

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

измерения форму, линейно возрастают с увеличением концентрации W^{6+} в интервале $1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, могут быть использованы для количественного определения вольфрама в растворе. Зависимость максимального тока электроокисления от времени предварительного электролиза также линейна. Потенциал максимума тока электро-растворения осадка в условиях опытов составляет +0,1 в.

Изучено влияние φ электронакопления на высоту анодного пика вольфрама в интервале (-1,2) + (-2,8) в. Кривая зависимости максимального анодного тока от потенциала электролиза имеет вид, характерный для аналогичных зависимостей в методе АПН [2]. При $\varphi_3 = (-1,2) \div (-2)$ в высота пика постепенно возрастает, достигая при $\varphi_3 \sim (-2)$ в предельного значения, в области потенциалов (-2) \div (-2,8) в высота пика постоянна. В изученном интервале потенциалов форма анодного пика вольфрама не изменяется.

Для установления оптимальных условий концентрирования и электро-растворения нами изучено также влияние рН раствора на высоту и форму пиков вольфрама. Максимального значения анодный ток достигает при проведении электролиза и электроокисления вольфрама в растворе при рН = 7. С увеличением и уменьшением рН раствора анодные пики вольфрама уменьшаются и затем полностью исчезают. Подщелачивание растворов проводилось добавлением 0,1н раствора КОН.

Изучено влияние Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{4+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} на анодный пик вольфрама. Найдено, что присутствие в растворе ионов Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{4+} , Cu^{2+} искажают форму и высоту пика вольфрама (соотношение концентраций 1:1), ионы Pb^{2+} и Zn^{2+} заметного влияния не оказывают, если их содержание в растворе не превышает содержание W^{6+} .

Проведенными исследованиями впервые показана возможность определения микроконцентраций вольфрама методом ППН.

О природе осадка, образующегося на поверхности электрода в стадии концентрирования, определенный вывод сделать пока трудно. Возможно, на графитовом электроде образуется твердая фаза кислород содержащих соединений вольфрама. Не исключено, что при наличии неконтролируемых примесей в фоновых растворах на твердом электроде протекает процесс восстановления W^{+6} до металла нулевой валентности. Решение этого вопроса требует дополнительных исследований, включая применение физических методов исследования.

Литература

Г. А.Т.Васько. Электрохимия вольфрама. Киев, изд. "Техника", 1969г.

2. Л.Г.Балецкая. Некоторые физико-химические вопросы метода АПН и его применение в контроле производства люминофоров. Диссертация, Томск, 1967.

ОБ УЧЕТЕ В УРАВНЕНИЯХ АНОДНОГО ТОКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

А. А. Каплин, В. А. Колпаков.

Возможность одновременного определения нескольких элементов является одним из основных преимуществ метода АПН и ППН. Однако совместное выделение двух и более элементов на ртутном или твердом электроде может приводить к появлению эффекта взаимного влияния (ЭВВ), частным случаем которого является взаимодействие в системе определяемый элемент-материал электрода. Наличие ЭВВ изменяет, в общем случае, аналитические характеристики полезного сигнала. В работах 1,2 нами развита полуэмпирическая теория ЭВВ в методе АПН и ППН. За количественную меру ЭВВ в стадии накопления, обусловленного облегчением или затруднением разряда одного элемента в присутствии другого, изменением природы подложки и величины активной поверхности, взаимным влиянием элементов на стадию зародышеобразования, роста зародышей и др., принята величина степени истощения раствора γ . В дополнение к этому целесообразно ввести относительную степень истощения или относительный коэффициент распределения $\theta = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, характеризующий измененное соотношение количества (m_i) или концентрации ($C_{э,i}$) элементов на поверхности или в объеме электрода по сравнению с раствором:

$$\theta = \frac{\rho_{э,m}}{\rho_{р,i}} = \frac{\rho_{э,p}}{\rho_{р}} \quad \text{и} \quad \rho_{э,m} = \frac{m_2}{m_1}, \quad \rho_{э,p} = \frac{C_{э,2}}{C_{э,1}}, \quad \rho_{р} = \frac{C_{р,2}}{C_{р,1}} \quad (1)$$

При наличии ЭВВ величина $\theta \neq 1$. В общем случае, θ зависит от концентрации элемента в растворе. Для учета ЭВВ в стадии анодного окисления для бинарных систем предложено [1,2] использовать метод активности. Более сложным представляется вывод уравнения анодного тока для компонентов тройных и более сложных систем. По-видимому, в этих вариантах также целесообразно использование статистико-термодинамического метода. В общем случае $a_i = K_a \cdot S a_i(I)$. Активность элемента на поверхности или в объеме электрода $a_i = \exp\left[\frac{1}{kT} \frac{\partial \ln F}{\partial N_i}\right]$, где F - свободная энергия смещения системы. При представлении свободной энергии в виде суммы произведений на концентрацию, содержащей неизвестные параметры, можно получить соотношения для a_i [3,4]. Так, для тройной системы, (приближение регулярных растворов),

$$\begin{aligned} a_1 &= N_1 \exp \left\{ [B_{12} N_2^2 + B_{13} N_3^2 + (B_{12} + B_{13} - B_{23}) N_2 N_3] \right\} \\ a_2 &= N_2 \exp \left\{ [B_{12} N_1^2 + B_{23} N_3^2 + (B_{12} + B_{23} - B_{13}) N_1 N_3] \right\} \\ a_3 &= N_3 \exp \left\{ [B_{13} N_1^2 + B_{23} N_2^2 + (B_{13} + B_{23} - B_{12}) N_1 N_2] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$