

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 желательно 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—150° до 60—50°С 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 остаточных 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.

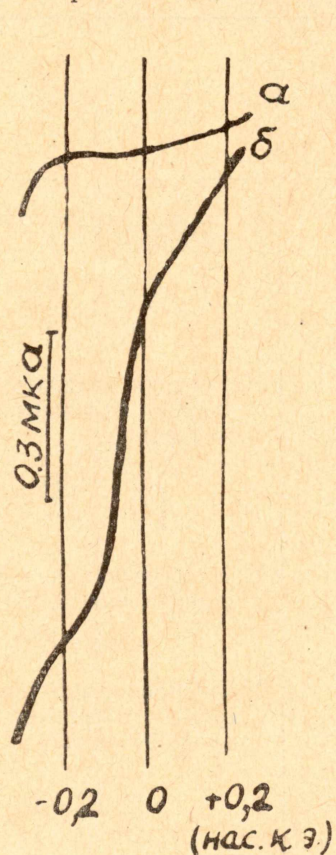


Рис. 1. Полярограммы остаточного тока: а) электрод с хорошо амальгамированной поверхностью платины; б) электрод с недостаточным амальгамированием поверхности платинового контакта.

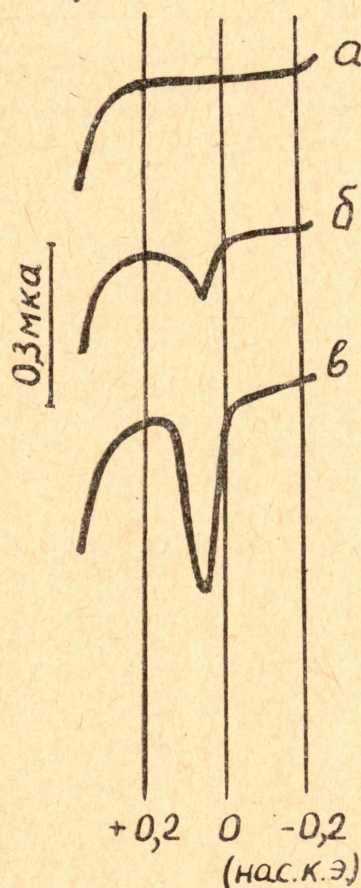


Рис. 2. Полярограммы анализа образца индия высокой чистоты на содержание в нем микропримеси меди: а) полярограмма холостого опыта (выпарено 1,5 мл азотной кислоты в чистом стаканчике); б) полярограмма образца индия; в) полярограмма образца индия + добавка стандартного раствора меди 0,1 мкг.

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 HNO_3 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 H_3PO_4 . 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 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{79,1}{31} = 2,5.$
2	2,6	0,1	0,01	
3	2,5	0	0	
4	2,6	0,1	0,01	
5	2,8	0,2	0,04	2. Средняя квадратичная ошибка отдельных измерений $\sigma = \sqrt{\frac{11,95}{30}} = 0,62.$
6	2,3	-0,2	0,04	
7	2,5	0	0	
8	2,6	0,1	0,01	
9	3,2	0,7	0,49	3. Наибольшая возможная ошибка измерений $\Delta = 3\sigma = 1,86.$
10	2,2	-0,3	0,09	
11	2,8	0,3	0,09	
12	2,8	0,3	0,09	
13	2,5	0	0	4. Средняя квадратичная ошибка в среднем арифметическая $\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,34.$
14	2,2	-0,3	0,09	
15	2,5	0	0	
16	3,0	0,5	0,25	
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.