

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

А. А. КАПЛИН, Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Стремительный рост ряда новых отраслей современной техники, использующих материалы со следовым содержанием примесей, ведет к тому, что с каждым годом повышаются требования как к методам очистки таких материалов, так и к методам их анализа.

Несмотря на то, что методы контроля, как правило, отстают в своем развитии от достижений науки и техники в области глубокой очистки веществ, к настоящему времени проблему определения  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ % примесей можно считать практически решенной благодаря успехам в развитии ряда методов: радиоактивационного, масс- и химико-спектрального, амальгамно-полярографического, люминесцентного и др.

Такое обилие методов анализа следов свидетельствует о том, что нет универсального метода, который бы с необходимой чувствительностью, надежностью, из сравнительно малых навесок экспрессно при использовании простой и надежной аппаратуры позволил бы одновременно определять одновременно значительное количество примесей. И в отношении дальнейшего повышения чувствительности определения следов различные методы анализа находятся в неравноценном положении. Одним из наиболее перспективных методов для решения основной задачи аналитической химии—определение  $10^{-7}$ — $10^{-9}$ % и менее примесей в материалах высокой чистоты—являются метод амальгамной полярографии с накоплением.

В первых публикациях по методу АПН (1957—1960 гг.) сообщалось о получении анодных зубцов некоторых элементов в концентрации  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  моль/л. Исследования по повышению чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением развивались некоторое время по двум направлениям. Одним из них явилась попытка сочетания некоторых перспективных вариантов полярографического метода, в частности, осциллографического и квадратно-волнового (последний, по данным Баркера [1], без накопления позволяет определять до  $10^{-7}$  моль/л) с принципом накопления. Однако, как показали тщательно и всесторонне поставленные опыты Каплана [2], значительного повышения чувствительности определения при использовании квадратно-волновой полярографии с накоплением достигнуть не удается ввиду нелинейной зависимости глубины анодного зубца от времени накопления (в отсутствие заметного истощения раствора) и значительных помех при регистрации анодных зубцов на максимальных чувствительностях регистрирующего устройства полярографа. Чувствительность определения

$10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль/л достигнута при использовании осциллополярграфии как при регистрации кривых ток-потенциал [3], так и кривых

$$\left(\frac{dE}{dt} - E\right) [4].$$

Более существенного повышения чувствительности пока не достигнуто как при использовании осциллографической, так и радиочастотной и других вариантов полярграфии в основном из-за возрастания емкостного тока при больших скоростях изменения налагаемого на ячейку напряжения. Тем не менее, дальнейшие исследования в этом направлении (например, с использованием вектор-полярографа ЦЛА) представляют существенный интерес.

Другое направление исследований по повышению чувствительности метода амальгамной полярграфии с накоплением связано с развитием варианта метода, в котором для регистрации анодных зубцов применяется линейно меняющееся (обычно со скоростью  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  в/сек) напряжение.

Полученное в первых работах повышение чувствительности метода АПН по сравнению с классической полярграфией с капающим ртутным электродом обусловлено концентрированием металла в ртутной капле и, следовательно, возрастанием отношения сигнал-помеха. Дальнейшее повышение чувствительности метода связывалось с изучением факторов, влияющих на глубину анодного пика при постоянной концентрации ионов металла в растворе. Наиболее часто изучалась зависимость глубины анодного пика от времени электролиза.

Линейный характер такой зависимости (в отсутствие заметного истощения раствора), как было показано позднее [7], позволил ряду авторов несколько повысить чувствительность определения путем 2—3-часового предварительного электролиза, что едва ли является удобным с практической точки зрения. Некоторого повышения чувствительности удалось достигнуть при проведении анализа при более высоких потенциалах накопления, уменьшением объема рабочего раствора от 50—20 мл до 2—5 мл, путем увеличения числа оборотов магнитной мешалки (до 600—800 об/мин) в сочетании с интенсивным перемешиванием раствора струей газа.

Основой интенсификации работ по повышению чувствительности метода послужили определенные успехи, достигнутые в последние годы в развитии теории метода. Вывод Виноградовой и Васильевой [5], а также Шайна и Льюинсона [6] о равномерном распределении металла в ртутной капле перед регистрацией анодной полярограммы, позволил вычислить среднюю концентрацию металла в амальгаме и глубину анодного пика ( $I$ ); предполагается, что последняя пропорциональна концентрации металла в амальгаме. На основе работ [5, 6] Стромбергом выведены выражения для зависимости глубины анодного зубца от ряда факторов [7]<sup>1)</sup>:

$$I_a = a \cdot \gamma, \quad (1)$$

где

$$a = 3K_2 \cdot C_1^0 \cdot V \cdot \frac{1}{r}, \quad (2)$$

$$\gamma = 1 - e^{-b}, \quad (3)$$

$$b = \frac{4\pi}{zF} \cdot K_1 \cdot r^2 \cdot \frac{\tau}{V}, \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Позднее аналогичное выражение другим путем было выведено в работе Е. Н. Виноградовой и Л. Н. Васильевой [8].

$C_1^0$  — концентрация ионов в растворе, *г-ион/л*;  
 $V$  — объем раствора, *мл*;  
 $r$  — радиус капли, *см*;  
 $\tau$  — время электролиза, *сек*;  
 $K_2$  — константа анодного пика, *а·см<sup>2</sup>·г-атом<sup>-1</sup>*;  
 $K_1$  — константа электролиза<sup>1)</sup>, *а·см·г-ион<sup>-1</sup>*;  
 $\gamma$  — степень истощения раствора.

Из выражения (1) следует, что максимальной глубины пика можно достигнуть лишь при определенных соотношениях  $V$ ,  $\tau$  и  $S$ , определяемых безразмерным параметром  $b$ . Рассмотрим два крайних случая. При значениях параметра  $b < 0,1$  (истощение раствора практически отсутствует, на капле выделяется менее 5% находящихся в растворе ионов)

$$I_a \cong a \cdot b = \frac{12\pi}{zF} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C_1^0 \cdot \tau \cdot r. \quad (6)$$

Анодный ток пика пропорционален константам  $K_1$ ,  $K_2$ , времени электролиза и радиусу ртутной капли (при малых  $\tau$  и  $r$ ) и не зависит от объема раствора. Если же  $b > 3$  (практически полное)  $> 95\%$  (истощение раствора), то

$$I_a = a = 3K_2 \cdot C_1^0 \cdot V \cdot \frac{1}{2}. \quad (7)$$

Анодный ток пика прямо пропорционален объему раствора (при малых  $V$ ), константе анодного тока, обратно пропорционален радиусу ртутной капли (при больших  $r$ ) и не зависит от времени электролиза (при больших  $\tau$ ).

При промежуточных значениях параметра  $b$  ( $0,1 < b < 3$ ) зависимость глубины анодного пика от указанных факторов описывается выражением (1). При этом величина  $I_a$  (а следовательно, и чувствительность определения) обусловлена не абсолютной величиной каждого из факторов, а величиной  $b$  (см. формулу (4)), зависящей от численного значения  $V$ ,  $\tau$ ,  $r$  и  $K_1$ , характеризующей интенсивность перемешивания раствора и в общем случае зависящей от потенциала электролиза [9]. Так, (из выражения (3)) каждому значению радиуса электрода (при  $K_1 = \text{const}$ ) соответствует определенное отношение  $\frac{\tau}{V}$ ,

при котором достигается необходимая степень истощения раствора.

При постоянных  $r$  и  $K_1$  необходимо повышать время электролиза и уменьшать объем раствора до тех пор, пока величина параметра  $b$  не будет больше трех (или  $b = 1,26$ ), что соответствует степени истощения раствора  $\gamma = 0,71$ .

Экспериментальная проверка выведенных соотношений, в частности, изучение зависимости  $I_a$  от  $V$ ,  $r$ ,  $\tau$ ,  $\varphi_n$  показали удовлетворительное совпадение теории с опытом. Приведенные выше соотношения явились основой дальнейших теоретических исследований по повышению чувствительности метода АПН.

<sup>1)</sup>  $K_1$  определяется из выражения

$$K_1 = \frac{g}{\tau C_1^0 S}, \quad (5)$$

где  $g$  — площадь под анодным пиком, *кулон*;  $S$  — поверхность электрода;

$$g = q \cdot i \cdot t; \quad (5a)$$

$q$  — площадь под пиком, *см<sup>2</sup>*;  $i$  — чувствительность полярографа, *а/см*;  $t$  — время прохода 1 *см* шкалы регистрирующим устройством, *сек/см*.

Из выражения (1) в несколько преобразованном виде

$$I_a = K_2 \cdot Q^{(1)} \cdot \frac{S}{V} \cdot \gamma \quad (8)$$

следует, что глубина анодного пика пропорциональна отношению поверхности электрода ( $S$ ) к его объему ( $V$ ), и, следовательно, увеличивая отношение  $\frac{S}{V}$ , можно повысить чувствительность определения [28]. Наиболее пригодным для этой цели является электрод в виде тонкой (2—10 микрона) пленки ртути, осажденной на серебряной подложке, обычно проволочке толщиной 0,8—1 мм и длиной 10—15 мм [28, 29]. Существенным преимуществом пленочного амальгамированного электрода является также возможность получения на нем более узких пиков за счет уменьшения времени выхода металла из электрода. Теоретически показана возможность определения на пленочном электроде примесей в концентрации  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  моль/л. Возможность повышения чувствительности с использованием пленочного электрода, однако, несколько снижается из-за уменьшения величины константы  $K_2$  (по сравнению с ртутной каплей) и возрастания остаточного тока на электроде с большой поверхностью при регистрации пиков на максимальных чувствительностях полярографа [12].

А. Г. Стромбергом выведено теоретическое выражение для минимально-определяемого ( $a_*$ %) методом АПН содержания примесей в материалах высокой чистоты [13]

$$a_* = \frac{100 A}{zF} \cdot \frac{\nu \cdot \delta}{\omega} \cdot \frac{hm}{g} \cdot \frac{i_*}{\gamma_*}, \quad (9)$$

$$C_{i_*}^0 = \frac{10g}{AV} \cdot a_*, \quad (10)$$

где  $A$  — атомный вес;  $\delta$  — ширина анодного полузубца, *вольт*;  $\nu$  — множитель, зависящий от формы ртутного электрода ( $\nu = 1,2 \div 1,4$ );  $\omega$  — скорость изменения потенциала, *вольт в сек*;  $h_m$  — минимальная глубина анодного пика, которую можно измерить с заданной точностью, *мм*,  $g$  — навеска материала, *г*.

Таким образом, чувствительность определения увеличивается с повышением степени истощения ( $\gamma$ ), с сужением ширины анодных пиков ( $\delta$ ), с возрастанием скорости изменения потенциала ( $\omega$ )<sup>2</sup> и с увеличением навески материала ( $g$ ). При этом величина  $a_*$  в явном виде не зависит от  $V$ ,  $S$ ,  $K_1$  и плотности остаточного тока ( $j$ , *а/см<sup>2</sup>*). Но оптимальное значение степени истощения  $\gamma$  связано с указанными параметрами выражениями (3, 4). Оптимальное значение поверхности электрода определяется из условия, что минимальная глубина анодного пика ( $I_m$ ,  $a$ ) должна быть связана с плотностью остаточного тока  $j = p \cdot C_y \cdot \omega$  (*а/см<sup>2</sup>*) соотношениями

$$I_m = h_m \cdot i_* = m \cdot S_* \cdot p \cdot C_y \cdot \omega = m \cdot S \cdot j_{\text{ост}}, \quad (11)$$

где  $m$  — множитель, величина которого определяется требованием измерения глубины анодного зубца с заданной точностью (например,  $\pm 10\%$  отн.); величина  $m$  может быть рассчитана из теории ошибок или определена на опыте;  $p$  — множитель, показывающий во сколько раз плотность остаточного тока больше плотности емкостного то-

<sup>1</sup>)  $Q$  — количество металла, выделившегося на пленке, *г-атом*. Значок (\*) означает оптимальное значение величины.

<sup>2</sup>) Одновременно увеличивается помета—емкостной ток.

ка ( $C_y \cdot t$ );  $C_y = 20 \text{ мкф/см}^2$  — средняя емкость двойного электрического слоя. Тогда

$$S_* = \frac{h_m}{m \cdot p \cdot C_y \cdot \omega} \cdot i_*, \quad (12)$$

Оптимальный объем раствора, из которого на оптимальной поверхности электрода за оптимальное время электролиза достигается оптимальная степень истощения (например,  $b_* = 1$ ;  $\gamma_* = 0,63$ ) определяется из выражения (4):

$$V_* = \frac{K_1^* \cdot S_* \cdot \tau_*}{b_* \cdot z \cdot F}. \quad (12)$$

Если принять  $V_* = \text{const}$ , то  $K_1^* = \frac{b_* \cdot z \cdot F}{S_* \cdot \tau_*}$ . (14)

Оптимальная минимально-определяемая концентрация металла в амальгаме после электролиза, которой соответствует минимальный для данной чувствительности полярографа анодный пик (высота  $h$ ), определяется соотношением (для ртутной капли)

$$C_2^* = \frac{10^3}{K_2} \cdot m \cdot j. \quad (15)$$

Таким образом, для висячего ртутного капельного электрода, характеризуемого константой  $K_2$ , и для данного фона, характеризуемого коэффициентом  $m$  и остаточным током ( $j$ ), условием определения минимальной концентрации в растворе является достижение определенной минимальной концентрации атомов металла в амальгаме путем выбора оптимальных условий [14]. Выбор оптимальных условий с использованием пленочного электрода сводится к достижению в пленке минимального количества металла, необходимого для регистрации анодного пика на выбранной чувствительности полярографа, при этом (согласно выражению 8)

$$I_{\min} = K_2 \cdot Q_{\min} \cdot \gamma_*^* \quad (16)$$

и при  $\gamma_*^* = 1$

$$I_{\min} = K_2 \cdot Q_{\min}^*.$$

Оптимальное  $Q_{\min}$  определится выражением

$$Q_{\min}^* = \frac{1}{K_2} \cdot m \cdot j. \quad (17)$$

Оптимальные поверхность пленочного электрода, объем раствора, степень истощения определяются также из выражений (12, 13). Сделаем численную оценку  $a_*$ ,  $C_{1*}^0$ ,  $S_*$ ,  $K_1^*$  для висячего ртутного капельного электрода при разных чувствительностях полярографа и при следующих пригодных для практики численных значениях величин:  $g = 1 \text{ г}$ ;  $\delta = 0,04 \text{ в}$ ;  $\omega = 400 \text{ мв/мин} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$ ;  $\nu = 1,2$ ;  $A = 100$ ;  $z = 2$ ;  $h_m = 10 \text{ мм}$ ;  $m = 1$ ;  $\tau = 30 \text{ мин} = 1800 \text{ сек}$ . Примем, что плотность остаточного тока равна плотности емкостного тока. Тогда  $j = C_y \cdot \omega = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$ . Рассмотрим два варианта. В первом примем объем раствора постоянным ( $V = 1 \text{ мл}$ ) и для получения необходимой степени истощения для достижения чувствительности  $a_*$  на поверхности  $S_*$  будем изменять величину константы  $K_1^*$  (см. выражения 9, 10, 12, 14). В другом варианте примем постоянным значение константы  $K_1^*$  (например,  $K_1^* = 10^4 \text{ а} \cdot \text{см} \cdot \text{г} \cdot \text{ион}^{-1}$ ) и необходимой степени истощения с выбранным электродом будем добиваться умень-

шением объема рабочего раствора, в который переводится анализируемая проба (см. выражения 9, 10, 12, 13). Результаты приведены в табл. 1.

Из таблицы и формулы (15) следует, что если увеличить  $K_1$  на порядок ( $K_1 = 1,6 \cdot 10^4$ ) и уменьшить влияние остаточного тока в 10 раз, то минимально-определяемое содержание примесей можно уменьшить на два порядка, т. е. определять около  $10^{-10}\%$  примеси при  $S = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ,  $i = 10^{-11} \text{ а/мм}$  при неизменных других условиях, указанных в числовом примере.

Таблица 1

$V = 1 \text{ мл}$					
$i_*$ , а/мм	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-14}$
$a_*$ , вес. %	$6 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-14}$
$c_*$ , моль/л	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-15}$
$S_*$ , см <sup>2</sup>	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$
$K_1$ , а·см/г-ион	$1,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^8$
$K_1^* = 1,6 \cdot 10^3 \text{ а·см/г-ион}^{-1}$					
$V$ , мл	1	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$K_1^* = 1,6 \cdot 10^5 \text{ а·см/г-ион}^{-1}$					
$V$ , мл	100	10	1	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$

При изменении условий по сравнению с указанными в числовом примере чувствительность метода может заметно ухудшаться. Так, например, в обычных условиях анализа:  $K_1 = 0,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $S = 0,01 \text{ см}^2$ ;  $g = 0,2 \text{ г}$ ;  $\delta = 0,12 \text{ в}$ ;  $V = 2 \text{ мл}$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$ ;  $j = 10 \text{ С}_y$ ;  $\omega = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ . Другие условия ( $A$ ,  $z$ ,  $\omega$ ,  $v$ ,  $h_m$ ,  $t$ ) примем такими же, как в числовом примере. Расчет показывает, что минимально-определимое содержание примесей в этих условиях  $4 \cdot 10^{-6}\%$ , т. е. почти на три порядка ниже оптимальных значений ( $0,6 \cdot 10^{-8}\%$ ).

Приведенные расчеты показывают, что принципиально методом АПН можно определять  $10^{-13}\%$  вес и менее примесей, и предел чувствительности метода ограничивается достижимыми значениями чувствительности прибора, константы электролиза  $K_1$ , трудностями при работе с микрообъемами, помехами при использовании высоких чувствительностей полярографа. Чувствительность прибора  $10^{-12} - 10^{-14} \text{ а/мм}$ , видимо, достижима при современном развитии радиотехники. Необходимо отметить также, что использование более высоких чувствительностей полярографа ведет к возрастанию различного рода помех (аппаратурных, емкостного тока, растворенного кислорода, примесей, восстанавливающихся на электроде, но не дающих амальгаму и т. д.) и поэтому связано со значительными практическими трудностями. Большое значение для повышения чувствительности метода АПН, как следует из приведенных расчетов и соотношений, имеет увеличение константы  $K_1$ . Рассмотрим некоторые варианты увеличения  $K_1$ .

\*) Наибольшей чувствительностью из применяющихся в настоящее время полярографов обладает LP-60 ( $i_m = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ а/мм}$ ).

При максимальном перемешивании раствора (0,5—6 мл) магнитной мешалкой (600-2000 об/мин) или с помощью струи азота (2 л/мин) численное значение константы  $K_1$  ( $\text{а}\cdot\text{см}\cdot\text{г}\cdot\text{ион}^{-1}$ ) соответственно равно  $(0,2 - 1,8) \cdot 10^3 \text{ з}$  [15]. Несколько выше величина  $K_1$  при одновременном перемешивании раствора электродом, вибрирующим со звуковой частотой (50 герц), и газообразным азотом  $(1 \div 1,5) \cdot 10^3 \text{ з}$  [16]. При совместном применении всех трех воздействий удается достигнуть значения константы электролиза  $(60-80) \cdot 10^3 \text{ з}$ .

Значительное увеличение константы электролиза  $K_1$   $[(15 \div 20) \cdot 10^3 \text{ з}]$  получено при использовании циркуляционной ячейки за счет большой (до 1 м/сек) линейной скорости движения анализируемого раствора в узком промежутке между электродом и стенками капилляра [17].

Циркуляционная ячейка, отличаясь простотой в эксплуатации, позволяет за 10—15 минут добиться практически полного истощения в 2—3 мл анализируемого раствора.

Некоторого повышения константы  $K_1$   $[(4 \div 5) \cdot 10^3 \text{ з}]$  можно достигнуть также при использовании вращающихся с большой линейной скоростью электродов, в особенности электрода с торцом, направленным перпендикулярно обтекающему потоку раствора [23]. Помимо повышения константы  $K_1$  за счет увеличения интенсивности доставки вещества к электроду предложены приемы, позволяющие повысить степень истощения раствора в процессе накопления, а регистрацию анодных пиков проводить на первоначальной поверхности электрода с целью уменьшения величины остаточного тока. Эффект увеличения доставки вещества к электроду характеризуется эффективной константой электролиза.

$$K_{\text{эф}} = K_1 \cdot \frac{S_1}{S}, \quad (15)$$

где  $K_1$  — действительная константа электролиза.

Перспективным в этом направлении является предложенный Назаровым эффект амальгамы аммония (ЭАА) [20], заключающийся в проведении накопления при значительных отрицательных потенциалах в аммиачных растворах; за счет образования амальгамы аммония размер ртутной капли увеличивается, а следовательно, увеличивается эффективная константа электролиза. При снижении потенциала происходит интенсивное выделение газообразных продуктов из амальгамы, и перед регистрацией анодного зубца капля принимает первоначальный размер. На основании теоретических расчетов [19—21], подтвержденных экспериментальными данными [19—22], показана возможность примерно на порядок повысить  $K_{\text{эф}}$ .

Значительно большее повышение  $K_{\text{эф}}$  дает сочетание эффекта амальгамы аммония и проведения электролиза при температуре кипения раствора [22]. С повышением температуры до температуры кипения увеличиваются коэффициенты диффузии ионов в растворе и атомов в амальгаме. Кроме того, в кипящем растворе интенсивно перемешивается предэлектродный слой. Величина константы  $K_1$ , по данным Карбаинова,  $(25 \div 30) \times 10^3 \text{ з}$ .

Проведение электролиза при температуре кипения раствора (с обратным холодильником) позволяет получить значение константы электролиза до  $(6 \div 8) \cdot 10^3 \text{ з}$ . При совместном использовании эффекта амальгамы аммония и кипения раствора достигнуто значение эффективной константы электролиза до  $(25 \div 30) \cdot 10^3 \text{ з}$  [22].

Эффективная константа электролиза порядка  $(20 \div 30) \cdot 10^3 \text{ з}$  получается при использовании приема ступенчатого накопления [23]. Электролиз ведется в сравнительно большом объеме раствора на элект-

роде со сравнительно большой поверхностью. Затем электрод переносится в значительно меньший объем раствора, проводится анодное растворение металла из электрода; затем повторное накопление, и регистрация пика проводятся на электроде с небольшой поверхностью, оптимальной для данных условий.

Таким образом, за сравнительно короткий срок использованием ряда приемов удалось повысить константу электролиза на несколько порядков.

Как отмечено выше, повышения чувствительности метода АПН можно достигнуть уменьшением объема анализируемого раствора (при постоянной навеске) в сочетании с выбором оптимальных условий полярографирования. Исследования в этом направлении предполагают использование техники ультрамикрoанализа и разработку необходимой аппаратуры. Для объемов 0,03 — 0,3 мл уже разработана конструкция микроячейки с сравнительно интенсивной доставкой вещества в электроду  $K_1 = (3-4) \cdot 10^3 \text{ з}$  [27].

Достигнутая чувствительность в микроячейке  $-5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$  по висмуту [23].

Необходимо отметить, что увеличение константы  $K_1$  не устраняет полностью необходимости работы с микрообъемами в методе АПН. Так, если константа  $K_1$  увеличена в 100 раз (см. табл. 1) и равна, например,  $1,6 \cdot 10^5$ , то необходимый оптимальный объем раствора при  $i_* = 10^{-11} \text{ а/мм}$  и  $S_* = 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$  с  $1 \cdot 10^{-2} \text{ мл}$  увеличится до 1 мл. Однако для достижения чувствительности  $10^{-14} \%$  необходимо анализируемую навеску переводить в объем  $1 \cdot 10^{-3} \text{ мл}$  вместо  $1 \cdot 10^{-5} \text{ мл}$  при  $K_1 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ а} \cdot \text{см} \cdot \text{г-ион}^{-1}$ . Но в методе АПН, в отличие от других методов, нет необходимости понижать объем раствора ниже оптимального, определяемого выражением (13). Это связано с тем, что имеется возможность внутреннего накопления вещества из анализируемого раствора на электроде в течение определенного времени.

Большое значение для повышения чувствительности определения имеет снижение величины остаточного тока  $j$ . Проведенные исследования [25] показали, что за счет более тщательной очистки пропускаемого через раствор азота можно в 5—10 раз снизить остаточный ток и, следовательно, повысить чувствительность определения. Удовлетворительная очистка азота получена при пропускании азота через медные стружки, нагретые до 450—500° и раствор сернокислого ванадия (П) с амальгамой цинка на дне сосуда. Значительное снижение остаточного тока достигается с помощью некоторых конструкций полярографов (квадратно-волновой, вектор-полярограф).

Снижение величины остаточного тока может быть связано также с более тщательной подготовкой электрода с металлическим контактом (например, предварительное амальгамирование платинового контакта [26]) и выбором фонового электролита.

Таким образом, дальнейшие исследования по повышению чувствительности связаны прежде всего с теоретическим и экспериментальным изучением факторов, влияющих на глубину анодного пика, с выбором оптимальных условий полярографирования, освоением значительно более высоких чувствительностей полярографа, дальнейшим повышением константы  $K_1$ , применением техники ультрамикрoанализа в методе АПН и с разработкой соответствующей аппаратуры и приемов работы.

Практическое достижение теоретической чувствительности определения ограничивается рядом факторов. Так, переход на все большие чувствительности полярографов связан с увеличением отрицательного влияния остаточного тока, обуславливающего возрастание производной остаточного тока по потенциалу. Это ведет к увеличению теоретически рас-



считанной  $h_{\min}$ , т. е. к ухудшению чувствительности определения [24]. Абсолютная величина остаточного тока зависит от величины емкостного тока, тока восстановления кислорода и органических примесей, не образующих амальгаму, природы фона, адсорбции и десорбции ионов на поверхности электрода, скорости изменения потенциала и, вероятно, от других факторов, природа которых пока не установлена. К увеличению  $h_{\min \text{ теор}}$  приводят флуктуации фона, связанные как с колебаниями остаточного тока при регистрации пика, так и аппаратурными помехами. Таким образом, достижение теоретических чувствительностей определения связано с очисткой раствора от кислорода и примесей, отсечкой емкостного тока и т. д.

Другим фактором, приобретающим большое значение в связи с повышением чувствительности метода АПН (как и других методов анализа следов), является требование отсутствия загрязнений в реактивах, посуде и обусловленные этим все более жесткие требования к чистоте помещений, в которых проводится эксперимент. Особую ценность приобретает усовершенствование старых и разработка новых приемов очистки реактивов, посуды, аппаратуры для проведения эксперимента в стерильных условиях.

Таким образом, метод амальгамной полярографии с накоплением, с помощью которого, как показано выше, возможно определение  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  вес % и менее примесей в материалах высокой чистоты, выдвигается в настоящее время в число наиболее чувствительных методов наряду с масс-спектральным и радиоактивным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Barker. *Analyst*. IV, 30, 1952.
2. Б. Я. Каплан. *Завод. лаб.*, I, 29, 4, 1963.
3. С. Б. Цфасман. *Завод. лаб.*, № 1, 1964; *Завод. лаб.*, № 3, 1964.
4. R. Kalvoda. *Зав. лабор.*, 3, 1959.
5. Л. В. Васильева, Е. Н. Виноградова. *Завод. лабор.* XXVII, 1079, 1961.
6. S. Shain, V. Levinson. *Anal. Chem.*, 33, 187 (1961).
7. А. Г. Стромберг. *Изв. СО АН СССР*, 5, 76, 1962.
8. Е. Н. Виноградова, Л. В. Васильева. *Завод. лаб.*, 28.12.1962.
9. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. *Сб. Методы анализа химических реактивов и особоочистых препаратов*, вып. 5—6, ИРЕА, М., 1962.
10. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. *Завод. лабор.*, XXX, 525, 1964.
11. А. Г. Стромберг, В. И. Кулешов. *Сб. Методы анализа химических реактивов и особоочистых препаратов*, 5—6, ИРЕА, М., 1963.
12. А. Г. Стромберг. *Изв. ТПИ*, т. 128, 1964.
13. А. Г. Стромберг. *Завод. лабор.* 13, XXXI, 10, 1175, 1965.
14. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. *ЖАХ*, XX, 10, 1043, 1966.
15. А. А. Каплин, В. М. Пичугина. *Настоящий сб.*, стр. 138. *Диссертация*, ТПИ, 1964.
16. Э. К. Спириин. *Завод. лабор.* (в печати).
17. Э. К. Спириин. *Автореферат кандидатской диссертации*, Томск, 1964.
18. В. И. Кулешов. *Завод. лабор.* XXXII, 4, 1966.
19. Ю. А. Карбаинов. *Диссертация*. ТПИ, Томск, 1966.
20. Б. Ф. Назаров. *Диссертация*, ТПИ, Томск, 1967.
21. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. *Сб. Современные методы анализа материалов*. «Металлургия», М., 1967.
22. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. *ЖАХ*, XX, 8, 769, 1965.
23. А. А. Каплин, I. *Диссертация*, ТПИ, Томск, 1966.
24. А. А. Каплин. *Изв. ТПИ*, Томск, 167, 1967.
25. А. Г. Стромберг, Ю. Н. Жихарев. *Завод. лабор.* (в печати). XXXI, 10, 1965.
26. А. А. Каплин, Б. Ф. Назаров. *Сб. Получение и анализ веществ высокой чистоты*. «Наука», М., 1966.
27. А. А. Каплин, А. Г. Стромберг. *Настоящий сб.*, стр. 112.
28. В. А. Иголинский. *Диссертация*, Томский политехнический институт, Томск, 1963.
29. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. *Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов*, 5—6, ИРЕА, М., 1963.
30. Л. Ф. Трушина, М. С. Захаров. *Известия ТПИ* (в печати).