

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ППН

А. А. КАПЛИН, Н. А. ВЕЙЦ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Ф. ТРУШИНА

В работе [1] показана принципиальная возможность определения мышьяка методом пленочной полярографии с накоплением (ППН). В работе [2] разработана методика определения мышьяка данным методом на платиновом электроде в соляной кислоте.

Целью настоящей работы является исследование возможности определения микроколичеств мышьяка в различных объектах методом ППН. Ввиду значительного повышения чувствительности и удовлетворительной воспроизводимости (95%) анодных пиков мышьяка в присутствии ионов золота как на платиновом [1], так и на графитовом электродах, для аналитических целей использовался золотой электрод. В качестве электрода сравнения применялся нас. к. э. Фоном служила 1М соляная и 1М винная кислоты.

Зависимость величины анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза проходит через максимум при $\varphi = -0,5$ в. Зависимость тока электроокисления мышьяка от концентрации ионов As (3+) в растворе линейна до концентрации $3,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, что позволяет в этих условиях определять содержание мышьяка методом добавок. Абсолютная чувствительность определения мышьяка на золотом электроде при времени электролиза 1 мин $6 \cdot 10^{-7}$ г.

Ввиду мешающего влияния кадмия на анодный пик мышьяка (пик мышьяка исчезает при концентрации Cd $1,8 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л в растворе) определение мышьяка в кадмии проводится с отделением основы. С целью уменьшения холостой пробы для отделения основы применен метод дистилляции кадмия в вакууме [3]. Согласно данным [4], мышьяк, взаимодействуя с кадмием с образованием нелетучих и. м. с., концентрируется в остатке. Минимальные остаточные количества кадмия, содержащие мышьяк, после отгонки основной массы (из навески 10 г) равны $4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ г. Такие количества кадмия мешают определению мышьяка методом ППН. Для количественного отделения мышьяка от оставшегося после вакуумной дистилляции кадмия и большинства сконцентрированных примесей тяжелых металлов предлагается дистилляция мышьяка в виде его легколетучего трихлорида из соляно-сернокислых растворов с последующим улавливанием паров AsCl₃ раствором фона.

Отгонке мышьяка в виде AsCl₃ мешают ионы NO₃⁻ [15]. Нагревание азотнокислого раствора пробы с насыщенным раствором оксалата аммония [6] не дает положительных результатов, так как оксалат-ион значительно снижает чувствительность определения мышьяка. Поэтому

Таблица 1
Результаты дистилляции мышьяка в виде As^{3+} из соляно-сернических растворов

Введено в испаритель, z	n	Найдено в приемнике, z	$\tau\alpha=0,95$	Sx	$\pm E$	S
$1,2 \cdot 10^{-6}$	4	$1,134 \cdot 10^{-6}$	3,2	$1,014 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	0,29

Таблица 2

Результаты анализа кадмия на содержание мышьяка

n	Найдено $As, \%$ средн.	Sx	$\tau\alpha=0,95$	Sx	$\pm E$	S
4	$4 \cdot 10^{-6}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	3,2	$0,405 \cdot 10^{-6}$	$1,295 \cdot 10^{-6}$	0,32

растворение остатка после вакуумной дистилляции проводилось либо в конц. H_2SO_4 при $200\text{--}220^\circ\text{C}$, либо в азотной кислоте (1:1) с последующим удалением окислов азота упариванием с конц. H_2SO_4 до паров SO_3 . В качестве восстановителя мышьяка в полярографически активную форму $\text{As} (3+)$ применяется серноокислый гидразин в среде конц. H_2SO_4 для количественного восстановления. Результаты отгонки AsCl_3 из соляно-серноокислых растворов синтетических проб, содержащих 0,1 г кадмия, представлены в табл. 1. На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения мышьяка в кадмии высокой чистоты.

10 г кадмия отгоняется в вакууме при $10^{-1} - 10^{-2}$ мм рт. ст. и $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Остаток кадмия растворяется в 0,5 мл HNO_3 (1:1). Ионы NO_3^- — удаляются нагреванием азотнокислого раствора с 0,5 мл H_2SO_4 (1:1) до паров SO_3 . Упаренный раствор нагревается 10—15 минут с несколькими кристаллами гидразина, по охлаждению добавляется 0,5 мл H_2O , затем 0,5 мл, 7—8 М $\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$ отгоняется при 140°C при пропускании инертного газа в приемник с раствором фона, охлаждаемый проточной водой. По окончании отгонки раствор полярографируется. Результаты анализа кадмия приведены в табл. 2.

Методика определения мышьяка в азотной кислоте и воде основана на предварительном концентрировании примесей выпариванием пробы с последующими операциями аналогичными определению мышьяка в кадмии, но без разделения мышьяка и сопутствующих примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин. ЖАХ, 25, 1616, 1970.
2. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин, Н. А. Вейц. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», ИРЕА, М., вып. 20, 1971.
3. Е. И. Котов. Каз. горно-метал. ин-т, «Геология, горное дело, металлургия», 1965.
4. К. Аперман. Inst. Nuch. Res. 14, 1, 1961.
5. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М., 1969.
6. К. Вамбач, Ind. Eng. chem. Anal. Ed. 14, 265, 1942.