

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Э. А. ЗАХАРОВА, З. Г. КИЛИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В литературе есть данные о полярографическом поведении $Sb (+5)$ на солянокислых фонах [1, 2], а также исследовано поведение $Sb (+3)$ на солянокислых фонах методом АПН [3, 4], но в литературе нет данных о получении анодного зубца $Sb (+5)$ на этих фонах.

В процессе анализа $GaAs$ навеска $GaAs$ разлагается в смеси $HNO_3 + HCl$, причем Sb и As окисляются до 5-валентного состояния. Для упрощения хода анализа основные компоненты $Ga (+3)$ и $As (+5)$ не удалялись, а $Sb (+5)$ не восстанавливалась до $Sb (+3)$. В связи с этим нами исследовано амальгамно-полярографическое поведение $Sb (+5)$ на солянокислых фонах разной концентрации, а также предложена методика определения $Sb (+5)$ в $GaAs$ без отделения основы с использованием ртутной капли.

Все определения проводились на полярографе типа ОН-101, скорость изменения потенциала 333 мв/мин. В работе использовался электролизер со вставными стаканчиками. Стационарным электродом служила ртутная капля, полученная осаждением ртути, выделяющейся при электролизе из раствора азотистокислой ртути в течение 60 сек при силе тока 30 ма. Электродом сравнения служил нас. к. э., относительно которого приводятся все значения потенциалов.

Для приготовления стандартного раствора $Sb (+5)$ $0,1$ г металлической сурьмы нагревали в фторопластовой чашке с 2 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$) до растворения ее, прибавляли 10 мл HCl ($6N$), затем по каплям добавляли H_2O_2 (5 мл). Для разложения H_2O_2 в течение часа нагревали раствор при $t = 60^\circ$, добавляя $6N$ HCl , содержимое чашки переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки $6N$ HCl . Стандарт устойчив в течение нескольких месяцев.

Растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением головного эталона.

Используемые растворы $8 \cdot 10^{-6}$ М, $8 \cdot 10^{-7}$ М готовили через каждые 3—4 дня.

Для приготовления стандартных растворов использовали тридистиллат, серную кислоту марки (х.ч.) соляную кислоту ($6-9N$) очищали ионообменным методом, перекись водорода марки особой чистоты.

Результаты некоторых исследований по амальгамно-полярографическому поведению $Sb (+5)$ на солянокислых фонах разной концентрации представлены в табл. 1.

Наблюдаемое уменьшение зубца на 2 и 3 N HCl объясняется, по-видимому, склонностью Sb (+5) к гидролизу. Для работы был выбран фон 4 N HCl.

Изучено влияние потенциала электролиза на анодный зубец Sb (+5) в интервале $-0,3 \div 0,9$ в. Как видно из рис. 1, начиная с потенциала $-0,5$ в, анодный зубец Sb (+5), остается постоянным (см. рис. 1). Накопление Sb (+5) проводили при потенциале $-0,6$ в.

Градуировочный график Sb (+5) в интервале концентраций $2,5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л

Таблица 1

Амальгамно-полярографическое поведение Sb(+5) на солянокислых фонах

Условия опытов: $C_{Sb} = 4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, $\tau = 5$ мин, $i^* = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм

Концентрация HCl, N	φ_n Sb (+5), в	$I \cdot 10^8$, а	φ растворения Hg, в
1,0			
2,0	-0,16	1	-0,10
3,0	-0,18	15	-0,16
4,0	-0,25	22	-0,18
5,0	-0,26	22	-0,19
6,0	-0,27	21	-0,19

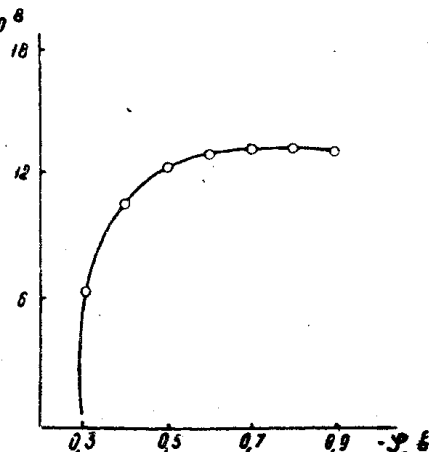


Рис. 1. Влияние потенциала электролиза на глубину анодного зубца Sb (+5) на фоне 4 N HCl. Условия опыта: $C_{Sb} (+5) = 4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л; $\tau = 5$ мин, $i^* = 2 \cdot 10^{-9}$ а/мм, $V = 5$ мл.

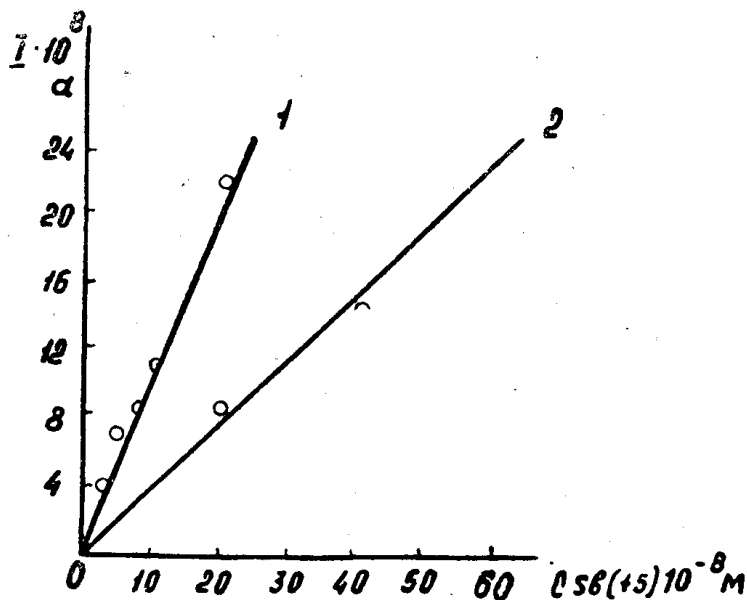


Рис. 2. Градуировочный график Sb (+5) на фоне 4 N HCl (кривая 1) и в присутствии As (+5) и Ga (+3), (кривая 2). Условия опытов: $i^* = 2 \cdot 10^{-9}$ а/мм; $\tau = 10$ мин; $V = 5$ мл; $r = 0,04$ см.

$-2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л на фоне чистой 4 N HCl и в присутствии As (+5) и Ga (+3) в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л — $8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л представлен на рис. 2.

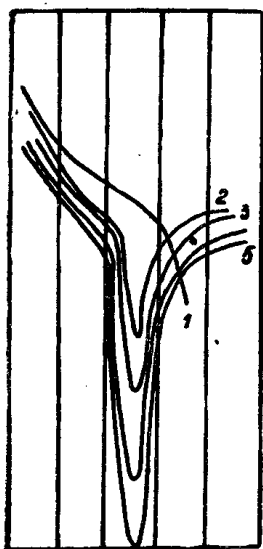
Анодные зубцы Sb (+5) на фоне As (+5) и Ga (+3) + 4 N HCl представлены на рис. 3.

Определению Sb (+5) на ртутной капле в условиях анализа не мешает 3-кратный избыток Cu, если снимать зубцы Cu и Sb (+5) с остановкой потенциала после получения анодных пиков. Потенциалы анодных пиков на фоне 4 N HCl для Sb (+5), Cu равны соответственно — 0,25 в — 0,35 в.

На основании проведенных исследований разработана следующая методика определения микроконцентраций Sb (+5) в GaAs.

Навеску измельченного GaAs 0,2 г растворяют в кварцевом стаканчике в 1 мл HNO₃ в присутствии 0,5 мл 9 N HCl при $t = 70^{\circ} - 80^{\circ}$ в течение 30 минут и выпаривают досуха в течение 3 часов. Затем добавляют 3 мл 4 N HCl.

Стаканчик вставляют в электролизер, пропускают через исследуемый раствор, очищенный от кислорода щелочным раствором пирогаллола водород, и проводят электролитическое накопление в течение



-0,5 -0,4 -0,3 -0,2 -0,1 0 0,8

Рис. 3. Анодные зубцы Sb (+5) на фоне As (+5) + Ga (+3) + 4 N HCl, кривая 1 — фон, 2— $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, 3— $4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, 4— $6 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, 5— $8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л. Условия опыта: $\tau = 5$ мин; $V = 5$ мл; $\varphi_{эл} = -0,6$ в; $i^* = 2 \cdot 10^{-9}$ а/мм. При получении зубцов делалась остановка изменения потенциала.

10 минут при перемешивании раствора магнитной мешалкой и потенциале — 0,6 в.

В исследуемых образцах GaAs Sb (+5) не была обнаружена, поэтому Sb (+5) вводилась в отдельные навески GaAs перед разложением и затем анализировалась, как описано выше. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Максимальная чувствительность методики $4 \cdot 10^{-6} \%$ при навеске GaAs 0,2 г, объем раствора 3 мл и времени электролиза 10 минут.

Выводы

1. Исследовано амальгамно-полярографическое поведение сурьмы (+5) на солянокислых фонах разной концентрации.
2. Разработана методика определения Sb (+5) в GaAs с чувствительностью $4 \cdot 10^{-6} \%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Kolthoff, R. Probst. Anal. Chem., 21, 753, 1949.
2. J. Lingane. J. Am. Chem. Soc., 69, 530, 1947.
3. Л. Ф. Заичко, В. Ф. Янкаускас, М. С. Захаров. Завод. лабор., 265, 1965.
4. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Сб. методы анализа химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. 5—6, стр. 79, 1963.

Таблица 2

Определение Sb (+5) в GaAs без удаления основы на фоне 4 N HCl

Введено Sb (+5), г-ион/л	Найдено Sb (+5) г-ион/л	Относительная ошибка, %
$5,0 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	+30
$5,0 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	+25
$5,0 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	+25