

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕДИ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ
ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ В НЕКОТОРЫХ
МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ЛЮМИНОФОРОВ. II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В БИФОСФАТЕ
И КАРБОНАТЕ КАЛЬЦИЯ**

Л. Г. БАЛЕЦКАЯ, В. М. ПИЧУГИНА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Содержание меди в бифосфате и карбонате кальция, применяемых в производстве люминофоров, не должно превышать $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ %. Весьма перспективным методом определения следовых количеств является метод амальгамной полярографии с накоплением (АПН) [1,2].

Для перевода бифосфата кальция в растворенное состояние нами было опробовано несколько минеральных кислот: HNO_3 , HCl , HBr . Из исследованных кислот лучшим растворителем бифосфата кальция оказалась соляная кислота с концентрацией не менее 3 N. Проводить амальгамно-полярографическое определение меди непосредственно в полученном растворе не представляется возможным по следующим соображениям. Анодные зубцы меди на полученном растворе 1) сливаются с таковыми для висмута, который может присутствовать в бифосфате кальция, и 2) имеют размытый характер. Хорошей формы анодные зубцы меди получаются на фоне 0,5 N ацетата аммония + 0,1 N винной кислоты [3]. Поэтому амальгамно-полярографическое определение меди в бифосфате кальция проводилось нами методом АПН с перенесением [4].

Накопление меди осуществлялось из раствора, полученного при растворении бифосфата кальция в соляной кислоте, а полярографирование после перенесения проводилось на фоне 0,5 M ацетата аммония + 0,1 M винная кислота. Нами была изучена воспроизводимость определения меди методом АПН с перенесением. В этих исследованиях были проведены две серии опытов. В первой серии анодные зубцы меди получались на выбранном фоне без перенесения, а во второй серии анодные зубцы получались после перенесения. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что ошибка определения меди не превышает 10—15%, что является допустимым при определении следовых количеств.

На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения следов меди в бифосфате кальция. Навеска

в 0,75 г бифосфата кальция помещается в кварцевый стаканчик и при слабом нагревании инфракрасной лампой в боксе растворяется 3 мл 3 N соляной кислоты. Стаканчик с растворенной пробой помещается в электролизер, конструкция которого описана в [5], раствор в течение 10 минут продувается азотом и проводится накоплением на электроде. Электролиз проводится в течение 10 минут при потенциале — 1,0 в (нас. к. э.). После электролиза электроды во втором стаканчике обмываются водой (тоже освобожденной от кислорода), полярографирование проводится в третьем стаканчике на выбранном фоне. Содержание примесей оценивается методом добавок.

Таблица 1

Изучение воспроизводимости определения меди методом АПН с перенесением

Условия опытов: концентрация меди в растворе 0,05 γ; объем фона 3 мл; потенциал электролиза — 1,0 в (нас. к. э.); $\tau_{эл} = 10$ мин; чувствительность полярографа $3 \cdot 10^{-9}$ а/мм

Глубина анодного зубца меди при полярографировании без перенесения, мм	Глубина анодного зубца меди при полярографировании с перенесением, мм	% переноса
15	14	93,3
16	15	88
15	13	86

Максимальная чувствительность методики по трехсигмовому критерию при разработанных условиях составляет $4 \cdot 10^{-7}$ %.

По предлагаемой методике выполнены анализы бифосфата кальция на содержание меди. Результаты анализов и их статистическая обработка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа бифосфата кальция на содержание меди

$X \cdot 10^{+6}$ % содержание меди в CaHPO_4	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	
5,7	-0,4	0,16	Средняя арифметическая: $\frac{53}{10} = 5,3$. Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения: $\sigma = \frac{1,44}{10} = 0,144$. Наиболее возможная ошибка: $\Delta = 3\sigma = 0,144 \cdot 3 = 0,432$. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического: $\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{10}} = 0,04$. $X_{ист.} = (5,3 \pm 0,04), 10^{-6}$ %.
5,0	+0,3	0,09	
5,0	+0,3	0,09	
5,0	+0,3	0,09	
5,7	-0,4	0,16	
6,0	-0,7	0,49	
5,0	0,3	0,09	
5,0	0,3	0,09	
5,6	-0,3	0,09	
5,0	0,3	0,09	
53,0		1,44	

Определение меди в карбонате кальция

В литературе [6] описана методика определения меди в карбонате кальция с полярографированием на фоне $\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$. Эта методика имеет ряд недостатков: 1) на указанном фоне анодный зубец меди совпадает с таковым для висмута; 2) чувствительность методики достигает лишь $1 \cdot 10^{-5} \%$. Нами были проведены исследования по разработке методики, не страдающей отмеченными недостатками.

Карбонат кальция можно перевести в растворенное состояние многими минеральными кислотами. С целью выбора фона, на котором бы анодный зубец меди не сливался с анодными зубцами других элементов (Bi и Pb), имеющих потенциалы анодных зубцов, близкие к таковому для меди, нами были получены анодные зубцы в следующих электролитах: $m\text{N Ca}(\text{NO}_3)_2$, $m\text{N Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $m\text{N CaBr}_2 + 0,1 \text{ N}$ винная кислота, $m\text{N Ca}(\text{Br})_2$, $m\text{N CaBr} + 0,05 \text{ N}$ лимонная кислота. Результаты этих исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Потенциалы пиков анодных зубцов Cu, Bi, Pb в некоторых электролитах

Фон	Потенциалы пиков анодных зубцов относительно (нас. к. э.)		
	Cu	Bi	Pb
$m\text{N Ca}(\text{NO}_3)_2$	+0,05	+0,05	-0,4
$m\text{N Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	+0,03	+0,03	
$m\text{N CaCl}_2$	-0,15	-0,05	
$m\text{N CaBr}_2 + 0,05 \text{ N}$ винная кислота	-0,26	нет зубца	-0,46
$m\text{N CaBr}_2 + 0,05 \text{ N}$ лимонная кислота	-0,26	нет зубца	-0,46

Из таблицы видно, что лучшим фоном для амальгамно-полярографического определения меди в присутствии висмута и свинца является раствор $\text{Ca Br}_2 + 0,05 \text{ N}$ винной кислоты.

В соответствии с выбранным фоном карбонат кальция растворяется в чистой HBr . Избыток кислоты удаляется выпариванием раствора до суха. Изучена возможность соулетучивания следов меди при выпаривании раствора. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследований по выяснению соулетучивания меди

Температура выпаривания, °C	Увеличение глубины анодного зубца от добавки 0,2 г Cu к анализируемому образцу перед выпариванием, мм	Увеличение глубины анодного зубца от добавки 0,2 г Cu в электролизер, мм	% определения
220—230	28	27	96,4
	26	25	96,1
	23	24	95,8
250—270	26	25	96,3
	27	26	96,3
	28	25	89,3

Из таблицы видно, что при изученных температурах соулетучивания меди не наблюдается.

Нами исследовано влияние потенциала электролиза на глубину анодных зубцов меди и свинца (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при потенциале электролиза $-0,5$ в (нас. к. э.) достигается максимальная глубина анодного зубца меди, свинец же восстанавливается в незначительных количествах. Дополнительные опыты показали, что висмут при этом потенциале практически не выделяется на электроде, и, следовательно, не мешает амальгамно-полярографическому определению меди.

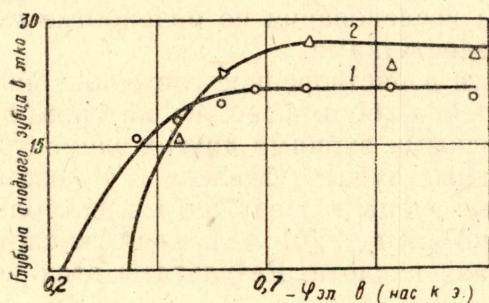


Рис. 1. Зависимость глубины анодных зубцов меди и свинца от потенциала электролиза на фоне $\text{Ca Br}_2 + 0,5 N$ винная кислота. Кривая 1—для меди; кривая 2—для свинца. Условия опытов: 1. $C=0,1$ $\gamma/\text{мл}$ Cu ; $V=2,5$ мл ; $S=4 \cdot 10^{-9}$ а/мм ; $\tau=10$ мин ; $r=0,04$ см ; $W=333$ мв'мин . 2. $C=0,1$ $\gamma/\text{мл}$ Pb ; $V=3$ мл ; $S=8 \cdot 10^{-9}$ а/мм ; $\tau=10$ мин ; $r=0,04$ см .

На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения следов меди в карбонате кальция. Навеска $0,5$ г карбоната кальция помещается в кварцевый стаканчик, сюда приливается $1,5$ мл трижды перегнанной HCl . Полученный раствор выпаривается в выпарительной камере [7] досуха, к сухому остатку бромида кальция добавляется 2 мл $0,05 M$ винной кислоты, в

течение 15 минут проводится электролиз при $-0,5$ в (нас. к. э.) и полярографирование при чувствительности полярографа $3 \cdot 10^{-9}$ а/мм .

При разработанных условиях чувствительность методики по трехсигмовому критерию составляет $6 \cdot 10^{-1}$ %.

По предлагаемой методике были проведены анализы CaCO_3 высокой чистоты на содержание меди (табл. 5).

Таблица 5

Результаты анализа CaCO_3 на содержание меди

$X \cdot 10^{-5}$, содержание меди в CaCO_3	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	
1,5	-0,07	0,0049	Средняя арифметическая: $\frac{14,3}{10} = 1,43$. Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения: $\sigma = \frac{0,201}{10} = 0,02$. Наиболее возможная ошибка: $\Delta = 3\sigma = 0,02 \cdot 3 = 0,06$. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического: $\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,02}{\sqrt{10}} = 0,006$. $X_{\text{ист}} = (1,43 \pm 0,006) \cdot 10^{-5}$ %.
1,5	-0,07	0,0049	
1,3	+0,13	0,0169	
1,2	+0,23	0,0529	
1,5	-0,07	0,0289	
1,6	-0,17	0,0289	
1,6	-0,17	0,0289	
1,5	-0,07	0,0049	
1,4	+0,03	0,0009	
1,5	-0,07	0,0049	
14,3		0,201	

Выводы

1. Разработана амальгамно-полярографическая методика определения микроконцентраций меди в бифосфате кальция. Чувствительность методики $4 \cdot 10^{-7} \%$.

2. Разработана методика определения следов меди в карбонате кальция высокой чистоты. Чувствительность методики $6 \cdot 10^{-7} \%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лаборатория, **27**, 3, (1961).
2. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Заводская лаборатория, **30**, 261, 1964.
3. Л. Г. Балецкая, М. С. Захаров, Х. А. Лельчук. ЖАХ, (в печати).
4. А. А. Каплин, М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, изд. ИРЕА, М., 92, 1963.
5. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, изд. ИРЕА, М., 37, 1963.
6. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. С. Смородинов, В. М. Пичугина. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, изд. ИРЕА, М., 72, 1963.