

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОСТАВЛЕНИЮ СПЕКТРОВ
РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

А. А. КАПЛИН, В. М. ПИЧУГИНА, Р. Ф. ЗАРУБИНА

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

В разработках методик по определению микроколичеств ряда элементов экспериментатор-полярографист зачастую прорабатывает большую работу, чтобы подобрать нужный фон для разделения и определения исследуемых элементов. Как известно, на различных фонах при прочих одинаковых условиях потенциалы пиков одного и того же элемента из-за комплексообразования и различной обратимости электродных процессов имеют различное значение. Поэтому получение спектров элементов, подвергающихся полярографическому анализу, является важной задачей. Спектры элементов на одном и том же фоне позволяют оценить возможность определения одних элементов в присутствии избыточного количества эквивалентных им других элементов и относительную чувствительность определения. Первое сообщение по получению спектров анодных пиков сделано Стромбергом и Захаровым [1].

Целью настоящей работы является получение спектров элементов Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Sb, Sn, In, Tl на наиболее часто употребляемых фонах.

Исходя из практических и теоретических соображений были выбраны следующие постоянные условия: электролизер, конструкция которого описана в [2]; электрод серебряный, пленочный, длиной 0,5 см, диаметром 0,05 см, площадью 0,078 см², толщина Hg-пленки 7,8 м. Потенциал электролиза (отн. нас. к. э.) для всех элементов составлял величину — 1,5 в, объем электролита — 5 мл. Концентрация добавляемого элемента в ячейке $3 \cdot 10^{-8}$ г/мл. В некоторых случаях, если при данной концентрации относительная чувствительность элемента была малой, концентрация создавалась $1 \cdot 10^{-7}$ г/мл и $3 \cdot 10^{-7}$ г/мл. При всех опытах продувание (5 мин.) и перемешивание раствора при электролизе (3 мин.) проводилось очищенным азотом при постоянном давлении последнего. Опыты проводились на полярографе марки LP-60. Скорость изменения потенциала 0,4 в/мин. Скорость движения бумажной ленты 0,4 см/мин. Чувствительность прибора $1 \cdot 10^{-8}$ а/мм. Стандартные растворы концентрацией 5 μ готовились ежемесячно методом разбавления более концентрированных стандартов металлов. Фоновые растворы 0,5 н. готовились из реактивов марки «ХР». Концентрация электролита в ячейке создавалась 0,02 н; 0,1 н; 0,5 н.

Измеряемые величины:

$\Phi_{\text{п}}$ — потенциал пика элемента (в);

Амальгамно-полярографические характеристики ряда элементов для различных фонов

Измеряемые параметры	Концентрация фона	Zn ²⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Tl ⁺	Pb ²⁺	Sb ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺
		Фон	Хлористый натрий							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
φ_n (в)	0,02 н	-1,01	-0,60	-0,49	-0,4	-0,51	-0,41	-0,19	-0,06	+0,02
	0,1 н	-0,97	-0,61	-0,46	-0,44	-0,50	-0,41	-0,22	-0,12	0
	0,5 н	-0,95	-0,62	-0,43	-0,47	-0,49	-0,41	-0,23	-0,18	-0,06
$I \cdot 10^{-8}$ (а)	0,02 н	11,0	7	4,3	9,0	25,0	6,5	17,0	7,0	16,0
	0,1 н	8,0	7	5,6	16,0	20,0	6,5	6,0	3,5	13,0
	0,5 н	5,0	7	—	16,0	15,0	6,0	16,0	3,5	10,0
σ (мв)	0,02 н	40	35	7	15	110	35	14	65	27
	0,1 н	50	35	7	15	150	35	10	52	20
	0,5 н	60	35	—	15	130	35	11	45	27
Фтористый аммоний										
φ_n (в)	0,02 н	-0,98	-0,61	-0,55	—	-0,45	-0,40	+0,01	-0,07	-0,06
	0,1 н	-1,02	-0,62	-0,60	—	-0,51	-0,43	-0,05	-0,07	-0,11
	0,5 н	-1,03	-0,63	-0,65	—	-0,51	-0,46	-0,04	-0,14	-0,12
$I \cdot 10^{-8}$ (а)	0,02 н	18,0	16,0	25	—	33,0	13,0	5,3	6,5	13,5
	0,1 н	13,0	8,0	13,0	—	24,0	9,0	9,0	6,0	14,0
	0,5 н	7,0	9,0	3,0	—	24,0	9,0	15,0	6,0	15,0
σ (мв)	0,02 н	47,0	31	26	—	110	30	15	75	20
	0,1 н	40	30	23	—	93	30	14	47	25
	0,5 н	37	38	17	—	110	32	33	37	27
Гидрат окиси калия										
φ_n (в)	0,02 н	-0,98	-0,61	-0,60	-0,49	-0,47	-0,44	—	-0,07	-0,14
	0,1 н	-1,07	-0,63	-0,66	-0,44	-0,51	-0,49	—	-0,05	-0,14
	0,5 н	-1,06	-0,72	-0,80	—	-0,54	-0,60	—	-0,19	-0,25

Продолжение а/ табл. 1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	7,0	3,5	3,0	2,5	15,0	4,5	—	4,2	15,0
	0,1 н	26,0	7,5	8,0	0,8	13,0	7,7	—	15,0	9,0
	0,5 н	22,0	3,5	0,3	—	11,0	6,5	—	22,0	6,0
$\sigma (мс)$	0,02 н	55	30	20	17	120	35	—	45	20
	0,1 н	40	30	17	17	90	33	—	35	23
	0,5 н	62	25	20	—	100	30	—	40	21
Гидрат окиси лития										
$\varphi_n (e)$	0,02 н	-1,01	-0,61	-0,65	—	-0,47	-0,46	-0,11	-0,02	+0,07
	0,1 н	-1,1	-0,65	-0,835	—	-0,43	-0,55	-0,35	-0,18	-0,21
	0,5 н	—	-0,67	-0,92	—	-0,29	-0,62	-0,56	-0,31	-0,35
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	7,0	3,5	0,17	—	15,0	4,5	0,3	3,8	3,0
	0,1 н	8,0	4,8	2,2	—	12,0	4,7	4,8	5,3	9,0
	0,5 н	—	7,0	5,7	—	10,0	8,0	8,0	2,0	9,0
$\sigma (мс)$	0,02 н	55	33	30	—	120	35	40	57	25
	0,1 н	77	33	13	—	120	42	40	37	27
	0,5 н	—	33	22	—	110	40	33	55	32
Соляная кислота										
$\varphi_n (e)$	0,02 н	-0,93	-0,60	-0,51	-0,49	-0,475	-0,39	-0,16	-0,03	+0,02
	0,1 н	-0,91	-0,64	-0,585	-0,49	-0,54	-0,44	-0,18	-0,16	-0,055
	0,5 н	—	-0,71	-0,625	-0,55	-0,595	-0,50	-0,20	-0,24	-0,115
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	14,5	10,5	8,7	3,5	11,5	13,2	0,7	4,7	10,2
	0,1 н	7,5	8,5	0,13	1,0	13,5	10,0	7,3	5,0	10,0
	0,5 н	—	12,0	0,08	1,2	16,0	8,5	10,7	4,5	10,0
$\sigma (мс)$	0,02 н	43	34	18	17	130	30	33	62	17
	0,1 н	40	35	16	13	127	30	28	57	17
	0,5 н	—	30	15	18	125	30	18	60	17

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Азотная кислота										
$\varphi_{\text{н}}(\theta)$	0,02 н	-0,87	-0,57	-0,505	-0,49	-0,52	-0,42	-0,14	+0,02	+0,02
	0,1 н	—	-0,62	-0,50	-0,49	-0,58	-0,46	-0,14	-0,005	-0,02
	0,05 н	—	-0,60	—	—	-0,62	-0,48	-0,14	-0,05	-0,06
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	7,0	8,0	5,0	0,07	18,0	14,0	9,0	8,0	9,0
	0,1 н	—	6,0	10,3	0,2	14,0	6,0	7,0	8,0	10,0
	0,5 н	—	5,0	—	—	9,0	5,0	0,7	8,0	7,0
$\sigma (м\theta)$	0,02 н	35	35	13	15	90	35	23	35	10
	0,1 н	—	30	17	12	110	30	27	40	17
	0,5 н	—	43	—	—	100	37	18	20	13
Серная кислота										
$\varphi_{\text{н}}(\theta)$	0,02 н	—	-0,55	0,59	—	-0,54	-0,39	-0,12	+0,035	+0,02
	0,1 н	—	-0,56	—	—	-0,545	-0,40	-0,13	+0,015	+0,005
	0,5 н	—	-0,60	—	—	-0,59	-0,45	-0,13	-0,025	-0,04
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	—	4,8	0,7	—	11,5	5,5	5,7	13,7	6,7
	0,1 н	—	4,5	—	—	12,5	6,5	6,3	13,3	5,8
	0,5 н	—	2,4	—	—	12,0	5,7	3,3	13,0	5,2
$\sigma (м\theta)$	0,02 н	—	40	17	—	110	40	33	30	17
	0,1 н	—	40	—	—	100	35	27	30	17
	0,5 н	—	40	—	—	105	40	35	30	17
Хлорная кислота										
$\varphi_{\text{н}}(\theta)$	0,02 н	-1,02	-0,60	-0,48	—	-0,525	-0,42	-0,085	+0,04	+0,03
	0,1 н	—	-0,63	—	—	-0,555	-0,45	+0,083	+0,03	+0,012
	0,5 н	—	-0,66	—	—	-0,60	-0,48	+0,01	-0,03	-0,01
$I \cdot 10^{-8} (a)$	0,02 н	45	6,0	4,0	—	13,5	7,5	15,0	10,7	5,7
	0,1 н	—	5,5	—	—	13,0	7,2	11,7	7,1	5,3
	0,5 н	—	6,0	—	—	14,0	7,0	9,5	3,5	5,3
$\sigma (м\theta)$	0,02 н	40	40	24	—	110	40	33	36	20
	0,1 н	—	37	—	—	105	37	40	44	22
	0,5 н	—	35	—	—	100	40	40	50	22

I_a — глубина анодного зубца, (a), в пересчете на одновалентный металл;

σ — ширина полупика, мв, в пересчете на одновалентный металл.
Полученные данные сведены в табл. 1.

Вывод

Получены значения φ_n , I_a и σ элементов Zn, Cd, Pb, Cu, In, Tl, Sb, Bi, Sn на фонах NH_4F , NaCl, KOH, LiOH, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 при концентрациях 0,02 н; 0,1 н; 0,5 н.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Зав. лаб. **27**, 517, 1961.
2. В. И. Кулешов. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5—6 ИРЕА, М., 1963.