическому определению микропримесей олова в железе и сплавах на его основе известно ограниченное число работ [1]. Мешающее влияние FeCl_3 авторы устраняли добавлением концентрированного раствора аскорбиновой кислоты. Как отмечается в работе, воспроизводимость и чувствительность метода несколько ниже обычных из-за значительной величины остаточного тока. Так, при содержании олова $\leq 1 \cdot 10^{-7}$ М/л анализ невозможен. В присутствии больших количеств меди в пробе анодный пик олова уменьшается вследствие образования интерметаллического соединения Sn-Cu .

При наличии свинца в анализируемом образце количественное определение олова затруднено, так как электрорастворение этих элементов происходит практически совместно на кислых фонах [2]. Сочетание экстракционного отделения микроколичеств олова от основы и амальгамно-полярографического окончания позволяет разработать высокочувствительную методику, но ее сложнее реализовать из-за громоздкой аналитической части.

Нами предлагается амальгамно-полярографическая методика определения микропримесей олова в железе, свободная от перечисленных недостатков.

В работе использована отгонка SnCl_4 из кипящих солянокислых растворов FeCl_3 в среде аргона в разработанном для этой цели сублимационном аппарате (рис. 1). Все определения проводились на полярографе ОН-101/1. В работе использовался электролизер со вставными стаканчиками; стационарным электродом служила ртутная пленка на серебряной подложке [3]. Стандартный раствор SnCl_4 (10^4 мкг) готовили путем растворения навески металлического олова в концентрированной соляной кислоте в присутствии пергидроля. Растворы меньших концентраций готовили путем последовательного разбавления в 4 н. HCl .

Проведены исследования по определению оптимальных условий отгонки SnCl_4 на синтетических смесях и образцах железа. Из [4] известно, что $T_{\text{кип}} \text{SnCl}_4 = 115^\circ\text{C}$, а $T_{\text{кип}} \text{FeCl}_3 = 320^\circ\text{C}$, но практически полное отделение следов SnCl_4 от основы — FeCl_3 происходит, по нашим данным, при более высокой температуре. На рис. 2 представлены опытные результаты по количественному отделению SnCl_4 (в перерасчете на металл) в зависимости от температуры из растворов 4 н. HCl (кривая 1) и в присутствии 0,04 г железа в виде FeCl_3 (кривая 2). Из приведенных результатов следует, что оптимальная температура

отгонки SnCl_4 из растворов FeCl_3 составляет 250°C . При содержании железа в кипящем солянокислом растворе более $0,04 \text{ г}$ происходит солетучивание с определяемым микрокомпонентом значительных количеств FeCl_3 , что затрудняет амальгамно-полярографическое определение

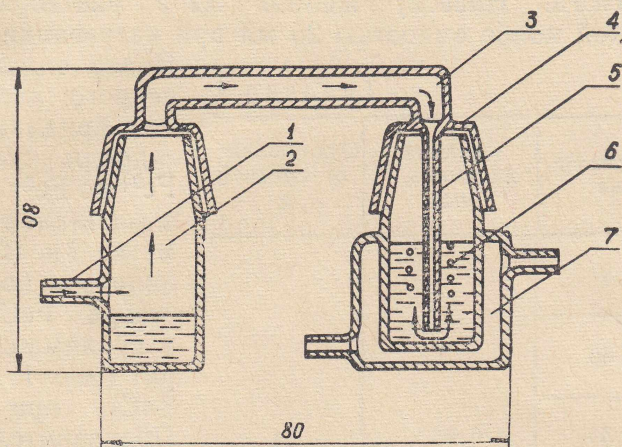


Рис. 1. Сублимационный аппарат. Материал — кварц, 1 — штуцер для аргона, 2 — выпарительный сосуд, 3 — переходник, 4 — отверстие для выхода аргона в атмосферу, 5 — капилляр, 6 — приемник, 7 — рубашка охлаждения

ние следов олова вследствие увеличения остаточного тока. Это объясняется тем, что хлорид железа III начинает возгоняться уже при 100°C [5].

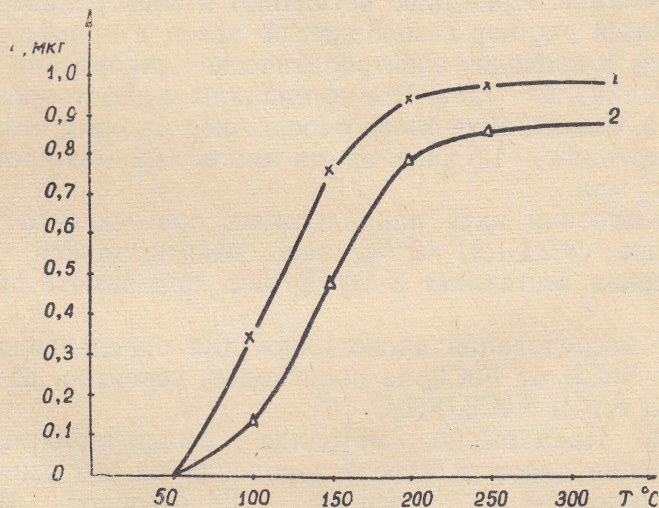


Рис. 2. Зависимость полноты извлечения Sn (в пересчете на металл) из солянокислых растворов от температуры. 1 — из растворов 4 М HCl; 2 — из растворов 4 н HCl в присутствии $0,04 \text{ г}$ железа в виде FeCl_3

Изучена полнота определения олова в условиях анализа. Условия проведения опытов: навеска железа — $0,04 \text{ г}$, температура отгонки — 250°C потенциал электролиза — $1,0 \text{ в}$, время электролиза — 3 мин , чувствительность полярографа — $3 \cdot 10^{-8} \text{ А/мм}$, в приемнике — 3 мл 2 М HCl . Результаты приведены в табл. 1.

На основании проведенных исследований разработана следующая методика определения следов олова в железе.

Реактивы: соляная кислота, дважды перегнанная в кварцевых аппаратах;

вода, дважды перегнанная в кварцевых аппаратах;

пергидроль, дополнительной очистке не подвергался.

Ход анализа. Навеску железа 0,2 г растворяют в 10 мл 8 н HCl в мерной колбе емкостью 25 мл при нагревании до 70—80°C.

Таблица 1

Взято Sn, мкг	Найдено Sn, мкг	Средняя величина, мкг	Отклонение от средней, %
1,0	0,9	0,86	14
1,0	0,85		
1,0	0,84		
1,0	0,92		
1,0	0,8		

После охлаждения полученного раствора по каплям приливают 2 мл пергидроля для окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ и Sn²⁺ до Sn⁴⁺ и добавляют в колбу до метки 2 н HCl. Пять миллилитров полученного раствора FeCl₃ помещают в сублимационный аппарат (рис. 1, 2) и отгоняют SnCl₄ при T = 250°C. Предварительно в приемник 6 (рис. 1) приливают 3 мл 2 н HCl. В качестве носителя используют аргон, нагретый до той же температуры. Отгонку проводят до полного испарения соляной кислоты

с прокаливанием остатка в течение 30 мин при указанной температуре. Полярнографическое определение следов олова осуществляется непосредственно в приемнике. Приемник вставляют в электролизер, продувают через исследуемый раствор газообразный аргон с примесью кислорода не более 0,001% и проводят электролитическое накопление Sn в течение 3 мин при потенциале — 1,0 в. Все потенциалы в работе указаны относительно нас. к. э. Содержание олова определяют методом стандартных добавок. Время отгонки — 1,5 часа, время амальгамно-полярнографического окончания — 15 мин.

Проанализировано пять параллельных проб железа ПЖС-2. Обнаружено олова $(8,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}\%$ вес. Максимальная чувствительность определения составляет $3 \cdot 10^{-6}\%$ вес. при высоте анодного пика 0,5 см.

Подобные исследования проводились для определения Sb в железе. Отделения SbCl₅ от FeCl₃ не происходит, вероятно, из-за образования комплекса SbCl₅·FeCl₃·8H₂O [6].

Выводы. Предложена методика амальгамно-полярнографического определения олова в железе и сплавах на его основе с предварительным отделением Sn от основы — Fe отгонкой. Максимальная чувствительность определения — $3 \cdot 10^{-6}\%$ вес. Время анализа одной пробы 2 часа. Ошибка определения $\pm 15\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips Sidney L., Shain Irving. «Anal. Chem.», 1962, № 2, 262.
2. Р. Ф. Зарубина, Н. А. Колпакова, А. А. Каплин. «Завод. лабор.», 1971, № 1, стр. 11.
3. В. А. Иголинский. Методы анализа химических реактивов и препаратов. Труды ИРЕА, вып. 5—6, 1963.
4. Справочник химика. Т. 2, М.—Л., Госхимиздат, 1964.
5. П. П. Коростылев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. Изд-во «Наука», 1964.
6. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М. Изд-во «Химия», 1966.