ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 128 1965

В. А. ИГОЛИНСКИЙ, В. З. БАШКАТОВ, Л. Ф. ЗАИЧКО

ПОЛЯРОГРАФ ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ДЛЯ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

В связи с развитием новых отраслей техники за последнее время необычайно возросла роль сверхчистых материалов [1]. В теснейшей связи с задачей получения и исследования материалов высокой чистоты стоит задача разработки достаточно чувствительных, точных и быстрых методов их анализа.

Для анализа материалов высокой чистоты широкое применение находят инструментальные методы анализа. Одним из наиболее перспективных методов инструментального анализа является амальгамная полярография с накоплением [2], обладающая гораздо более высокой чувствительностью, чем классическая полярография.

Сущность метода амальгамной полярографии с накоплением заключается в том, что путем электролиза в течение некоторого времени производится концентрирование определяемого металла на стационарном ртутном электроде в виде амальгамы.

Затем при линейно изменяющемся потенциале регистрируется кривая анодного растворения; получающийся при этом пик тока характеризует своим положением природу металла, а высотой—концентрацию.

Наряду с огромным преимуществом по сравнению с классической полярографией — значительно (на 3—4 порядка) большей чувствительностью амальгамная полярография обладает и некоторыми недостатками. Одним из главных недостатков амальгамной полярографии является ее довольно низкая разрешающая способность, что препятствует одновременному определению большого количества элементов.

Разрешающую способность полярографии можно определить как величину, обратную ширине полупика в вольтах.

Наиболее высокой разрешающей способностью обладает в настоящее время значительно уступающая по чувствительности амальгамной полярографии переменноточная полярография, в которой полярограммы представляют собой довольно узкие пики.

Таким образом, наряду с задачей повышения чувствительности возникает не менее важная задача — задача повышения разрешающей способности метода амальгамной полярографии. Для этой цели нами впервые был сконструирован полярограф высокой разрешающей способности для амальгамной полярографии.

В основе конструкции лежит идея автоматической остановки изменения потенциала на ячейке при достижении максимума (или мини-

мума) тока на вольт-амперной кривой (или ее производной). Конструкция данного полярографа отличается от обычных наличием специального радиотехнического блока-«приставки».

На рис. 1 приведена схема приставки, разработанной для осциллографического полярографа ОП-1 (или ОП-2).

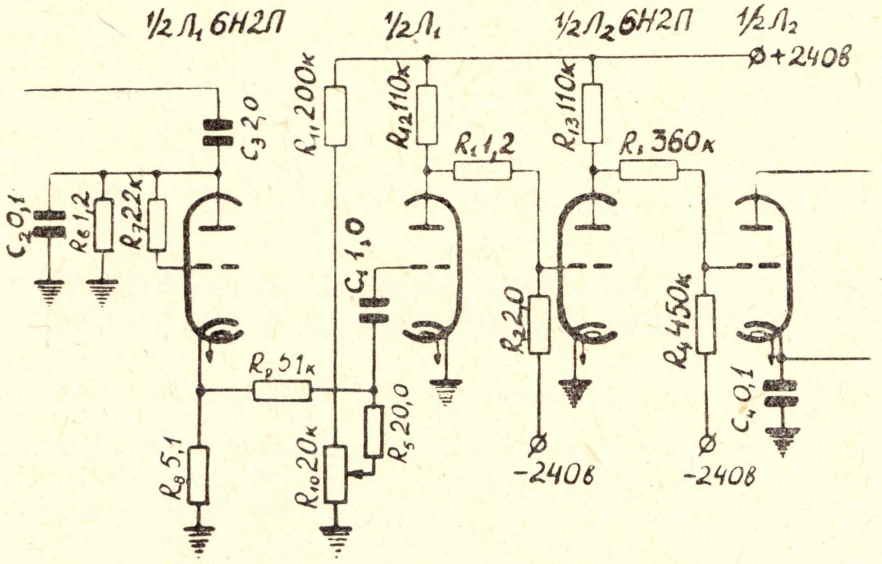

Рис. 1. Схема приставки к осциллографическому полярографу ОП-1 или ОП-2.

Приставка автоматически в момент достижения максимума (или минимума) тока на вольт-амперной кривой (или ее производной) выключает на заданное время (это время определяется постоянной времени цепи R_5C_1) напряжение, заряжающее конденсатор генератора линейно меняющегося напряжения.

В результате изменение напряжения на ячейке прекращается, и потенциал электрода остается в течение заданного времени постоянным.

Таким образом, после достижения пика растворение металла из амальгамы происходит при постоянном потенциале. Через некоторое время ток падает практически до нуля вследствие почти полного растворения металла из очень малого объема ртутного электрода[1]) (это составляет существенную особенность амальгамной полярографии). Путем остановки изменения потенциала удается устранить нисходящую, диффузионную ветвь полярограммы и сохранить свободной занимаемую ей область потенциалов, где может поместиться пик еще одного элемента.

Эго значительно увеличивает разрешающую способность метода амальгамной полярографии и делает ее равной (или даже большей) разрешающей способности переменноточной полярографии при несравненно более простой аппаратуре. Высокая разрешающая способность позволяет одновременно определять большое число примесей. Для проверки приставки и установления ее разрешающей способности мы выбрали элементы Cd и Tl, которые на фоне 0,1 N $(NH_4)_2SO_4$ дают пики при потенциалах, равных соответственно — 0,54 *в* и — 0,47 *в* н. с. к. э.

При совместном присутствии Cd и Tl их пики практически полностью сливаются друг с другом (рис. 2, 1 и 3) (разность потенциалов

[1]) В случае катодных пиков ток падает за счет распространения фронта диффузии в глубь раствора. Поэтому приставку можно применять и при съемке катодных полярограмм.

пиков 0,07 *в*) и замерить по отдельности их высоту невозможно (следовательно, невозможно и определить их концентрации). При съемке тех же пиков с приставкой они полностью разделяются, образуя на полярограмме совершенно отдельные пики (рис. 2, 2), для которых легко можно замерить высоту и определить концентрацию. Таким образом, приставка позволяет полностью разделить пики, разность потенциалов между которыми достигает лишь 70 милливольт.

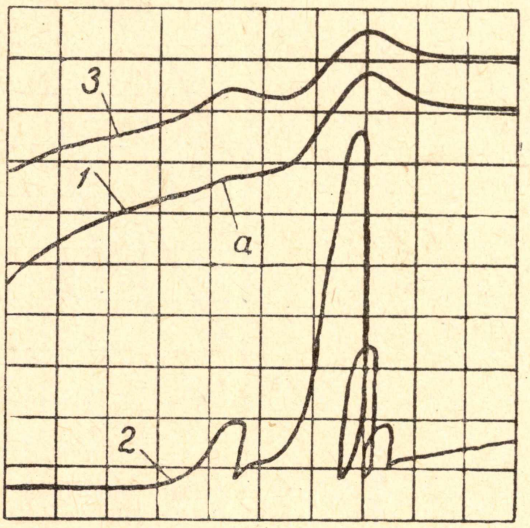

Рис. 2. Пики кадмия и таллия при совместном присутствии (условия см. табл. 1): 1, 3 — без приставки; 2 — с приставкой.

В табл. 1 приведена ширина полупиков таллия и кадмия, полученных на фоне 0,1 N $(NH_4)_2SO_4$ без приставки и с приставкой и соответствующая разрешающая способность.

Для сравнения в третьей графе приведены данные по ширине полупиков и разрешающей способности для переменноточной полярографии. Ширина полупиков для переменноточной полярографии подсчитана по формуле [3]:

$$a = \frac{0{,}088}{z} \text{ вольт},$$

где a — ширина полупика в вольтах, z — число электронов, участвующих в электродном процессе, которое равно для Tl^+ и Cd^{++} соответственно 1 и 2.

Таблица 1

Условия	Элемент	Без приставки		С приставкой		Переменноточная	
		ширина полупика	разрешающая способность	ширина полупика	разрешающая способность	ширина полупика	разрешающая способность
V=5 *мл*, $\varphi_{эл}$=—1,0 *в*, $\tau_{эл}$=5 *мин*, W=0,125 *в/сек*, $r_{капли}$=0,04 *см*.	Tl	0,250	4	0,075	13,5	0,088	11,5
	Cd	0,150	7,7	0,04	25	0,044	23

Из табл. 1 видно, что разрешающая способность полярографа с приставкой несколько выше разрешающей способности переменноточной полярографии, которая считается в настоящее время самой высокой.

Полярограф с приставкой был применен для определения сурьмы в олове высокой чистоты. Определение сурьмы при помощи обычного полярографа затруднено тем, что на фоне 0,5 N HCl сурьма дает пик, практически полностью сливающийся с кривой анодного растворения ртути (рис. 3, 1, 3), и поэтому в этих условиях невозможно замерить высоту пика сурьмы.

При съемке на полярографе с приставкой пик сурьмы практически полностью отделяется от кривой растворения ртути и может быть легко

замерен (рис. 3, 2, 4), при исследовании установлена пропорциональность высоты пика концентрации сурьмы в растворе и таким образом

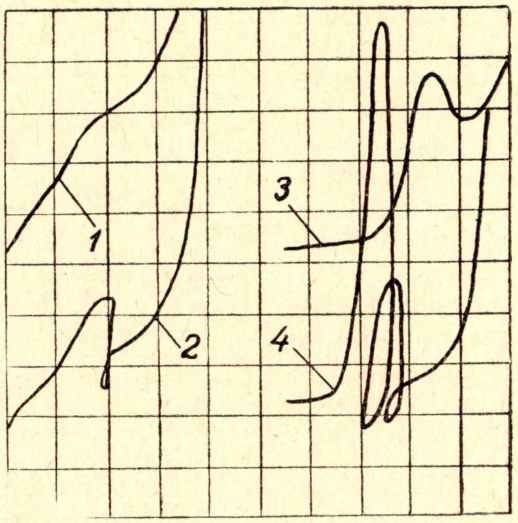

Рис. 3. Пики сурьмы на фоне 0,5 *N* HCl: 1, 3 — без приставки; 2, 4 — с приставкой.

показана возможность применения полярографа с приставкой для определения сурьмы в олове высокой чистоты.

Выводы

1. Разработан и сконструирован полярограф высокой разрешающей способности амальгамной полярографии на базе осциллографических полярографов ОП-1 и ОП-2.

2. На примере таллия и кадмия показана высокая разрешающая способность нового прибора.

3. Показана возможность применения полярографа для определения сурьмы в олове высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы определения и анализа редких элементов. Сб. статей АН СССР, (стр. 5—10), 1961.

2. Z. K u b l i k. Электролитическое обогащение и определение следов (микроанализ). Wiad. Chem., № 8 (170), 499—528, 1961.

3. С. Б. Ц ф а с м а н. Электронные полярографы. Металлургиздат, 1960.