

Л. Ф. ЗАИЧКО, М. С. ЗАХАРОВ, В. Д. МОРДВИНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ СУРЬМЫ В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Ранее [1] нами была предложена амальгамно-полярографическая методика определения микроконцентраций сурьмы в олове, где отделение сурьмы от олова и мешающих ее амальгамно-полярографическому определению примесей (Cu, Bi) проводится экстрагированием ее из 6N HCl этилацетатом. Экстракционное отделение элемента связано с затратой времени, требует применения дополнительных реактивов, посуды высокой чистоты и др. Поэтому представляет интерес подобрать фон, на котором можно было бы определять сурьму в олове методом амальгамной полярографии с накоплением в присутствии указанных элементов. С этой целью было изучено амальгамно-полярографическое поведение сурьмы, меди, висмута и олова на некоторых электролитах.

Результаты исследований сведены в табл. 1.

Таблица 1

Потенциалы анодных зубцов Sb^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} и Sn^{2+} на некоторых фонах

№ п.п.	Ф о н	Потенциалы зубцов, в (нас. к. э.)			
		Sb^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Sn^{2+}
1	1,5 M HCl	-0,15	-0,25	-0,15	-0,5
2	0,25 M HCl	-0,1	-0,2	0	-0,47
3	5 N H_2SO_4 +спирт=1:1	-0,1	слабо	0	-0,48
4	1 M H_2SO_4	-0,1	0,2	0	-0,48
5	1 M янтарная кислота	-0,1	-0,1	0	-0,4
6	0,36 M H_2SO_4 +1 M $H_2C_2O_4$	-0,1	-0,1	0	-0,43
7	1 M H_2SO_4 +1 M $MnSO_4$ +0,1 M HCl	-0,1	0	0	-0,47
8	5 N H_2SO_4 +спирт=1:1+0,5 M трилон „Б“	-0,1	слабо	0	-0,48
9	1 M Малениновая кислота	-0,1	0	0	-0,4
10	1 M H_2SO_4 +малахитовый зеленый	-0,1	0	0	-0,42

Прочерки в табл. 1 означают, что на данном фоне зубец элемента не получается.

Исходя из приведенных исследований, наиболее перспективным фоном для определения сурьмы методом амальгамной полярографии

с накоплением в присутствии Bi, Cu и 100-кратного избытка Sn является $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + \text{спирт} = 1:1$, на котором медь слабо восстанавливается, а между пиками Sb и Bi, Sb и Sn существует разность потенциалов 0,1 в и 0,38 в соответственно. Этот фон мы и выбрали для определения микроконцентраций сурьмы в олове высокой чистоты.

В связи с тем, что потенциалы пиков сурьмы и олова отличаются на значительную величину, для определения сурьмы в олове достаточно удалить лишь основную массу олова (а неполное).

Так как температуры кипения SbBr_5 и SnBr_4 значительно отличаются друг от друга ($T_{\text{кип. SnBr}_4} = 202^\circ$, а $T_{\text{кип. SbBr}_5} = 280^\circ$) [2], то основную массу олова можно удалять дестилляцией его в виде SnBr_4 .

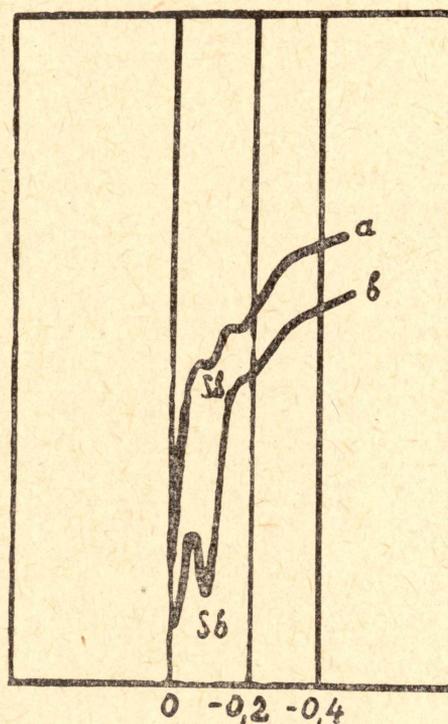
На основании результатов, изложенных выше, предлагается следующая методика определения микроконцентраций сурьмы в олове высокой чистоты.

0,5 г измельченного металлического олова растворяется в кварцевом стаканчике объемом 10 мл, предварительно проверенном на чистоту, в смеси 4 мл $\text{HBr} + 1 \text{ мл Br}_2$. Содержимое стаканчика упаривается досуха в закрытой стеклянной камере на воздушной бане при 170°C . Затем в стаканчики к сухому остатку добавляется по 1 мл 6 N HCl и проводится восстановление Sb^{5+} до Sb^{3+} (одновременно остатки Sn^{4+} восстанавливаются до Sn^{2+}) гипофосфитом натрия (30~40 мг) при $60-70^\circ$. Для уменьшения кислотности в стаканчики после упаривания HCl добавляется 2-3 раза тридистиллированная вода и раствор каждый раз упаривается досуха. Затем в стаканчики добавляется фон ($5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + \text{спирт}$) и проводится электролиз в течение 15 минут при

Таблица 2

Результаты анализа олова высокой чистоты на содержание сурьмы. Условия проведения опытов: $\varphi_э = -0,5 \text{ в}$ (нас. к. э.); $\tau_э = 15 \text{ мин}$; $r_к = 0,04 \text{ см}$; чув. $1/3 = 0,14 \text{ мка/см}$; $V_p = 2 \text{ мл}$.

Глубина зубца Sb в пробе, мм	Глубина зубца Sb от добавки в электролизер, мм	Содержание Sb, %
10	30	$7 \cdot 10^{-6}$
22	23	$9 \cdot 10^{-6}$
11	29	$7,5 \cdot 10^{-6}$



(нас. к. э.)

Рис. 1. Полярограмма анализа олова на содержание сурьмы: а) проба олова высокой чистоты; б) проба олова высокой чистоты + добавка стандарта $\text{Sb}^{3+} 0,1 \text{ мкг}$. Условия проведения опытов: $\varphi_э = -0,5 \text{ в}$ (нас. к. э.); $V_p = 2 \text{ мл}$; $r_к = 0,04 \text{ см}$; $\tau_э = 15 \text{ минут}$. Чувствительность $0,14 \text{ мка/см}$. (Полярограф ПА-1).

потенциале $-0,5 \text{ в}$ (нас. к. э.). Перемешивание раствора во время электролиза проводится азотом и поддерживается постоянным в течение серии опытов. После окончания электролиза снимается поляро-

грамма. По предлагаемой методике проведены анализы олова высокой чистоты. Результаты анализа приведены в табл. 2.

В качестве примера на рис. 1 приводятся полярограммы анализа одного из образцов олова высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Определение сурьмы в олове. Методы анализа хим. реактивов и препаратов, вып. 5—6, стр. 79, ИРЕА, М., 1963.
 2. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962.
-