

Н. А. МЕСЯЦ, А. А. КАПЛИН, М. С. ЗАХАРОВ, Г. К. ТЫЧКИНА

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ЭКСПРЕССНОЙ
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ МЕДИ
В ИНДИИ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ
ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Ранее [1] нами разработана методика определения микроконцентраций меди ($10^{-5}\%$ — $10^{-6}\%$) в индии высокой чистоты методом амальгамной полярографии без отделения основной массы индия. Методика состоит в следующем. Навеска 0,2 г размельченного индия растворяется в 11 N HNO_3 , раствор упаривается досуха и полученный нитрат индия растворяется в 2 мл фонового раствора 1 M H_3PO_4 . Через раствор в течение 10 минут продувается азот, проводится десятиминутное накопление меди в ртутной капле и снимается анодная полярограмма меди. Ток растворения регистрируется гальванометром при чувствительности $1,4 \cdot 10^{-8}$ а/мм. Длительность анализа двух проб индия и одной холостой по этой методике составляет 3—3,5 часа при работе одного лаборанта. Однако для практики желательнее иметь более экспрессную методику. Поэтому нами исследовалась возможность сокращения времени анализа за счет

- а) сокращения времени продувания азота через раствор,
- б) сокращения времени накопления (переход на более высокую чувствительность).

Продувание азота через раствор необходимо для удаления кислорода, присутствие которого искажает форму зубца меди, и для отмывки от стенок стаканчика адсорбированных на них при выпарке кислоты ионов определяемого металла.

Из проведенных нами исследований выяснено, что трехминутное продувание азота через раствор достаточно для удовлетворительного в условиях анализа удаления кислорода. Зубец меди в этом случае аналогичен зубцу, полученному при 10-минутном продувании раствора азотом.

С целью устранения возможного адсорбирования меди на стенках стаканчика изменены условия тепловой обработки пробы. Температура растворения снижена со $100\text{—}150^\circ$ до $60\text{—}50^\circ\text{C}$ и раствор упаривается не досуха, а до объема 0,1—0,2 мл.

В ранее разработанной методике использование более высокой чувствительности гальванометра (предельная чувствительность гальванометра $1 \cdot 10^{-9}$ а/мм) затруднялось наличием больших осгачочных токов (рис. 1) на используемых ранее, ртутных электродах с платиновым контактом, что было связано с недостаточным амальгамированием поверхности платины.

В работе [2] разработана методика получения ртутного электрода с хорошим амальгамированием ртутного контакта. Проведенные исследования показали, что с применением электрода, приготовленного по этой методике, можно с успехом работать на полярографе с чувствительностью $8,4 \cdot 10^{-9}$ а/мм. При этом представляется возможность уменьшить время накопления с 10 до 6 минут.

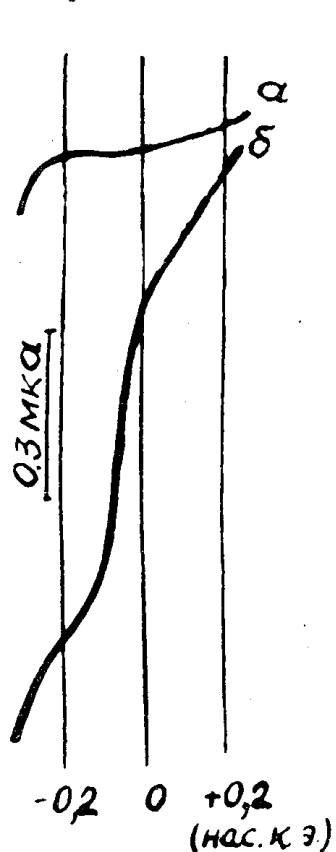


Рис. 1. Полярограммы остаточного тока: а) электрод с хорошо амальгамированной поверхностью платины; б) электрод с недостаточным амальгамированием поверхности платинового контакта.

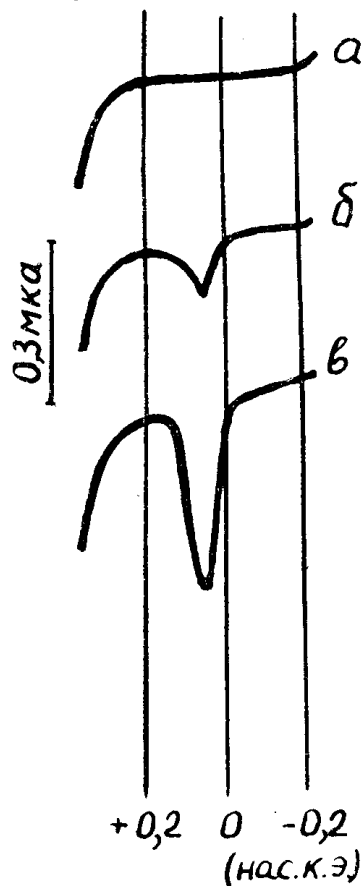


Рис. 2. Полярограммы анализа образца индия высокой чистоты на содержание в нем микропримеси меди: а) полярограмма холостого опыта (выпарено 1,5 мл азотной кислоты в чистом стаканчике); б) полярограмма образца индия; в) полярограмма образца индия + добавка стандартного раствора меди 0,1 мкг.

На основании проведенных исследований нами предлагается усовершенствованная экспрессная методика определения меди в индии высокой чистоты.

Методика

0,2 г мелкоизмельченного In растворяется в проверенном на чистоту кварцевом стаканчике в 1,5 мл 11 N HNO₃ при $\sim 50 \div 60^\circ\text{C}$. После растворения индия раствор упаривается до 0,1—0,2 мл и добавляется фон 2 мл 1 M H₃PO₄. Концентрация меди определяется методом добавок стандартного раствора меди.

Полярограмма анализа образца индия высокой чистоты приведена на рис. 2. С целью оценки воспроизводимости определения микрокон-

центраций меди по предлагаемой методике были проведены анализы одного образца индия высокой чистоты. Результаты опытов приведены в табл. 1. Сделана статистическая обработка полученных результатов.

Таблица 1

Условия опыта: фон — $1M H_3PO_4$, навеска = 0,2 г, $V = 2$ мл, $\tau_{эл} = 6$ мин., $r_k = 0,04$ см, чувств. = $8,4 \cdot 10^{-9}$ а/мм

| № п.п. | Содержание меди в индии высокой чистоты $x_i \times 10^{-5}\%$ | Отклонение от среднего арифметического $\bar{x} - x_i$ | Среднее квадратичное отклонение $(x - x_i)^2$ | Расчеты |
|--------|--|--|---|---|
| 1 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | 1. Среднее арифметическое измерений |
| 2 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | |
| 3 | 2,5 | 0 | 0 | |
| 4 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{79,1}{31} = 2,5.$ |
| 5 | 2,8 | 0,2 | 0,04 | |
| 6 | 2,3 | -0,2 | 0,04 | 2. Средняя квадратичная ошибка отдельных измерений |
| 7 | 2,5 | 0 | 0 | |
| 8 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | $\sigma = \sqrt{\frac{11,95}{30}} = 0,62.$ |
| 9 | 3,2 | 0,7 | 0,49 | |
| 10 | 2,2 | -0,3 | 0,09 | 3. Наибольшая возможная ошибка измерений |
| 11 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | |
| 12 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | $\Delta = 3\sigma = 1,86.$ |
| 13 | 2,5 | 0 | 0 | |
| 14 | 2,2 | -0,3 | 0,09 | 4. Средняя квадратичная ошибка в среднем арифметическая |
| 15 | 2,5 | 0 | 0 | |
| 16 | 3,0 | 0,5 | 0,25 | $\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,34.$ |
| 17 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | |
| 18 | 2,4 | -0,2 | 0,04 | |
| 19 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | |
| 20 | 3,4 | 0,9 | 0,81 | |
| 21 | 1,5 | -1,0 | 1,00 | |
| 22 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | |
| 23 | 2,5 | 0 | 0 | |
| 24 | 2,4 | -0,1 | 0,01 | |
| 25 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | |
| 26 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | |
| 27 | 1,7 | -0,8 | 0,64 | |
| 28 | 1,8 | -0,7 | 0,49 | |
| 29 | 2,8 | 0,3 | 0,09 | |
| 30 | 2,7 | 0,2 | 0,04 | |
| 31 | 2,6 | 0,1 | 0,01 | |
| | $\Sigma = 79,1$ | $\Sigma = +1,6$ | $\Sigma = 11,95$ | |

Следовательно, среднее арифметическое всех измерений вычислено с ошибкой $\pm 0,34$, т. е. $\bar{x} = 2,5 \pm 0,34$.

Предельная чувствительность предлагаемой методики $4 \cdot 10^{-6} \%$.

Длительность анализа трех проб по две параллели и двух холостых, то есть восьми стаканчиков, составляет 6 часов при работе одного лаборанта. Длительность колориметрической методики определения меди, которая в настоящее время используется на заводах, составляет 6 часов при работе трех лаборантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц, А. А. Каплин, Р. С. Тютюнькова. Определение микропримесей свинца, цинка, висмута и меди в индии методом амальгамной полярографии с накоплением на стационарной ртутной капле. Сборник Трудов ИРЕА, № 5—6, 1963.

2. А. А. Каплин, Б. Ф. Назаров, М. С. Захаров, В. С. Жикина. Исследования по повышению надежности стационарного электрода с платиновым контактом в методе амальгамной полярографии с накоплением. Настоящий сборник.