

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, НИКЕЛЯ,
КОБАЛЬТА, ЦИНКА И КАДМИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ
ПРИСУТСТВИИ

Д. П. Малюга

Биогеохимическая лаборатория Академии Наук СССР

За последние десять лет в заводских лабораториях и научно-исследовательских институтах СССР получил широкое распространение поляррографический метод. Он позволяет быстрое количественное и качественное определение химических элементов и их соединений в самом разнообразном материале^{1, 2, 3}. На многих заводах Советского Союза и за границей поляррографический метод применяется как экспрессный метод по контролю производства цветных и черных металлов для автомобильной и танковой промышленности, авиазаводов и т. д. Биогеохимическая лаборатория Академии Наук СССР разработала и внедрила в практику некоторых оборонных заводов г. Казани целый ряд поляррографических методов, например, поляррографическое определение цинка в магниевых сплавах, поляррографическое определение свинца в бронзах, меди, никеля и кобальта в никелистых сталях и др.⁴.

Предлагаемый в настоящей статье поляррографический метод разработан для определения малых количеств меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия в горных породах, минералах; природных водах, во всевозможных металлах и их сплавах.

Существующие химические и физико-химические методы определения малых количеств меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия или слишком громоздки и неудобны, как, например, дитизионовый метод определения цинка и кадмия, или недостаточно точны для многих целей, как спектрографический и электролитический методы (см. сводки К. Геллера⁵ 1932 г., Л. Стари⁶ 1934 г., Скотта⁷ и др.).

Большим преимуществом поляррографического метода перед химическими является возможность определения одновременно на одной поляррограмме нескольких элементов, а перед спектрографическим и рентгено-спектрографическим — его большая точность и чувствительность, позволяющие количественное определение десятых долей гамма металла в навеске.

Поляррографическим определением металлов занимались К. Сухий⁸ 1931 г. и Працлер⁹ 1931 г., Х. Хон¹⁰ 1937 г., Г. Тангейзер и Г. Маассен¹¹ 1937 г., Р. Краус и И. Новак¹² 1936 г., Р. Стоут, Ж. Леви и Л. Вильямс¹³ 1938 г., К. Геллер, Г. Кухля и Ф. Машек¹⁴, А. А. Резников¹⁵ и др., критическую оценку работ которых мы даем в своей диссертации²¹.

Для разделения тяжелых металлов по „поляррографическим“ группам* и для обогащения их из иногда больших объемов раствора, например, при определении металлов в природных водах и т. п., мы

* Группы элементов, не мешающих друг другу при одновременном поляррографическом их определении.

применили рубановую кислоту — диамид-дитиошавелевой кислоты ($\text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{SCNH}_2$), предложенную впервые в качестве реактива на медь, никель и кобальт П. Рей и Р. Рей¹⁶.

Рубановая, или, иначе, рубановодородная кислота образует с тяжелыми металлами внутрикомплексные соединения циклического строения.

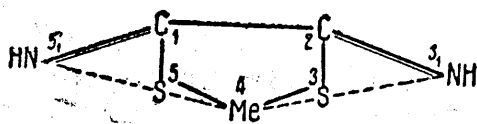


Рис. 1

Эти соединения, по данным П. Рей¹⁷, практически не растворимы в водных слабо щелочных растворах. Чувствительность реакции с рубановодородной кислотой в водных растворах для меди

1:30 000 000, никеля 1:7 000 000 и кобальта 1:30 000 000. По нашим наблюдениям, чувствительность реакции значительно выше в присутствии амонийных солей.

Исследования С. А. Вознесенского^{18, 19} показали, что рубановая кислота является групповым реактивом для ряда металлов, занимающих средние места больших периодов менделеевской системы*:

— CrMn	FeCoNiCuZn	GaGe —
— MoMaRuRh	PdAgCd	ZrSn —
— W Re OsIr	PtAuHg	TlPbBi —

Для отделения меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия от железа и некоторых других элементов мы проводили осаждение их рубановой кислотой в присутствии лимонной кислоты в слабо аммиачной среде. Полученные рубанаты легко растворяются в азотной кислоте, после чего исследуются полярографическим методом.

Как известно, при полярографическом анализе в аммиачной среде потенциалы выделения цинка и кобальта почти совпадают. Это обстоятельство затрудняет одновременное с цинком определение кобальта, особенно при малом его содержании. Поэтому в своем методе мы рекомендуем предварительное отделение кобальта α -нитрозо- β -нафтолом из уксуснокислого раствора по методу М. Ильинского и Кнорре²⁰ и самостоятельное его полярографическое определение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Солянокислый раствор исследуемого вещества после отделения кремневой кислоты переносится в стакан емкостью от 300 до 500 мл и после прибавления 5 мл 10% лимонной кислоты нейтрализуется аммиаком до слабо щелочной реакции. К полученному раствору прибавляется 5 мл 0,5% спиртового раствора рубановой кислоты и раствор оставляют стоять некоторое время. Выпавший хлопьевидный осадок рубанатов меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия отфильтровывается через плотный бумажный фильтр и осадок промывается 1% раствором хлористого аммония. Фильтр вместе с осадком переносится в маленькую кварцевую чашку, слегка подсушивается, разрушается несколькими каплями крепкой серной кислоты и после удаления избытка ее прокаливается в электрическом муфеле при температуре 450°. Образовавшийся зольный остаток растворяется несколькими каплями соляной кислоты, кислота почти нацело удаляется, прибавляется 2—3 мл воды, раствор переносится в стакан емкостью в 50 мл, прибавляется 5 мл 80% уксусной кислоты и 0,5 мл 3% раствора α -нитрозо- β -нафтола в смеси этилового спирта и 50% уксусной

* Металлы, находящиеся между пунктирными линиями.

кислоты. Объем доводится водой до 10 мл. Затем стакан покрывается часовым стеклом, и раствор подогревается в течение часа на водяной бане при температуре 80° . После охлаждения в стакан прибавляется 1 мл 12% соляной кислоты для растворения, возможно, выпавших соединений меди, никеля, цинка и кадмия и раствор фильтруется через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывается два раза горячей 12% соляной кислотой, затем 50 мл горячей воды. В фильтрат нацело переходят медь*, никель, цинк и кадмий, а на фильтре остается кобальт. Фильтрат выпаривается досуха, остаток смачивается несколькими каплями крепкой серной кислоты и прокаливается в кварцевой чашке. Кобальт прокаливается отдельно. Полученные остатки растворяются несколькими каплями соляной кислоты и подвераются поляррографическому исследованию.

При поляррографическом определении меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия берется 0,02 н. хлористый аммоний и производится определение в слабо аммиачном растворе (0,1 н. NH_4OH). Потенциалы полуволи выделения элементов при этом следующие: меди — 0,36v, никеля — 0,90v, кобальта — 1,20v, цинка — 1,20v и кадмия — 0,65v**. Для устранения максимумов на кривых в электролизируемый раствор прибавляется на 10 мл 0,5 мл 0,1 н. хлористого кальция и 3 капли 1% водного раствора агар-агара. Таким образом, перед поляррографическим измерением необходимо иметь следующие реактивы:

- 1) 0,1н. раствор хлористого аммония;
- 2) 0,1н. раствор хлористого кальция;
- 3) 1% раствор агар-агара;
- 4) нормальный раствор аммиака.

Перед определением растворы хлористых соединений меди, никеля, цинка, кадмия и отдельно кобальта переносятся в измерительные колбочки в 10 мл. К раствору прибавляется 2 мл 0,1н. хлористого аммония, 0,5 мл 0,1н. хлористого кальция, 1 мл нормального аммиака и 3 капли 1% агар-агара. Объем строго доводится до 10 мл водой и тщательно перемешивается. Часть раствора отфильтровывается в небольшой электролизер, в который предварительно была прибавлена очищенная ртуть, прибавляется кристаллик сернистого натрия. После этого снимается поляррограмма обычным порядком. Полученные кривые сравниваются со стандартными и на их основе производится точный количественный расчет содержания интересующих нас элементов. Для примера приводим поляррограмму, снятую при анализе воды р. Акбуры, и ниже расчет содержания никеля.

Из рис. 1 мы видим, что высота волны никеля при чувствительности гальванометра $S=1/20$ равна 25 мм. Волна для 0,07210 мг стандартного раствора никеля в том же объеме при чувствительности $S=1/20$ равнялась 24 мм. Величина пробы воды 7,7 л. На основе

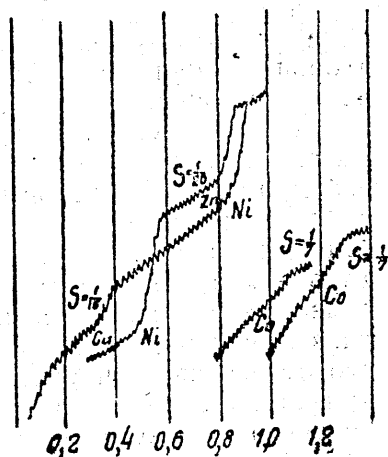


Рис. 2 Чувствительность гальванометра 1-20 Акк. 4v

* Часть меди поступает в осадок и определяется вместе с кобальтом на отдельной поляррограмме.

** Приведены наблюдаемые потенциалы на поляррографической кривой.

этих данных, путем простого уравниения рассчитывается процентное содержание никеля в воде, равное:

$$\frac{0,07210 \cdot 20 \cdot 25 \cdot 100}{20 \cdot 24 \cdot 7 \cdot 700 \cdot 000} = 0,0000009756\%, \text{ или } 1,0 \cdot 10^{-6}\%.$$

Подобным же образом производится расчет для всех остальных элементов.

Проверка метода производилась на чистых солях и на исследуемом материале. Нам необходимо было установить чувствительность метода, полноту отделения меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия рубеоновой кислотой, а также полноту отделения кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом. Для проверки был взят вначале раствор, содержащий в среднем по 0,1 мг меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия в 1 л. К раствору были прибавлены рубеоновая кислота в спиртовом растворе, хлористый аммоний (1 г на 100 мл) и несколько мл 10% лимонной кислоты. После слабого подщелачивания аммиаком до изменения окраски от слабокоричневой к темной рубеоанаты выпадают из раствора и через известный промежуток времени отфильтровываются. Если содержание металлов в растворе очень мало, необходимо дать ему постоять до следующего дня и затем фильтровать. После отделения и прокаливания рубеоанатов зольный остаток растворялся в кислоте и исследовался полярографически. Одновременно рядом была снята полярограмма раствора, содержащего такие же количества металлов, но без предварительного осаждения (рис. 2, полярограммы I и II). Затем из раствора, содержащего такие же количества меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия, кобальт был отделен при помощи α -нитрозо- β -нафтола. После аналогичной обработки (растворения, прокаливания) были получены полярографические кривые III и IV (рис. 2).

На первой полярограмме совершенно отчетливо видны волны меди, кадмия, никеля и одна общая волна цинка с кобальтом. На второй полярограмме мы видим то же самое. Измерение высоты волн никеля на первой и второй полярограммах показывает незначительное их отличие. Так, высота волны первой кривой равна 20 мм, а высота волны второй кривой — 20,5 мм. Подобные же результаты наблюдаются и в отношении остальных элементов. Следовательно, рубеоновая кислота практически нацело осаждает медь, никель, кобальт, цинк и кадмий из очень разбавленных растворов. Третья полярограмма была снята после отделения кобальта. Здесь наряду с волной меди, никеля и кадмия видна совершенно отчетливо волна цинка. Наконец, на четвертой полярограмме снят один кобальт после его отделения от первых четырех элементов. Плавная поднимающаяся кривая вплоть до волны кобальта говорит о том, что в растворе совершенно отсутствуют медь, никель, цинк и кадмий. Сумма высот волн цинка третьей полярограммы и кобальта четвертой полярограммы равна суммарной их высоте на первой и второй полярограммах, полученных до выделения кобальта. Резкий подъем и изгиб волны цинка в третьей полярограмме говорит о полном отделении кобальта, потенциал выделения которого несколько более положительный, что всегда приводит к размыву волны цинка при совместном его присутствии с кобальтом. Из этого опыта мы убеждаемся, что при выделении меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия рубеоновой кислотой и при последующем прокаливании в муфеле мы практически не имеем потерь. С другой стороны, отделение кобальта α -нитрозо- β -нафтолом способствует хорошему разделению кобальта и цинка.

После многократной проверки на чистых реактивах необходимо было проверить точность метода на испытуемом материале. Для этой

цели мы взяли один из трудных случаев, когда содержание металлов в материале практически находится за пределами определяемости лучшими аналитическими методами. Были взяты две пробы воды Москвы-реки. В одну из них мы прибавили 0,03634 мг меди, 0,03605 мг никеля и 0,02121 мг кобальта. По проведении всего процесса концентрации воды, осаждения металлов и полярографического измерения были получены результаты, приведенные в табл. 1.

Из таблицы видно, что, несмотря на очень малое количество меди, никеля и кобальта в речной воде, их вполне возможно определить этим методом. Кроме подобного рода проверки, данные полярографических определений сравнивались с колориметрическими. Так, например, содержание никеля в р. Остре, найденное полярографическим методом, равно $1,9 \cdot 10^{-7} \%$, а найденное колориметрическим методом (в виде иод-никель-диметилглиоксима) равно $1,8 \cdot 10^{-7} \%$. Как видно из этих данных и из ряда других, которые мы здесь не приводим, расхождение между этими двумя методами незначительно.

Для проверки зависимости между концентрацией элементов в растворе и величиной диффузионного тока нами были взяты несколько растворов с различной концентрацией никеля, на основе которых была построена калибровочная кривая для никеля: 1) 0,000030н.; 2) 0,000060н.; 3) 0,00012н.; 4) 0,00018н.; 5) 0,00024н.; 6) 0,00030н. NiCl_2 .

После полярографического исследования была получена следующая полярограмма:

Таблица 1

Происхождение	№ пробы	Величина пробы, мл	Найденное количество металлов за вычетом добавки из первой пробы, %			Расхождение между первой и второй пробами (в % от абсолютного количества металлов)		
			Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
Москва-река у г. Звенигорода (июль 1936 г.)	1	7 500	0,000000235	0,0000001201	0,00000008107	3,0	4,0	3,5
	2	7500	0,0000002160	0,0000001252	0,00000008425			

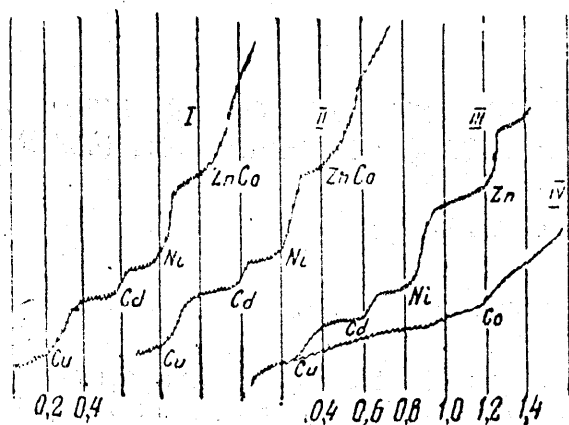


Рис. 3. Чувствительность гальванометра 1-20 Акк. 4v

На основе величин высот волн токов выделения никеля на капельном катоде была построена калибровочная кривая, показывающая зависимость высоты волны от концентрации элемента в растворе.

Из анализа калибровочной кривой легко установить линейную зависимость между концентрацией никеля в растворе „С“ и величиной диффузионного тока выделения металла на катоде *id*.

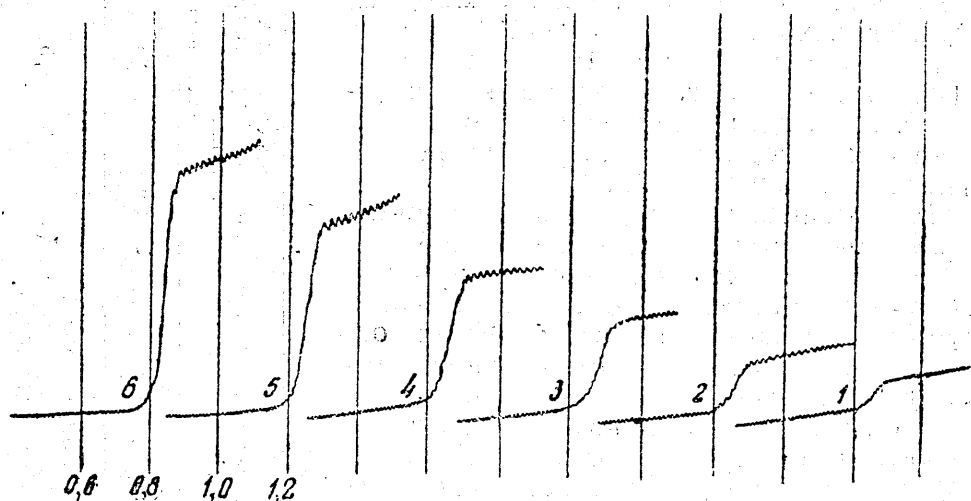


Рис. 4. Калибровочная кривая

ВЫВОДЫ

Предложен метод полярографического определения малых количеств Cu, Ni, Co, Zn и Cd в породах, минералах, природных водах, металлах и сплавах и т. д. Метод основан на совместном осаждении этих элементов рубеоновой кислотой в присутствии лимонной кислоты в аммиачной среде. Отделение кобальта α -нитрозо- β -нафтолом позволяет одновременное полярографическое определение меди, никеля, цинка и кадмия и отдельно кобальта. Этот метод дает возможность определять десятые гамма металла в навеске с точностью 2—3%.

POLAROGRAPHICAL DETERMINATION OF COPPER, NICKEL, COBALT, ZINC AND CADMIUM IN CASE OF THEIR JOINT PRESENCE

D. P. Maluga

Summary

A new method has been proposed for the polarographic determination of small amounts of Cu, Ni, Co, Zn and Cd in rocks, minerals, natural waters, metals and alloys etc. The method is based on a joint precipitation of these elements by rubeanic acid in the presence of citric acid in ammonium hydroxide medium. The separation of cobalt by using α -nitroso- β -naphthol makes possible the simultaneous polarographical determination of copper, nickel, zinc and cadmium and separately that of cobalt. This method makes it possible to determine decimals of gamma of the metal in a weighed portion within 2—3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский: Полярнографический метод, Л. (1937).—2. А. П. Виноградов. Труды Всес. аналит. конфер., т. I (1940).—3. А. А. Добрянская и М. Б. Нейман. Зав. лаб., 8, № 3 (1939).—4. Бюллетень № 1 методов полярнографического анализа.—5. K. Heller. Mikrochemie, 12, 375 (1933).—6. L. Stary. Mikrochemie, 15, L. I. (1934).—7. W. Scott. Stand. Methods of Analysts, New York, Ia, 11, (1938).—8. N. Suchy. Chemicals News, 143, 213 (1931).—9. I. Prajzler. Coll. of Czechoslovak. Chem. Communications, III, № 3—9, 406 (1937).—10. H. Hohn. Zts. Electr., 43, № 2 (1937).—11. G. Thanheiser u. Maassen. Arch. Eisenhüttenwes., 10, 441 (1937).—12. R. Kraus a. I. Novak. Coll. of Czechoslovak. Chem. Communications, X, № 11 (1938).—13. P. O. Stout, J. Levy a. L. Williams. Cell. of Gzecheslovak. Chem. Communications, X, № 2—3, 129 (1938).—14. K. Heller, G. Kuchla u. F. Mashek. Mikrochemie, 18, 193 (1938).—15. А. А. Резников. Материалы ЦНИГРИ, 3, 36 (1938).—16. P. Ray a. R. Ray. Quarterly. J. Ind. Chem. Soc., 3, 118 (1926).—17. P. Ray. Zts. anal. Chem., 79, 94 (1930).—18. С. А. Вознесенский. Внутрикмплексные соединения, М. (1938).—19. С. А. Вознесенский, М. Пазельский и И. Цинн. Труды ин-та чист. хим. реакт., 16, 98 (1938).—20. M. Huynsky u. G. Knorre. Ber., 18, 699 (1895).—21. А. П. Малюга. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Библ. Биогел. АН СССР (рукопись).

Поступило в Редакцию
19 ноября 1942 г.