

**ОБ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ ВЫСОКОЙ
ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ**

Л. Ф. ТРУШИНА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

При определении следовых количеств различных элементов в материалах высокой чистоты могут иметь место как загрязнение анализируемого образца, так и потери его в процессе анализа [1].

Анализ веществ высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением так же, как и большинство других, можно рассматривать как совокупность следующих этапов:

1. Подготовка пробы (образца) к анализу.
2. Обработка пробы.
3. Непосредственное определение примеси в материалах высокой чистоты.

На всех этапах анализа очень важно избежать возможность загрязнений анализируемого вещества или его потерь. Как известно [2, 3, 4], источниками загрязнения могут быть:

- 1) применяемые реактивы; вода, используемая для растворения образца и приготовления стандартных растворов;
- 2) посуда, применяемая на всех стадиях анализа;
- 3) лабораторный воздух, содержащий микропримеси многих элементов: Zn, Pb, Fe, Cu и др.

При работе с малыми количествами веществ возможны также потери примесей, обусловленные аномальной летучестью и адсорбцией их на стенках посуды [5—6].

В связи с этим возникает необходимость проведения всех стадий анализа в условиях, исключающих или уменьшающих возможность загрязнения анализируемой пробы или потери определяемой примеси [7].

Значительными загрязнениями или потерями могут сопровождаться различные методы обработки пробы при подготовке вещества к анализу [8]. Существенную роль здесь играет длительность операции, а также агрессивность применяемых в анализе веществ в сочетании с высокими температурами. При подготовке пробы к анализу (дробление, измельчение, перемешивание, взвешивание твердых образцов, переливание жидких) необходимо устранить возможность загрязнения, вносимого при отборе пробы из-за контакта пробы с материалом режущего инструмента, пипеток и т. д. Как уже указывалось ранее [9, 10], для измельчения мягких образцов (In, Sn высокой чистоты) целесообразно пользоваться ножницами, ступками из пластмасс (оргстекло, фторопласт), подложками из фольги. Следует учитывать, что обычное стекло, из которого изготовлены широко применяющиеся в микроанализе пипетки, содержит

очень большое число различных элементов (таких, как Zn, Cu, Pb, Al, Cr и др.); присутствие же посторонних многовалентных катионов на поверхности стекла увеличивает его адсорбционную способность [11]. Поэтому мы рекомендуем исключить, где это возможно, пользование пипетками и другими промежуточными сосудами. Так, процесс выпаривания при анализе следов методом амальгамной полярографии с накоплением производится почти всегда в мерных стаканчиках небольшого объема — до 5—10 мл, и поэтому возможно простое приливание необходимых растворов до метки в изолированной атмосфере. Где такие приемы невозможны, следует покрывать стенки сосудов, пипеток пласкими сорбентами (хлорсилан, десикот) для устранения потерь анализируемых примесей вследствие адсорбции на стенках сосуда. При выпаривании анализируемой пробы, которое проводится с целью концентрирования примесей в малом объеме [12] и отделения их от основы, загрязнения из воздуха могут сказываться наиболее сильно, так как процесс выпаривания может проводиться в течение 2—3 часов и более — в зависимости от температуры выпаривания, объема упариваемого раствора и его температуры кипения. При выпаривании пробы более целесообразным является

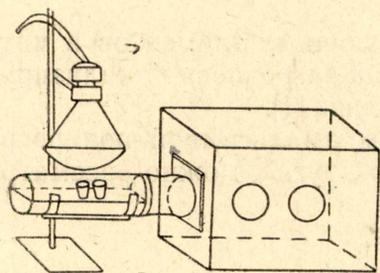


Рис. 1. Выпарительная камера

многократное выпаривание в одних и тех же сосудах, чем использование большого их числа. При определении следов примесей (10^{-7} — 10^{-8} %) методом амальгамной полярографии с накоплением мы можем рекомендовать для выпаривания анализируемой пробы выпарительную камеру, выполненную зацело с боксом, изображенную на рис. 1. К герметичному боксу, изготовленному из оргстекла, с наружной стороны плотно примыкает выпарительная камера.

Последняя представляет собой пирексовый или кварцевый стакан, в котором имеются два патрубка для подвода азота, очищенного согласно [13], и отвода продуктов испарения. Нами была проведена серия опытов по выпариванию пробы на открытом воздухе, в камере, предложенной в [14], для определения 10^{-5} — 10^{-6} % примесей, и в камере, предлагаемой нами. Результаты определения меди в чистой воде, проведенного при прочих одинаковых условиях (температура, объема раствора, концентрация анализируемого вещества, время электролиза и т. д.) представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения меди в чистой воде

№ опы- тов	На открытом воздухе			В камере, предложенной в [14]			В предлагаемой нами камере		
	взято	найдено	% определения	взято	найдено	% определения	взято	найдено	% определения
1	0,2	0,31	155	0,2	0,27	135	0,2	0,21	105
2	0,15	0,26	173	0,15	0,21	140	0,15	0,14	93,3
3	0,1	0,18	180	0,1	0,14	140	0,1	0,1	100

Как видно из таблицы, эффект от применения такой камеры довольно значителен. Загрязнения анализируемой пробы в процессе выпаривания в указанном боксе сводятся к минимуму. Целесообразно через бокс пропускать очищенный воздух или азот [15—17]. Для выпаривания поль-

зуются иногда контейнерами из термостойкого или кварцевого стекла, изолированными от окружающей атмосферы [18, 19].

В предлагаемой камере можно выпаривать растворы и вещества, имеющие температуру кипения не выше 250—300°. Для обработки пробы низкокипящего растворителя лучше всего пользоваться инфракрасными лампами или водяными банями специальной конструкции [20—22].

Особенно большое внимание следует уделять чистоте стаканчиков, в которых обрабатывается анализируемая проба.

Как показали наши исследования, лучше всего обработку анализируемого образца проводить в стаканчиках, приготовленных прессованием из фторопласта-4. Фторопласт не смачивается водными растворами, не содержит примесей металлов и устойчив к агрессивным средам при нагревании [23].

Для хранения фторопластовых и кварцевых стаканчиков емкостью 5—10 мл мы рекомендуем пользоваться небольшими промежуточными боксами из оргстекла. В них, кроме того, удобно переносить стаканчики. Для отмывания стаканчиков мы предлагаем усовершенствованный нами паровичок, описанный ранее в [24], который довольно прост по устройству (рис. 2). К обычной пирексовой колбе емкостью 1-2 л пришлифовывается трубка-дефлегматор, оканчивающаяся трубками-рожками для стаканчиков. Для того, чтобы во время отмывания на паровичке стаканчики не загрязнялись примесями из окружающей среды, к трубке-дефлегматору припаивается камера с гидравлическим затвором. При отмывании стаканчики висят на рожках в камере.

Опыты, проведенные нами по отмыванию стаканчиков на предложенном паровичке и на паровичке без гидравлического затвора показали, что наиболее эффективной является очистка стаканчиков, когда они изолированы при отмывании от окружающей атмосферы.

На стадии непосредственного определения микропримеси, заключающейся в концентрировании ее на ртутном стационарном электроде при постоянном потенциале и последующем растворении образовавшейся амальгамы при непрерывно-меняющемся потенциале, необходимо соблюдать те же предосторожности, как и на предыдущих стадиях.

Во избежание длительного контакта рабочего раствора с атмосферой лаборатории желательно проводить как удаление кислорода из раствора, так и полярографирование в закрытом боксе, через который пропускается очищенный воздух. Количество примеси в анализируемом материале высочайшей чистоты определяется обычно методом добавок.

В связи с этим большое значение приобретают вопросы приготовления исходных стандартных растворов, способ их хранения, материал посуды, в которой они хранятся, и устойчивость стандартных растворов различных элементов в зависимости от времени их хранения.

Известны случаи, когда источником ошибок, обусловленных адсорбцией анализируемого вещества на стенках сосудов, является применение полиэтиленовой посуды. Это относится, главным образом, к насыщенным растворам кислот (H_2S , HNO_3 и др.) [25].

Однако в ряде работ [4, 23] указывается, что полиэтиленовая посуда обладает наименьшей адсорбционной способностью по отношению к катионам металлов.

Учитывая, что при анализе следовых количеств различных элементов приходится иметь дело со стандартными растворами малых

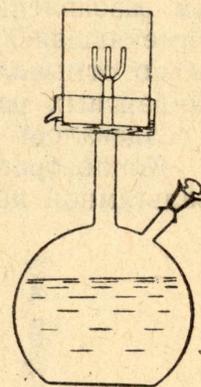


Рис. 2. Паровичок с гидравлическим затвором

концентраций— 10^{-8} — 10^{-9} г-ион/л, когда явления, связанные с адсорбцией анализируемого вещества, могут вносить значительные ошибки в результаты анализа, целесообразно выявить возможность адсорбции различных элементов в их стандартных растворах малой концентрации.

Нами исследована устойчивость стандартных растворов Pb, Cd и Zn в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л и $1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л в зависимости от срока хранения и материала посуды.

Вся использованная в этих исследованиях посуда применялась ранее для хранения различных растворов. Нами для проведения указанных опытов посуда тщательно отмывалась и проверялась на чистоту, для чего в сосуд заливались 50 мл 0,1 N раствора Na_2SO_4 , и в течение 30 мин раствор в сосуде взбалтывался. Для полярографирования отбирались 10 мл раствора. Если на полярограмме не получалось анодных зубцов, то посуда считалась чистой.

Стандартные растворы свинца, цинка и кадмия в концентрациях 10^{-2} г-ион/л готовились растворением металлов в азотной кислоте, очищенной многократной перегонкой в кварцевых аппаратах. Растворы с концентрацией 10^{-6} — 10^{-8} г-ион/л готовились последовательным разбавлением более концентрированных растворов. Вся посуда, применявшаяся для приготовления стандартов, предварительно тщательно отмывалась и проверялась на чистоту. pH исследованных стандартных растворов (10^{-6} — 10^{-8} г-ион/л) было равным четырем N создавалось добавлением чистой азотной кислоты.

Концентрация Pb, Cd и Zn в растворах определялась методом амальгамной полярографии с накоплением. Каждое определение пов-

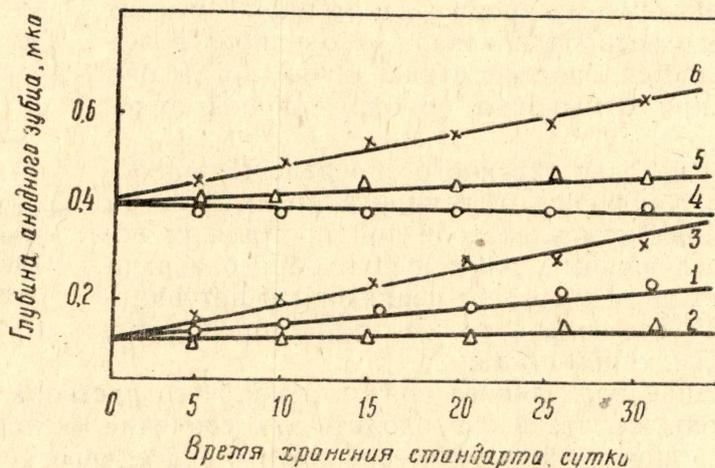


Рис. 3. График устойчивости стандартного раствора цинка (рН=3—4) в зависимости от срока хранения и материала посуды. Кривые 1,4—полиэтиленовая посуда; кривые 2,5—кварцевая посуда; кривые 3,6—посуда из обычного стекла; кривые 1, 2, 3—для раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, а кривые 4, 5, 6 для раствора с конц. $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

торялось трижды, и в качестве искомого бралось среднее из трех измерений.

Результаты исследований представлены на рис. 3, 4, 5.

Используя рис. 3, 4 и 5, обсудим поведение каждого элемента в посуде из различных материалов

Из рис. 3 (кривая 4) видно, что при хранении в полиэтиленовой посуде раствора цинка с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л содержание

последнего в растворе в течение 30 суток практически не изменялось. При хранении же раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л с течением времени концентрация цинка в растворе увеличивалась (рис. 3, кривая 1). Это можно объяснить десорбцией цинка со стенок полиэтиленовой банки. Как уже указывалось выше, использованные для исследования полиэтиленовые банки ранее применялись для хране-

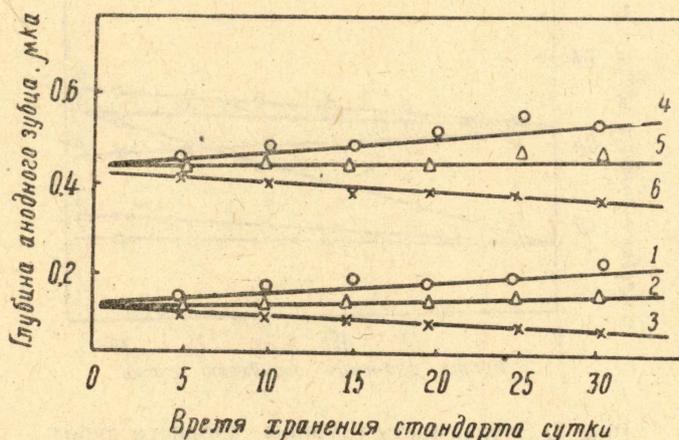


Рис. 4. Устойчивость стандартного раствора свинца ($pH=3-4$) в зависимости от срока хранения и материала посуды. Кривые 1,4—полиэтиленовая посуда; кривые 2,5—кварцевая посуда; кривые 3,6—посуда из обычного стекла; кривые 1, 2, 3—для раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л; кривые 4, 5, 6—для раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

ния различных растворов, в которых концентрация цинка была значительно выше $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

Хранение растворов цинка с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л в течение 30 суток в кварцевой посуде практически не приводило к изменению содержания цинка в растворе (рис. 3, кривые 2 и 5).

Иная картина наблюдалась при хранении растворов цинка в посуде из обычного стекла. В этом случае с течением времени концентрация цинка в растворе постепенно увеличивалась, что можно объяснить выщелачиванием цинка из стекла.

Таким образом, растворы цинка с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М лучше всего хранить в кварцевой или полиэтиленовой посуде, но не в посуде из обычного стекла.

При хранении растворов свинца с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ М в полиэтиленовой посуде содержание свинца в растворе непрерывно увеличивалось, что можно объяснить десорбцией свинца со стенок посуды (рис. 4, кривые 1 и 4). Практически не наблюдалось изменение концентрации свинца в растворах, которые хранились в кварцевой посуде (рис. 4, кривые 2 и 5). Небольшое уменьшение содержания свинца происходило в растворах, хранившихся в посуде из обычного стекла (рис. 4, кривые 3, 6). Следовательно, полученные опытные данные показывают, что растворы свинца в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л и менее остаются наиболее стабильными при хранении их в кварцевой посуде.

Из рис. 5 видно, что при хранении растворов кадмия с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л в полиэтиленовой посуде содержание кадмия в растворе с течением времени возрастает (кривые 1 и 4).

В растворах, хранившихся в кварцевой посуде, наблюдалось незначительное увеличение концентрации кадмия (рис. 4, кривые 2 и 5). При хранении растворов кадмия с концентрацией $5 \cdot 10^{-8}$ М в посуде из обычного стекла с течением времени наблюдалось увеличение содержания кадмия в растворе, а в растворах с концентрацией

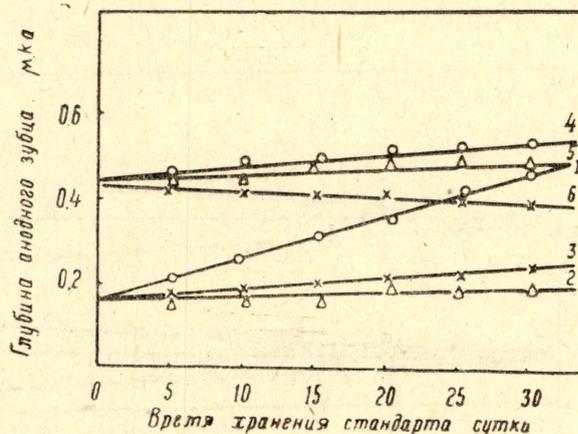


Рис. 5. Зависимость глубины анодного зубца кадмия от времени хранения стандартного раствора Cd и материала посуды ($p^1=3-4$). Кривые 1,4—полиэтиленовая посуда; кривые 2,5—кварцевая посуда; кривые 3,6—посуда из обычного стекла; кривые 1, 2, 3 относятся к раствору с конц. кадмия $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л; а кривые 4, 5, 6—к раствору с конц. $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

10^{-6} г-ион/л происходило уменьшение концентрации элемента. Наблюдаемые явления можно объяснить адсорбционными и десорбционными явлениями и выщелачиванием.

Таким образом, растворы кадмия, свинца и цинка с концентрацией 10^{-6} г-ион/л лучше всего сохраняются в кварцевой посуде.

Выводы

1. Проведены исследования по выяснению условий определения следовых количеств примесей. Установлено, что точность определения может сильно зависеть от условий проведения анализа.

2. Для получения удовлетворительных результатов анализа необходимо все операции по анализу проводить в герметичных закрытых камерах и боксах.

3. Наши исследования показали, что растворы катионов Pb, Zn, Cd с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л и менее лучше всего хранить в кварцевой посуде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Monnier D. C. *Chimia*, **13**, 314 (1959).
2. И. П. Алимарин. *Ж. аналит. химии*, **18**, 1412 (1963).
3. Knizek M. *Provaznik I. Chem. listy*, **55**, 389 (1961).
4. Д. И. Кох. *Анализ следов элементов*. М., стр. 237, 1961.
5. А. К. Бабко. *Заводская лабор.* **29**, 518 (1963).
6. И. П. Алимарин. *Заводская лабор.* **9**, 365, (1949).
7. И. М. Коренман. *Введение в количественный ультрамикрoанализ* М., стр. 20, 1963.

8. А. Б. Бланк. Сб. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, Харьков, стр. 9 (1962).
9. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, В. Ф. Ян-жаускас. Заводская лаборатория, **27**, 517, (1961).
10. Bloom H., Barnett P. R. Anal. Chem., **27**, 1037 (1955).
11. Н. Г. Розовская. Ж. Радиохимия, **1**, 20 (1960).
12. Ю. В. Яковлев. Заводская лабор. **28**, 643 (1962).
13. А. Г. Стромберг, Ю. Н. Жихарев. Завод. лабор., (в печати).
14. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. С. Смородинов, В. М. Пичу-гина. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, стр. 72, 1963.
15. В. Я. Росоловский. Завод. лаборат., **27**, 353 (1961).
16. Gibb T. R. P. Anal. Chem., **29**, 584 (1937).
17. Fiebig E. C., Spencer E. L., m-c Coy R. N. Anal. Chem., **29**, 861 (1957).
18. Hecht F. Mikrochim. Acta, **3**, 129 (1938).
19. Pohl F. A. Bonsels, W. Microchim. Acta, 641, (1960).
20. Clements R. Chemist—Analyst, **48**, 20 (1959).
21. Clarke E. G. C., Hawkins T. E. Pharmacy and Pharmacol, **12**, 509, (1960).
22. Pierce S. E., Perrine A. D. Anal. Chem., **30**, 2069 (1958).
23. И. П. Алимарин, М. П. Петрикова. Неорганический ультрамикрoана-лиз. АН СССР, М., стр. 28, 1960.
24. В. А. Иголинский. Исследования в области полярографии и амальгамной полярографии с накоплением на пленочном электроде. Канд. диссертация, Томск, 1963.
25. I. Theobald, Analyst, **84**, 570 (1959).