

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА, ЦИНКА, КАДМИЯ И МЕДИ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Л. Ф. ТРУШИНА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

В производстве материалов высокой чистоты, в полупроводниковой технике, в анализе особо чистых веществ находит широкое применение азотная кислота, содержание примесей в которой не должно превышать 10^{-7} — $10^{-8}\%$, в связи с чем возникает необходимость в разработке методик определения следовых количеств веществ. Одним из наиболее перспективных методов определения микроколичеств некоторых элементов, в том числе и Cu, Pb, Zn, Cd, является метод АПН.

А. Г. Стромберг [1] показано, что для определения $10^{-7}\%$ и менее примесей методом АПН необходимо использовать следующие приемы:

- 1) применение пленочного электрода,
- 2) интенсивный режим перемешивания раствора,
- 3) тщательная очистка анализируемого раствора от кислорода,
- 4) применение высокой чувствительности полярографа.

Используя указанные приемы и проводя полярографирование из раствора объемом в 1 мл в электролитической ячейке, нами была установлена возможность определения примесей Pb, Zn, Cu и Cd в концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ М. Время накопления примесей — 30 мин., чувствительность полярографа $3 \cdot 10^{-9}$ а/мм.

Для создания концентрации элемента $5 \cdot 10^{-9}$ М в растворе объемом 1 мл, как показывают расчеты, необходимо использовать для анализа 5 мл азотной кислоты, содержащей $n \cdot 10^{-8}\%$. Удаление азотной кислоты от примесей нами производилось выпариванием.

С целью определения Zn, Pb, Cd, Cu из одной навески было испытано несколько фонов: $0,1 N HNO_3$; $0,1 N KOH$; $0,1 N Na_2SO_4$; $0,1 N (NH_4)_2SO_4$; $0,1 N C_4H_6O_6$. Для приготовления этих растворов использовались реактивы особой чистоты. Потенциалы пиков элементов представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, на фоне $0,1 N C_4H_6O_6$ анодные зубцы названных элементов не перекрываются пиками других элементов.

Кроме того, при работе на тонких чувствительностях полярографа начинает играть немаловажную роль величина остаточного тока, которая становится сопоставимой с сигналом и препятствует измерению зубцов с заданной точностью. Поэтому целесообразно применять для полярографирования фон, обладающий минимальным значением остаточного тока. С этой целью нами был исследован ряд фонов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Потенциалы пиков элементов на некоторых фонах

Таблица 1

№ п. п.	Фон	Элемент						
		Cu	Tl	Pb	Sb	Cd	Zn	Bi
1	0,1N HNO ₃	-0,1	—	-0,54	-0,2	—	—	-0,1
2	0,1N KOH	-0,2	-0,6	-0,35	-0,65	-0,6	-1,0	-0,2
3	0,1N Na ₂ SO ₄	+0,05	-0,65	-0,35	—	-0,55	-1,1	-0,15
4	0,1N (NH ₄) ₂ SO ₄	+0,05	-0,6	-0,4	—	-0,55	-1,0	-0,05
5	0,1N C ₄ H ₆ O ₆	+0,1	—	-0,4	—	-0,55	-0,9	+0,05
6	0,1N NaF	0,0	-0,5	-0,4	—	-0,6	—	-0,05

Таблица 2

Сравнительная характеристика остаточного тока для разных электролитов

№ п. п.	Фон	I _{ост} без удаления O ₂			I _{ост} после удаления O ₂			Емкостный ток		
		0,95	0,6	0,4	0,95	0,6	0,4	0,95	0,6	0,4
1	0,1N HNO ₃	6,6	5,1	4,5	1,2	0,9	0,78	0,42	0,39	0,52
2	0,1N NaF	5,8	4,3	3,6	3,8	2,5	2,3	0,54	0,58	0,73
3	0,1N Na ₂ SO ₄	5,4	4,2	2,4	1,5	1,2	1,3	0,6	0,53	0,60
4	0,1N KOH	3,7	3,4	1,5	2,4	2,2	1,8	0,53	0,48	0,62
5	0,1N CH ₃ COONa	6,3	4,8	3,2	3,4	2,8	2,1	0,63	0,40	0,50
6	0,1N C ₄ H ₆ O ₆	5,2	4,0	3,6	1,8	1,5	1,2	0,45	0,39	0,51

Как следует из таблицы, фон 0,1 N C₄H₆O₆ обладает наименьшим остаточным током. Этот факт можно, по-видимому, объяснить тем, что а) кислород, находящийся в растворенном состоянии, легче удаляется из раствора 0,1 N C₄H₆O₆, чем из других электролитов за одно и то же время пропускания азота и б) емкостный ток, измеренный при потенциалах пиков Zn, Pb, Cd, Cu в растворе 0,1 N C₄H₆O₆ имеет минимальную величину по сравнению с другими электролитами. Поэтому в дальнейших исследованиях мы использовали только этот фон.

Условия электрорастворения, как известно, оказывают значительное влияние на разрешающую способность (возможность совместного определения элементов с близкими потенциалами пиков). С этой целью нами было изучено влияние толщины ртутной пленки и скорости изменения потенциала на глубину и форму анодных пиков. Результаты исследований изображены на рис. 1—4. На рис. 1, 2 приводятся зависимости глубины анодного зубца Cd от скорости изменения потенциала и толщины ртутной пленки. Экспериментальные данные показывают, что с увеличением скорости изменения потенциала глубина зубца увеличивается по линейному закону, причем для более толстых пленок (12 м и более) глубина зубца уменьшается при той же скорости изменения потенциала. Рис. 3, 4 показывают, что анодный пик кадмия при увеличении скорости изменения потенциала сдвигается в сторону более положительных значений (соответственно значение ($E_p - E_{1/2}$) увеличивается). Исходя из этих данных, мы приняли в дальнейших исследованиях по разработке методики значение $\omega = 0,009$ в/сек (при больших значениях ω зубцы Pb и Cd накладываются), толщина ртутной пленки $l = 10$ м.

Известно, что при выпаривании основной массы анализируемого вещества следовые количества элементов ведут себя отлично от макро-

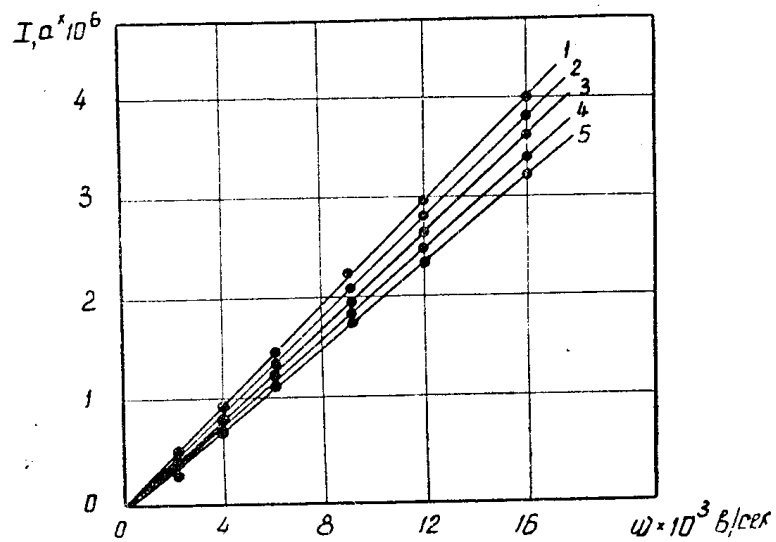


Рис. 1. Влияние скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца. Кривая 1 — для толщины ртутной пленки 4μ; кривая 2—6μ; 3—8μ; 4—10μ; 5—12 μ

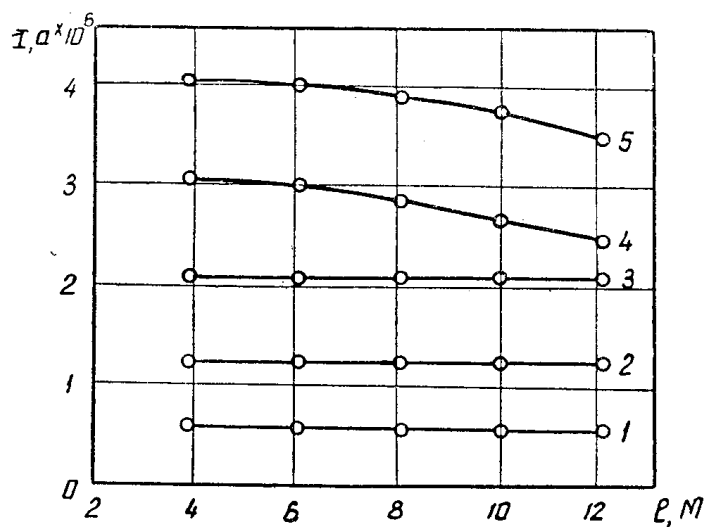


Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца кадмия от толщины пленки. Кривая 1 — для $\omega = 0,002$ в/сек, 2 — 0,006 в/сек; 3 — 0,009 в/сек; 4 — 0,012 в/сек; 5 — 0,016 в/сек

количеств последних. Так, следовые количества могут улетучиваться с выпариваемым веществом при температурах, когда макроколичества еще не испаряются [2]. Поэтому нами были проведены исследования по

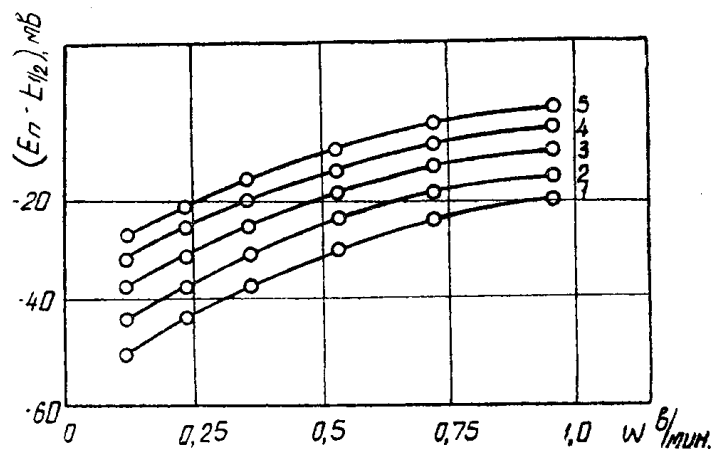


Рис. 3. Зависимость $(E_n - E_{1/2})$ для кадмия от скорости изменения потенциала.

Кривая 1 — $l = 4 \mu$; 2 — 6μ ; 3 — 8μ ; 4 — 10μ ; 5 — 12μ

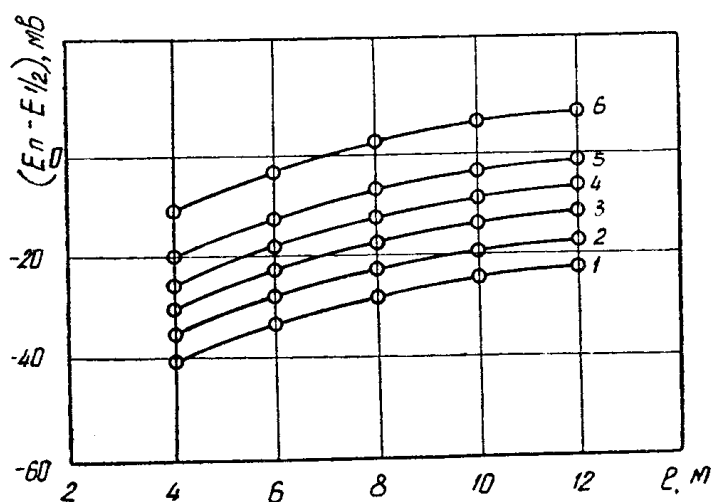


Рис. 4. Влияние толщины ртутной пленки на смещение потенциала пика.

Кривая 1 — для $W = 0.002$ в/сек; 2 — 0.004 в/сек; 3 — 0.006 в/сек; 4 — 0.009 в/сек; 5 — 0.012 в/сек; 6 — 0.016 в/сек

возможности улетучивания кадмия и свинца при выпаривании азотной кислоты при различных температурах. В этих исследованиях определенные количества элементов вводились в анализируемую пробу перед ее упариванием. Содержание примесей после выпаривания определялось методом добавок. Результаты исследований приведены в табл. 3, откуда видно, что оптимальной температурой выпаривания является $t = 135^\circ\text{C}$.

Стандартные растворы Zn, Pb, Cd в концентрациях 10^{-6} М хранились в полиэтиленовой посуде, а в концентрации 10^{-8} М — в кварцевой посуде, так как наши опыты по выяснению устойчивости стандартных растворов малых концентраций в зависимости от материала посуды по-

казали, что растворы с низким содержанием Zn, Pb, Cd лучше всего сохраняются в кварцевой посуде.

Отмывка стаканчиков, в которых производилось выпаривание анализируемой пробы, осуществлялось путем обработки их в промывном растворе ультразвуком (трехкратное озвучивание по 5 мин. с последующей сменной тридистиллата после каждой серии). Применялся генератор типа УЗВ-2,5А. Сопоставление данных (табл. 4) по отмывке стаканчиков на парилке, предложенной ранее [3], на паровичке с гидрозатвором [4] и ультразвуком показывает, что наиболее эффективно применение последнего.

На основании проведенных исследований нами предлагается следующая методика одновременного определения 10^{-7} — $10^{-8}\%$ примесей Cd, Zn, Pb и Cu. Азотная кислота в количестве 5 мл помещается

Таблица 3

Изучение полноты определения Pb и Cd

Температура выпаривания	Введено, мкг/мл		Обнаружено мкг/мл	% определения			
	Cd	Pb		Pb	Cd	Pb	
120	0,1	0,2	0,105	0,20	105	100	
135	0,1	0,2	0,1	0,19	100	95	
150	0,1	0,2	0,8	0,18	80	90	
180	0,1	0,2	0,8	0,16	80	80	
200	0,1	0,2	0,7	0,16	70	80	

Таблица 4

Эффективность отмывания стаканчиков

Материал посуды	№ опыта	Глубина зубца, обнаруж. в стаканчике, после обработки, см								
		паровичок предлож. в [3]			паровичок с гидрозатвором			ультразвук		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Термост.	1	30	55	18	10	21	10	5	—	2,5
	2	32	50	20	12	20	7	5	—	—
Фторопл.	1	15	43	30	15	15	8	—	—	—
	2	23	43	31	10	15	5	—	—	—
Кварц	1	25	30	29	12	10	7	5	—	—
	2	25	30	30	10	10	5	7	5	—

Таблица 5

Результаты определения элементов в азотной кислоте особой чистоты

№ п. п.	Содержание примеси, %			
	Cu $\times 10^7$	Pb $\times 10^7$	Zn $\times 10^8$	Cd $\times 10^8$
1	1,2	4,2	4,0	2,1
2	1,1	3,8	4,5	2,8
3	1,3	3,2	3,7	3,5
4	1,2	3,5	5,2	3,7
5	1,2	4,3	3,2	2,2
6	1,1	3,3	3,6	2,5
7	1,2	4,1	2,9	2,3
8	1,4	4,6	4,7	3,7
9	1,3	3,8	4,1	2,1

в предварительно проверенный на чистоту фторопластовый стаканчик для полярографирования и выпаривается в камере, изолированной от

атмосферы лаборатории, до влажных солей, при $t = 135^{\circ}\text{C}$. Стаканчик переносится в бокс и в него вливают 1 мл фона 0,1 N $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$. Раствор в стаканчике продувается в течение 10 мин. очищенным от кислорода азотом, электролиз проводится при потенциале — 1,6 в в течение 30 мин. После электролиза проводится полярографирование в интервале потенциалов 0,2—1,2 в (нас. к. э.) при чувствительности полярографа $3 \cdot 10^{-9}$ а/мм. Содержание примесей оценивается методом добавок.

По разработанной методике проведены анализы азотной кислоты особой чистоты, результаты которой представлены в табл. 5.

Коэффициент вариации результатов определений для цинка составляет 12,1%, для кадмия и свинца — 15,3% и 5,3% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Известия ТПИ (в печати).
 2. А. К. Бабко. Заводская лаборатория, 29, 548 (1963).
 3. В. А. Иголинский. Кандидатская диссертация, Томск, 1963.
 4. М. С. Захаров, Л. Ф. Трушина. Известия ТПИ (в печати).
-