

1,5 мл 0,5 М  $(NH_4)_2 SO_4$  и 0,5 мл 0,01 М тр.Б. Условия полярографирования следующие: объем фона 2 мл; время электролиза 5 мин; потенциал электролиза (-1,4) в (нас.к.э.).

Потенциал анодного пика электрорастворения осадка с поверхности графитового электрода равен (-0,14) в (нас.к.э.). Анодные пики молибдена линейно возрастают с увеличением концентрации молибдена (VI) в интервале ( $2 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-5}$ ) г/мл и могут быть использованы для количественного определения молибдена в растворе. Зависимость максимального тока электроокисления от времени предэлектролиза также линейна.

Изучена зависимость высоты анодного пика Мо (VI) от pH раствора. Максимального значения ток пика достигает при pH (4 + 5). Зависимость максимума анодного тока от потенциала предэлектролиза проходит через максимум при потенциале (-1,3 + -1,4) в (нас.к.э.).

С использованием фона ( $(NH_4)_2 SO_4 +$  тр.Б) нами впервые получены анодные пики Мо на ртутном пленочном электроде. Характер зависимостей анодного тока молибдена от ряда факторов на ртутном и графитовом электродах аналогичен.

Однозначный ответ о природе осадка, образующегося на электроде, сделать пока затруднительно. Однако, как полученные нами, так и литературные данные по электрорастворению молибдена позволяют сделать предварительный вывод о концентрировании молибдена на электроде в виде окисла, и возможно, смеси окислов.

#### Литература.

1. Lagrange P., Schwing I. P., C. r. Acad. Sci. 263, 848, (1966).
2. Lagrange P., Schwing I. P. Bull. Soc. chem. France, 536 (1968).
3. Lagrange P., Schwing I. P. *Analyt. Chem.*, 43, 1944 (1970), там же, 37, 1939, 1972.
4. Пнев В.В., Попов Г.Н. и Нагарев В.Г. ЖАХ, XXVIII, 2050, 1973.

#### ВАКУУМНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.И.Кулешов, Б.С.Шифрис

В настоящее время удаление кислорода из полярографируемых

растворов производится при помощи продувки азота, аргона или водорода через раствор.

Технический азот снижает концентрацию кислорода в растворе в  $10 + 20$  раз, аргон и водород в  $50 + 100$  раз.

Дальнейшее повышение чувствительности анализа метода амальгамной и пленочной полярографии невозможно без более глубокой очистки раствора от кислорода. Расчеты показывают, что содержание кислорода можно снизить в  $10^3$  раза при применении сравнительно неглубокого вакуума ( $1 + 0,5$ ) мм.рт.ст. Создание такого разрежения — задача несложная, более простая, чем снабжение лаборатории аргоном, азотом и их дополнительная очистка. Поэтому нами было изготовлено и испытано несколько типов вакуумных ячеек, в которых раствор перемещивался магнитной мешалкой, а воздух откачивался насосом Камовского. Остаточное давление контролировалось ртутным, либо стрелочным манометром. Воздух из ячейки откачивался при включенной магнитной мешалке до давления ( $1 + 2$ ) мм рт.ст. за время ( $1 + 2$ ) мин.; после этого проводилась стадия накопления и регистрации анодных пиков по обычной методике.

Для качественной оценки вакуумного удаления кислорода параллельно проводились опыты с очисткой раствора от кислорода газообразным азотом и аргоном по обычной методике. Так как присутствие кислорода снижает величину анодного пика и увеличивает величину остаточного тока, то оценка эффекта очистки проводилась по этим величинам. В опытах нами были использованы стандартные растворы цинка, кадмия и свинца в концентрациях  $1 \cdot 10^{-8} + 3 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Как и следовало ожидать, анодные пики при вакуумном удалении кислорода на 20–30% были больше, чем в параллельном опыте с азотом и очисткой раствора аргоном, а остаточный ток на 20–30% ниже. Поэтому мы и рекомендуем использовать вакуумное удаление кислорода при полярографическом анализе. Вакуумную ячейку при этом можно изготовить из склянки Дрекселя. Склянка разрезается на две части, верхняя часть шлифуется к кусочку обычного оконного стекла, которое потом служит дном ячейки. Электроды вводятся через центральную трубку и боковой отвод. Исследуемый раствор помещается во вставной стаканчик с магнитной мешалкой. Между дном ячейки и

верхней частью наносится вакуумная смазка. Таким образом, сравнительно простое методическое усовершенствование, снижающее величину помехи, может служить достаточно эффективным способом повышения чувствительности метода полярографии с накоплением.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Л.Ф.Зайчко, А.А.Каплин, Г.С.Шаманская

Пленочная полярография с накоплением (ППН) расширяет возможности электрохимического определения примесей за счет элементов, не образующих амальгам, не восстанавливающихся до металлического состояния и более благородных, чем ртуть. К числу элементов, применение к которым методов электрохимического концентрирования в виде металла нулевой валентности имеет ряд принципиальных ограничений, относится и вольфрам [1]. Это связано с тем, что практически во всех растворах, по литературным данным, вольфрам на ртутных электродах восстанавливается до промежуточных валентностей. Некоторые возможности концентрирования вольфрама в виде  $W^0$  представляют условия совместного осаждения с другими элементами. Данные по полярографическому поведению  $W^{+6}$  на твердых электродах практически отсутствуют.

Нами изучена возможность применения метода ППН к определению микроконцентраций  $W^{+6}$  после его предварительного концентрирования на твердом электроде. Эксперимент выполнен на полярографе ОН-102, скорость изменения потенциала 500 мВ/мин. В работе использован электролизер со вставными стаканчиками, индикаторный электрод - графитовый электрод, электрод сравнения - нас.к.э.

Стандартные растворы вольфрама готовили из х.ч. препарата  $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ . Перемешивание раствора и удаление кислорода проводили азотом.

В работе впервые методом ППН получены анодные пики вольфрама на фоне  $0,1n NH_4Cl$  (рН = 7). Пики удовлетворительно воспроизводятся (относительная ошибка определения  $\pm(10+15)\%$ , имеют удобную для