

М. С. ЗАХАРОВ, В. М. ПИЧУГИНА

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ВИСМУТА В ОЛОВЕ
ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ
ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

В работе [1] в качестве фона для одновременного определения микроконцентраций висмута, меди, свинца и цинка в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением был предложен щелочной раствор этилендиамина. Однако при длительном хранении этилендиамин постепенно разлагается (особенно на свету) и вследствие этого на полярограммах зубцы висмута и меди накладываются один на другой. По этой причине не представляется возможным определить содержание микроконцентраций висмута и меди в олове высокой чистоты. Содержание меди можно определять при полярографировании на щелочном фоне [2]; висмут же на этом фоне не дает устойчивых анодных зубцов. Однако в технике в настоящее время испытывается острая необходимость в высоко чувствительной методике определения микроконцентраций висмута в олове высокой чистоты.

Данная работа посвящена разработке методики определения микроконцентраций висмута в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением.

По литературным данным [3], устойчивые катодные волны висмута получаются на кислых фонах. Нами было изучено амальгамно-полярографическое поведение висмута на фонах серной и соляной кислоты различных концентраций. На основании сопоставления полярографического поведения висмута на различных кислотах мы остановились на фоне 0,25 М HCl. Кроме того, соляную кислоту можно легко очистить от примесей тяжелых металлов перегонкой ее в кварцевом перегонном аппарате.

Исследования показали, что на фоне 0,25 М HCl получается хороший анодный зубец висмута с потенциалом пика около 0,06 в (нас. к. э.). Глубина зубца в изученном интервале концентраций прямо пропорциональна концентрации висмута в растворе (рис. 1). Следовательно, содержание висмута можно определять методом добавок.

Потенциал зубца меди на этом фоне лишь на 0,16 в отрицательнее потенциала зубца висмута, но так как чувствительность по меди ниже чувствительности по висмуту, то ее 4—5-кратный избыток не мешает определению висмута. Кроме того, обычно в образцах чистого олова содержание висмута и олова Cu примерно одинаково. Более низкая чувствительность по меди, возможно, обусловлена образованием интерметаллического соединения меди с ртутью электрода [4].

Для определения микроконцентраций висмута избыток олова необходимо удалять. Удаление олова производится выпариванием его в виде SnBr_4 как предложено в [2]. С целью выяснения возможности соудетучивания микропримесей висмута с оловом были проведены исследо-

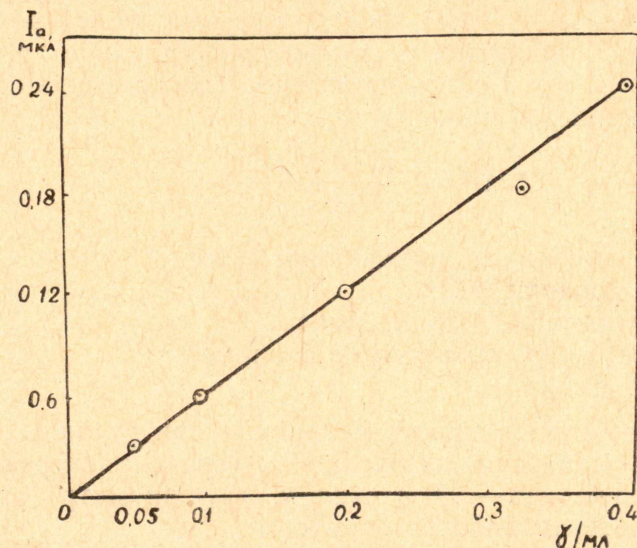


Рис. 1. Градуировочный график висмута.
Условия опыта: $\tau = 5$ мин; $\varphi_3 = -1,0$ в (нас. к. э.); $V = 2$ мл; $d_k = 0,08$ см; чув. $3 \cdot 10^{-3}$ мка/мм; фон 0,25 М НСl.

вания по выявлению оптимальной температуры выпаривания олова. Исследования проводились на заводском образце олова, содержащем висмут. Выпаривание проводилось при 300, 250 и 220°. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что при всех исследованных температурах содержание висмута в олове не меняется. Следовательно, при этих температурах не происходит соудетучивания микроконцентраций висмута. При температуре 300° полное удаление олова происходит в течение 10—12 минут, что вполне удовлетворяет требованиям выполнения анализа. Поэтому в дальнейших опытах выпаривание олова производилось при температурах 250—300°.

На основании проведенных нами исследований предлагается следующая методика определения микроконцентраций висмута в олове высокой чистоты.

Методика

Приборы: полярограф с самописцем или фотозаписью.

Реактивы: соляная кислота 0,25 М раствор. Кислота от тяжелых металлов очищалась четырехкратной перегонкой. Последняя перегонка проводилась в кварцевом перегонном аппарате.

Стандартный раствор висмута готовился растворением металлического висмута в азотной кислоте. 0,5 г тонко измельченного олова промывается слабым раствором азотной кислоты, растворяется в кварце-

Таблица 1

Результаты исследований по выяснению соудетучивания висмута

Температура выпаривания, °С	Содержание Вi в олове, %
300	$6,4 \cdot 10^{-6}$
250	$6,4 \cdot 10^{-6}$
220	$6,4 \cdot 10^{-6}$

вом стаканчике 4 мл HBr и 1 мл Br₂. Содержимое стаканчика выпаривается в герметичной стеклянной выпарительной камере при 250—300°. После выпаривания в стаканчик приливается 2 мл 0,25 М HCl (фон) и при потенциале в —1,0 в (нас. к. э.) в течение 10 минут проводится накопление примесей в ртутном электроде в электролизере, приведенном в [2]. После этого проводится полярографирование с потенциала —0,25—0,5 в (нас. к. э.). Содержимое висмута определяется методом добавок и рассчитывается по формуле.

$$\% \text{Bi} = \frac{h_1 \cdot v \cdot c \cdot 10^{-4}}{h_2 \cdot m},$$

где h_2 — глубина зубца от добавки висмута;
 v — объем добавки, мл;
 c — концентрация добавки, г/мл;
 h_1 — глубина зубца от висмута в олове;
 m — навеска олова.

Максимальная чувствительность методики (при глубине зубца в 4 мм) по висмуту при разработанных условиях (время электролиза 10 минут, потенциал электролиза —1,0 в (нас. к. э.), диаметр ртутной капли 0,08 см, чувствительность прибора $3 \cdot 10^{-9}$ а/мм при проведении анализа из навески олова в 0,5 г) составляет $2 \cdot 10^{-6}$ %.

По разработанной методике были проведены анализы ряда образцов олова высокой чистоты (табл. 2). Полярограммы одного из анализов приведены на рис. 2.

Считаем приятным долгом выразить благодарность проф. А. Г. Стромбергу за ценные советы при выполнении и обсуждении работы.

Таблица 2

Результаты анализа олова высокой чистоты на содержание висмута
 Условия опыта: навеска олова — 0,5 г; $V = 2$ мл;
 $\tau = 10$ мин; чувствительность — $3 \cdot 10^{-3}$ мка/мм;
 $d_k = 0,08$ см.

№ проб	Содержание висмута в олове, %
1	$3,1 \cdot 10^{-5}$; $2,1 \cdot 10^{-5}$
2	$3,3 \cdot 10^{-6}$; $3,3 \cdot 10^{-6}$; $3,9 \cdot 10^{-6}$
3	$6,4 \cdot 10^{-6}$; $6,4 \cdot 10^{-6}$; $6,4 \cdot 10^{-6}$

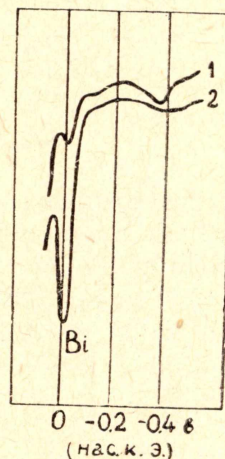


Рис. 2. Полярограммы анализа образца олова. Условия опыта: $\tau = 10$ мин; $\varphi_{э} = -1,0$ в (нас. к. э.); $V = 2$ мл; $d_k = 0,08$ см; чув. $6 \cdot 10^{-3}$ мка/мм.

1. Полярограмма образца олова. 2. То же, но с добавкой 0,05 г/мл стандартного раствора висмута.

Выводы

Разработана методика определения микроконцентраций висмута в олове высокой чистоты. Метод основан на отделении избытка олова выпариванием его в виде SnBr₄ с последующим определением висмута методом амальгамной полярографии с накоплением. Приведены результаты анализа некоторых образцов олова, характеризующие их воспроизводимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых, М. С. Захаров, В. Н. Пичугина. Определение микропримесей Вi, Си, Рb и Zп в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением на фоне щелочного раствора э. д. а. Завод. лабор. (в печати).
 2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Определение ультрамикропримесей Си, Рb Zп в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением. Заводская лаборатория, 27, вып. 5, 517 (1961).
 3. Г. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ. М., стр. 326, 1959.
 4. А. И. Зебрева. Электрохимия растворов и металлических систем. Изд. АН Каз. ССР, стр. 55, 1962.
-