

ПРИЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА АПН. ПРИЕМ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОДА (СМЕНИ ЭЛЕКТРОЛИТА)

А. А. КАПЛИН, А. Н. ПОКРОВСКАЯ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Разрешающая способность наряду с чувствительностью и точностью определения, длительностью анализа является основной характеристикой аналитических методов.

Под разрешающей способностью метода АПН [1] понимают возможность одновременной регистрации двух элементов на одной полярограмме при такой минимальной разнице потенциалов анодных пиков и таком предельном соотношении концентраций определяемых ионов в растворе, когда еще возможно измерение высоты анодных пиков с необходимой точностью. Таким образом, критериями, определяющими разрешающую способность метода, являются разность потенциалов анодных пиков ($\Delta\varphi_{a,b}$) и предельное соотношение концентраций определяемых элементов, которое зависит от величины $\Delta\varphi_a$ и ширины анодного полупика.

Выбор необходимой $\Delta\varphi_a$ достигается изменением природы и состава фона, использованием комплексообразователей. В качестве комплексообразователей, как и в классической полярографии [4], применяются неорганические и органические кислоты и основания и их производные: галогениды, сульфаты, нитраты, фосфаты, гидроокиси, оксикислоты (винная и лимонная) и их соли, роданиды, цианиды, ацетаты, амины, комплексоны и др.

Выбором комплексообразователя решаются две задачи.

1. Увеличение $\Delta\varphi_a$ для двух (или более) анализируемых элементов. Подбор комплексообразователя проводится экспериментально или теоретически. Для обратимых волн для этого необходимо знать величину потенциала полуволны ($\varphi_{1/2}$) для простого иона и константу устойчивости для комплексных ионов; для необратимых — равновесный потенциал системы (φ_p), стандартную плотность тока обмена (j_0) и коэффициент переноса α [3].

Минимально-необходимая $\Delta\varphi_a$ составляет обычно 0,10 — 0,20 в, в зависимости от степени обратимости процесса.

Изменением концентрации фона — комплексообразователя — можно раздвинуть потенциалы анодных пиков. Например, уменьшением концентрации соляной кислоты от 1,2 до 0,2 мф_а висмута сдвигается от 0,15 до 0,05 в, сурьмы — от 0,16 до 0,05 в (отн. н. к. э.). Соответственно, $\Delta\varphi_a$ сурьмы и висмута увеличивается от 0,05 до 0,1 в [2].

Начата имеющая большую практическую ценность систематическая работа по составлению спектров потенциалов анодных пиков [3], аналогичных спектрам потенциалов полуволн на различных фонах [4].

2. Устранение мешающего влияния основного металла, восстанавливающегося на электроде с образованием амальгамы и при анодном растворении маскирующего анодный пик определяемого иона. Введением комплексообразователя потенциал восстановления основного металла сдвигается в область потенциалов, значительно более отрицательных, чем потенциал восстановления определяемого иона. Например, применение фосфорнокислого фона при определении примесей в индии приводит к сдвигу потенциала восстановления индия в область $(-1,4 \div -1,6 \text{ в})$ (отн. н. к. э.) за счет образования комплексов $[\text{In}(\text{HPO}_4)]^{(3-2)+}$ или $\text{In}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{(3-n)+}$. Маскирующее влияние олова (+4) на анодные пики меди, свинца, цинка устраняется использованием щелочного фона (0,1 и КОН), где потенциал восстановления олова сдвигается в область выделения водорода [32; 9]. Также устраняется мешающее влияние одного из элементов, определение которого не требуется по условиям анализа. Например, на фоне NH_4Cl + трилон Б потенциалы восстановления свинца, кадмия и индия сдвигаются в область выделения водорода, чем устраняется мешающее влияние этих элементов на таллий [6].

Повышение разрешающей способности (увеличение предельного соотношения концентраций мешающего элемента и определяемого) можно достигнуть выбором потенциала накопления на фоне, где маскирующий ион восстанавливается более необратимо, чем определяемый. Потенциал накопления выбирается по потенциалам полуволн обоих элементов или по кривым анодный ток — потенциал накопления. Так, оптимальным потенциалом накопления для висмута (рис. 1) является потенциал $-0,4 \text{ в}$ (отн. н. к. э.), при котором достигается предельный ток восстановления висмута, а анодный ток мешающего элемента (меди) минимален, хотя концентрация меди и висмута в растворе одинакова [7].

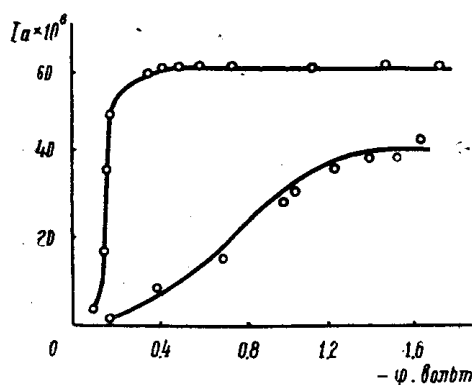


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца Bi и Cu от потенциала накопления 1,5 НСl; $C_{\text{Cu}} - C_{\text{Bi}} = 0,15$; $V = 2 \text{ мл}$; $\tau = 2 \text{ мин}$; $r_{\text{к}} = 0,04 \text{ см}$.

При достигнутой с использованием комплексообразователя минимальной величине $\Delta \varphi_a$ регистрация пиков с достаточной точностью возможна лишь при определенном соотношении концентраций ионов в растворе (например, 10:1 для Sb:Bi [2] и 4:1 для Bi:Sb [8]). Увеличение соотношения концентраций выше предельного ведет к частичному или полному наложению анодных пиков.

Разрешающую способность можно повысить путем изменения факторов, влияющих на ширину анодного полупика (σ , в). Последняя зависит от обратимости электродного процесса, числа электронов в анодном цикле, скорости изменения потенциала (ω , в/сек) и радиуса электрода (r , см) для ртутного капельного электрода. Как следует из уравнения анодного пика [9], для увеличения разрешающей способности метода (уменьшения времени выхода металла из электрода и, соответственно, уменьшения σ) необходимо уменьшить радиус электрода и скорость изменения потенциала [9,10].

По данным Э. А. Захаровой [11], для свинца при уменьшении скорости изменения потенциала от 1000 до 100 *мв/мин* ($r_k = 0,04$ см) ширина анодного полупика уменьшается от 108 до 43 *мв*. Изменение радиуса висячего, ртутного капельного электрода (на примере кадмия) от $9,6 \cdot 10^{-2}$ см до $1,6 \cdot 10^{-2}$ см приводит к уменьшению ширины полупика от 140 до 60 *мв* (при $w = 350$ *мв/мин*) [30]. Замена висячего ртутного капельного электрода на тонкую, толщиной в несколько микрон, пленку ртути, нанесенную на серебряную подложку, позволило наряду с повышением чувствительности в 2–3 раза повысить разрешающую способность метода [12, 13]. Ширина полупика на пленочном электроде также зависит от скорости изменения потенциала и толщины пленки (l , ρ) в определенном интервале значений l . По данным В. А. Иголинского [13] для таллия при толщине пленки 4μ σ не зависит от w в широком интервале потенциалов: от 1,67 до 640 *мв/сек*. Из теоретических расчетов де-Вриза и Ван-Далена [14] следует, что для пленок толщиной 4–10 μ l не зависит от σ (в интервале 0,3–2 *в/мин*) и составляет 40–50 *мв* (для таллия).

При толщине пленки 75–100 μ с ростом скорости изменения потенциала от 0,3 до 2 *в/мин* ширина полупика увеличивается от 40–50 до 90 *мв*. Эти расчеты пока не подтверждены экспериментально.

Уменьшение скорости изменения потенциала и радиуса электрода наряду с повышением разрешающей способности приводит к понижению глубины анодного пика, что может быть компенсировано выбором оптимальных условий [33]. При частичном взаимном наложении пиков определяемых ионов, при суммировании токов диффузионной ветви более электроотрицательного (I) элемента и кинетической более электроположительного (II) элемента возможно их разделение путем остановки изменения потенциала в момент достижения максимума на кривой анодный ток — потенциал для элемента I. После полного выхода металла из электрода регистрирующее устройство возвращается на линию остаточного тока, вновь включается изменение потенциала и регистрируется пик элемента II [16, 11, 13]. Более эффективным способом, чем ручная остановка изменения потенциала, является применение электронной разрешающей приставки, впервые предложенной для осциллографического полярографа [13] и использованной при разработке методики определения сурьмы в олове в присутствии меди и висмута [17]. Разработана конструкция и смонтирована электронная приставка к самопишущему полярографу 7-77-4Б [18] с линейно-меняющимся потенциалом. Возможности применения приставки показаны на примере определения свинца в присутствии таллия на солянокислом фоне ($\Delta\phi_a = 0,06$ в). Установлено, что при работе приставки в автоматическом режиме можно определять свинец и таллий в соотношении 8:1, а в принудительном режиме до 100:1 без поправок и до 500:1 с поправками по таблице поправок [18]. Принудительная остановка потенциала при потенциале несколько более отрицательном, чем равновесный потенциал более электроположительного элемента, позволяет определять последний даже в том случае, если он полностью маскируется значительным избытком более электроотрицательного, например, основного металла.

При избытке электроположительного металла применение приставки нецелесообразно, если равновесный потенциал более электроположительного элемента лежит отрицательнее потенциала анодного пика более электроотрицательного элемента, так как остановка приводит к частичному анодному растворению более электроположительного элемента, трудно учитываемому даже с использованием таблиц поправок. Если анодный пик более электроотрицательного элемента не проявляется

из-за суммирования токов обоих пиков, приставка не срабатывает в автоматическом режиме. Если не удастся увеличить Δf_a больше 0,06—0,10 в использовании разрешающей приставки или других, описанных выше приемов, применяют методы химического разделения: экстракцию и отгонку основы в виде легколетучих соединений. Как экстрагенты используются диизопропиловый, диэтиловый, изопропиловый эфиры и алкилфосфорные кислоты (например, при отделении ряда примесей от индия [19, 21]). При определении в олове меди, свинца и цинка основа отгонялась в виде четырехбромистого олова [21], германий при определении сурьмы и висмута — в виде тетрахлорида германия [2]. Практически не применяется пока в методе АПН соосаждение и ионообменные смолы. Применение химических методов разделения, хотя и дает хорошие результаты, однако увеличивает время анализа, трудоемкость работы; необходимое количество реактивов, посуды, увеличивает опасность внесения загрязнений.

Возможным путем устранения мешающего влияния основы (или другого мешающего элемента) без химического разделения является прием переноса электрода, заключающийся в разделении процессов электролитического накопления определяемых примесей и анодного растворения амальгам, т. е. в проведении этих процессов на разных фонах. Этим способом в осциллографической полярографии с накоплением определяли кадмий и свинец [23] в избытке $1:10^5$ и $1:10^6$ урана или железа; свинец в крови и медь в молоке [23]. Для устранения мешающего влияния водорода и меди на анодный зубец олова Филлипс и Шейн проводили электролиз на фоне 1,2 М НСl, а электрорастворение на фоне 0,1 КСl + 0,01 НСl [24]. С использованием для электрорастворения фона 0,1 N KCNS удалось определить следы цинка, меди, никеля и хрома в растворе Na_2HPO_4 [25].

Однако перенесение электрода в обычных условиях (на воздухе и с размыканием цепи) приводило к потерям сконцентрированных в капле примесей, вероятно, из-за окисления амальгам.

Для устранения потерь при переносе нами разработана конструкция электролизера, в котором перенесение электрода осуществляется без размыкания цепи и в инертной среде [26, 27]. Позднее описана ячейка, в которой смена электролита также проводится в инертной среде [28].

В операции по перенесению электрода после электролитического накопления капля амальгамы вместе с электролитическим ключом и пленкой смачивающего их электролита при замкнутой цепи и потенциале накопления переносится в атмосфере инертного газа сначала в промежуточный раствор для промывки электродов, а затем — в фон, в котором проводится анодное растворение амальгамы. Потери в таких условиях, как показывает опыт, практически отсутствуют. Техника переноса подробно описана нами ранее [26, 27].

Рассмотрим, в каких случаях целесообразно использование приема перенесения электрода для повышения разрешающей способности метода.

1. Устранение мешающего влияния основного металла, образующего амальгаму. Определение микропримесей в металлах, дающих амальгаму, без химического отделения основы возможно, если металл достаточно растворим в выбранном фоне и анодные пики примесей и основного металла можно разделить хотя бы с применением описанных выше приемов.

Если же после растворения основного металла в фоновом электролите анодные пики примеси и основы совпадают, то для анодного растворения амальгам можно выбрать такой фон, на котором потенциалы анодных пиков взаимно мешающих элементов значительно различаются за

счет комплексообразования или изменения степени обратимости. Например, при определении свинца в индии без химического отделения последнего можно использовать фон $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ ввиду хорошей растворимости в нем $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и значительного сдвига потенциала анодного пика индия в сторону более отрицательных потенциалов. При проведении накопления и анодного растворения свинца на этом фоне в некоторых случаях анодный пик индия маскирует анодный пик свинца (разница потенциалов пиков $0,05\text{ в}$). Также на фоне $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ близки потенциалы анодных пиков свинца, кадмия и таллия. Выбрав для анодного растворения (после переноса электрода) фон щелочной этилендиамина, получим разницу в потенциалах анодных пиков свинца и индия $0,3\text{ в}$, достаточную для определения свинца при значительном избытке индия. С другой стороны, в фоне $\text{KOH} + \text{этилендиамин}$ (2 мл) нельзя растворить навеску индия ($0,2\text{ г}$) из-за низкой растворимости нитрата индия полученного растворением в азотной кислоте металлического индия.

2. Устранение мешающего влияния основы, катион которой восстанавливается на ртутной капле без образования амальгамы. Мешающее влияние основы, содержащей такие катионы, как железо, молибден, кальций, ванадий, хром и т. д., заключается в увеличении остаточного тока и затруднении регистрации анодных пиков. Применение значительных токов компенсации не всегда возможно. Поэтому целесообразно проводить накопление на фоне основы, а анодное растворение — на фоне, свободном от мешающих компонентов. Примером является разработка методики определения меди в фосфорнокислом кальции (см. стр. 252 настоящего сборника) и определение меди в присутствии марганца [28].

3. Определение неорганических катионов в органических объектах. Накопление проводится в органическом фоне, а растворение — в неорганическом. Это позволяет использовать в анализе органических объектов обширные данные по потенциалам анодных пиков, выбору фонов для раздельного определения ионов и т. д., накопленный амальгамной полярографией при анализе неорганических объектов.

4. Прием перенесения электрода позволяет выбирать оптимальные условия для получения анодных зубцов определяемых элементов, используя один и тот же фон для накопления и различные фоны для анодного растворения амальгам. Так, например, при накоплении на фоне H_3PO_4 можно сконцентрировать в ртутной капле медь, свинец, таллий, кадмий, цинк. Для анодного растворения, накапливая повторно в одном и том же растворе, используем фоны: для меди и свинца $\text{KOH} + \text{этилендиамин}$, для таллия — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{трилон Б}$ [7] и др.

5. При одновременном определении нескольких примесей из одной полярограммы определение одного из элементов может быть затруднено вследствие необратимости, образования двойного зубца, мешающего влияния соседнего, обычно более электроотрицательного элемента, или ртути. В этом случае можно, сняв полярограмму на первом фоне, после повторного накопления провести анодное растворение на фоне, где этот элемент дает анодный зубец, пригодный для аналитических целей [29].

В литературе описаны методики, в которых при определении двух элементов вначале на одном фоне получают суммарный анодный зубец обоих элементов, затем из другой навески на другом фоне получают анодный зубец одного из элементов [20]. Величина зубца второго элемента определяется по разности между суммарным зубцом и зубцом первого элемента. При использовании приема переноса электрода для этой цели достаточно одной навески и 2-х фонов. В первом фоне регистрируется суммарный анодный зубец, во втором — анодный зубец только одного элемента (после переноса электрода). Однако для получения однозначных результатов более удобно подбирать такие фоны, на

которых после перенесения электрода каждый элемент давал бы отдельные, легко измеряемые зубцы.

Прием перенесения электрода может быть использован для определения электроотрицательных элементов на фонах, где регистрация анодных пиков этих элементов затруднена из-за мешающего влияния водорода. Накопление проводится на первом фоне в области выделения водорода, а анодное растворение амальгам — после перенесения электрода в фон, на котором мешающее влияние водорода на эти пики устраняется (щелочные, нейтральные фоны).

6. Принципиально возможно значительное повышение разрешающей способности при снятии катодных полярограмм в методе амальгамной полярографии с накоплением с использованием техники переноса электрода. Для этого после накопления примесей на выбранном фоне растворение проводится в пленку раствора, смачивающую электроды в процессе переноса. Затем снимаются катодные пики. Малый объем жидкости на поверхности электрода, приближающийся к объему ртутно-электрода, позволяет в катодном цикле полностью высадить сконцентрированный ранее металл, одновременно используя большой выбор фонов для разделения катодных пиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Завод. лабор., 30, 261, 1964.
2. Е. Н. Виноградова, А. А. Каменев. ЖАХ, 20, 1 (1965).
3. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. ЖАХ, 19, 2, 1961.
4. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Арефьева. Полярографический анализ, М., 1959.
5. Т. Тахакаши, Х. Шираи. Analyst, 5, 195 (1963).
6. Н. А. Месяц, М. С. Захаров, Б. Ф. Назаров, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 19, 959 (1964).
7. А. А. Каплин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1966.
8. Л. Ф. Заичко, В. Ф. Янкаускас, М. С. Захаров. Завод. лабор., XXXI, 3, 265, 1965.
9. В. Е. Городовых. Диссертация. ТПИ, Томск, 1964.
10. В. Е. Городовых. Настоящий сб., стр. 104.
11. Э. А. Захарова. Диссертация. Томский университет, Томск, 1965.
12. А. Г. Стромберг, В. А. Иголинский. Сб. Методы анализа химических реактивов и обочистых препаратов, М., 1963.
13. В. А. Иголинский. Диссертация. ТПИ, Томск, 1963.
14. De Vries, E. Van Dalen. I. Elektr. Chem., 9, 1961.
15. А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория, XXXII, 10, 1175, 1965.
16. W. Kemula, L. Galus, Z. Kublik. Nature, 182, 1228 (1959).
17. В. А. Иголинский, Л. Ф. Заичко, В. З. Башкатов. Изв. ТПИ, т. 128, 1964.
18. А. В. Конькова, А. Г. Стромберг. Настоящий сб., стр. 147.
19. Н. А. Месяц, Л. Ф. Заичко. Изв. ТПИ, Томск. 128, 1964.
20. С. И. Синякова, И. П. Маркова, А. Г. Дударева. ЖАХ, 18, 3, 337, (1963).
21. И. С. Левин, Л. В. Мищенко, Л. Ф. Заичко. Изв. СО АН СССР, (в печати).
22. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Завод. лабор., 26, 5, 1961.
23. R. Kalvoda, Proc. Inter-Symp., Pergamon Press, 288 (1961).
24. S. Phillips, I. Shain-Anal. Chem., 34, 262 (1962).
25. M. Van Sway, L. Deelder. Nature, 191, 241 (1961).
26. А. А. Каплин, М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, стр. 92, ИРЕА, М., 1963.
27. А. А. Каплин, Э. А. Захарова. Сб. Получение и анализ веществ высокой чистоты. «Наука», М., 1966.
28. M. Ariel, U. E. Eisner. I. Electroanal. Chem., 7, 4, 307 (1964).
29. В. М. Янкаускас, В. М. Пичугина, А. А. Каплин. Завод. лабор. (в печати).
30. Б. Ф. Назаров, А. Г. Стромберг. Труды конференции химиков. Томск, 1965.
31. С. И. Синякова. Труды комиссии по аналитической химии. М., Наука, 1965.
32. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Заводская лаборатория, 27, 6, 1961.
33. А. А. Каплин, А. Г. Стромберг. Настоящий сб., 108.