

## К ВОПРОСУ О КОНЦЕНТРИРОВАНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

В. А. БРАМИН, А. А. КАПЛИН

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Методы полярографии с накоплением (АПН, ППН, предоставляют возможность определения микропримесей при условии электроосаждения последних на электроде в виде атомов нулевой валентности. Однако многие металлы переменной валентности, например Nb, Ta, W, Mo, V, Ti и др., не удается восстановить до нулевой валентности на стационарных электродах в обычных условиях метода полярографии с накоплением. Для определения микроколичеств металлов переменной валентности методами полярографии с накоплением необходимо на стадии электроосаждения подобрать условия для выделения этих металлов на стационарных электродах в устойчивой форме.

В литературе довольно подробно рассмотрены процессы электроосаждения металлов переменной валентности для получения гальванических покрытий [1—3]. Электроосаждение проводится из электролитов, в которых концентрация осаждаемого элемента составляет 1—100 г/л, что на 5—7 порядков выше концентраций, представляющих интерес для аналитической химии следов элементов.

Настоящее сообщение посвящено обсуждению возможности электроосаждения микроколичеств металлов при контролируемой плотности тока и выбору оптимальных условий максимального выделения микроколичеств молибдена. Предварительные исследования описаны в [4].

Для исследования возможности количественного электроосаждения микроколичеств металлов переменной валентности при контролируемой плотности тока выбран молибден. Контроль количества осадившегося на электроде металла проводили нейтронно-активационным методом.

### Методика эксперимента

Навеска окиси молибдена (1—10 мг) облучается в чистой алюминиевой фольге тепловыми нейтронами в течение 4—10 часов. Затем облученная окись молибдена растворяется в 10 мл 5%-ного раствора NaOH.

Для получения исходных растворов с концентрациями  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  мг/мл проводится последовательное разбавление 5%-ным раствором NaOH.

Электроосаждение проводится на потенциостате марки ПО-312 в ячейке со сменными стаканчиками. В качестве индикаторного электрода используется графитовый электрод, в качестве вспомогательного — насыщенный каломельный электрод. Осаждение проводится при перемешивании раствора током азота.

С использованием предлагаемой методики изучена зависимость скорости осаждения микроколичеств молибдена от плотности тока. Показано, что оптимальной плотностью тока является величина 20—100  $ма/см^2$  (табл. 1), что достаточно хорошо согласуется с литературными данными [3].

Таблица 1

$i$ $ма/см^2$ —активность электрода (имп)	6	12	20	40	60	100
0,5 $мг/мл$ , $M_0$	120	228	225	260	228	205
0,1 $мг/мл$ , $M_0$	4115	5090	6970	6850	7080	8300

Из данных табл. 2 следует, что с уменьшением концентрации молибдена в растворе значительно уменьшается его выход по току, а следовательно, и абсолютное количество осаждающегося металла на электроде<sup>1</sup>. Например, при концентрации молибдена в растворе  $10^{-5}$   $г/мл$  за 10 мин осаждается около  $10^{-6}$   $мг$ . Уменьшение степени истощения раствора при переходе к микроколичествам определяемого элемента не исключает, однако, возможности полярографического определения молибдена после анодного растворения осадка.

Таблица 2

Концентрация, $мг/мл$	3,0	0,5	0,3	0,1	0,01
$i$ , $ма/см^2$	80	40	60	20	40
$\tau$ , мин	10	10	10	10	10
Выход по току, %	24,5	14,4	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$10^{-4}$

Активность электрода — величина, пропорциональная количеству осадившегося на электроде металла. Для выяснения условий полного электроосаждения микроколичеств молибдена из раствора, содержащего минимальную концентрацию элемента, проведен ряд экспериментов, при которых постепенно уменьшалась концентрация молибдена в растворе. Результаты приведены в табл. 2.

### Выводы

1. Найден условия электроосаждения микроколичеств молибдена при контролируемой плотности тока. Для оценки выхода по току применен нейтронно-активационный анализ.
2. Показана принципиальная возможность применения данного метода для концентрирования микроколичеств металлов переменной валентности в полярографии с накоплением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Унтена. «J. Am. Chem. Soc.», 54, 3775 (1932).
2. П. М. Вячеславов. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., «Машиностроение», 1970.
3. В. И. Лайнер. Современная гальванотехника. М., «Металлургия», 1967.
4. В. А. Брамин, С. В. Образов, А. А. Каплин. Тезисы докладов III Всесоюзного Совещания по активационному анализу. Ташкент, 1972.

<sup>1</sup>) В предположении концентрирования  $Mo$  на электроде в виде окислов переменной валентности не исключено относительное увеличение доли растворимых окислов при уменьшении концентрации  $Mo$ .