

С. А. ПЛЕТЕНЕВ | Т. В. АРЕФЬЕВА, Э. М. ТАЛЬ и Э. И. Дубовицкая

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

(Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов)

Нами разработан и внедрен в промышленную практику заводов цветной металлургии ряд новых методов полярографического анализа, оказавшихся весьма эффективными и дающих большую экономию во времени анализа и реактивах.

При разработке этих методов дальнейшее развитие получило использование в качестве основного электролита («фона») раствора солей анализируемых металлов. Эта идея нами впервые была применена при разработке методов анализа цинковых растворов<sup>1</sup>. Использование раствора солей анализируемого металла в качестве фона дает возможность осуществить нужное определение, не подвергая пробу какой-либо химической обработке, на что обычно уходит основное количество необходимого на анализ времени.

Практическое осуществление эта идея получила в разработанных нами методах анализа: металлического кадмия на содержание в нем свинца, меди и цинка; растворов при гидрометаллургическом получении кобальта или металлического кобальта на содержание в них меди, свинца и никеля, а также металлического никеля, никелевого

электролита и солей никеля на содержание меди и свинца.

Нами разработан также целый ряд полярографических методов для анализа таких металлов, соли которых не могут служить в качестве основного раствора при полярографическом определении в них примесей. В этом случае, несмотря на необходимость предварительного отделения примесей от основного металла, полярографические методы также часто оказываются весьма эффективными.

При помощи разработанного нами метода анализа олова и оловянных припоев можно из одной навески олова на одной полярограмме получить содержание в олове меди, висмута, свинца и кадмия.

С. А. Плетеневым и Э. М. Таль разработан метод определения олова, сурьмы, цинка, меди и висмута в металлическом свинце.

Весьма эффективными для обогатительных фабрик цветной металлургии оказались разработанные С. А. Плетеневым и Э. И. Дубовицкой экспрессные методы анализа цинковых, свинцовых и кадмиевых руд, а также хвостов от обогащения этих руд, которые, значительно сокращая время анализа, сочетают упрощенный, но тем не менее количественный метод разложения этих продуктов с полярографическим методом анализа.

Ниже публикуется ряд наших работ по полярографическому анализу цветных металлов.

<sup>1</sup> С. А. Плетенев, Т. В. Арефьева. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. II (1953), изд. Акад. Наук СССР.

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАДМИИ

Согласно существующему стандарту ГОСТ 1467—42 металлический кадмий, выпускаемый нашими заводами, подвергается анализу на содержание в нем меди, свинца, цинка и железа. Определение этих примесей за исключением железа, общепринятыми химическими методами длительно и требует значительного расхода ряда дефицитных в настоящее время реагентов.

Примеси меди и свинца в металлическом кадмии определяются с использованием в качестве основного раствора («фона») соли самого анализируемого металла (в данном случае кадмия), совершенно аналогично тому, как это было сделано нами применительно к цинку<sup>2</sup>, кобальту<sup>3</sup> и ряду других металлов.

Проделанные опыты показали, что на фоне хлористого кадмия можно получить хорошо образованные волны меди и свинца, высота которых находится в строгом соответствии с концентрацией ионов меди и свинца в растворе.

На рис. 1 показаны две полярограммы для раствора хлористого кадмия, содержащего 50 г Cd в литре, к которому добавлены соли свинца и меди при концентрации в 40 и 20 мг/л. Нами установлено, что содержание меди и свинца в кадмии, равное для каждого элемента 0,005%, может быть установлено вполне отчетливо.

Крессин и Вагнер<sup>4</sup> не рекомендуют проводить определение свинца на фоне хлористого кадмия, вследствие возможности слияния волн кадмия и свинца из-за близости их потенциалов восстановления. По этой причине они предлагают перед полярографированием

отделять свинец от кадмия. Как показали наши опыты, эти опасения являются излишними и слияние волн кадмия и свинца не наблюдается даже при весьма высоком содержании в растворе кадмия и малом содержании свинца. Непосредственное же определение свинца совместно с медью на фоне хлористого кадмия делает предлагаемый метод особенно эффективным.

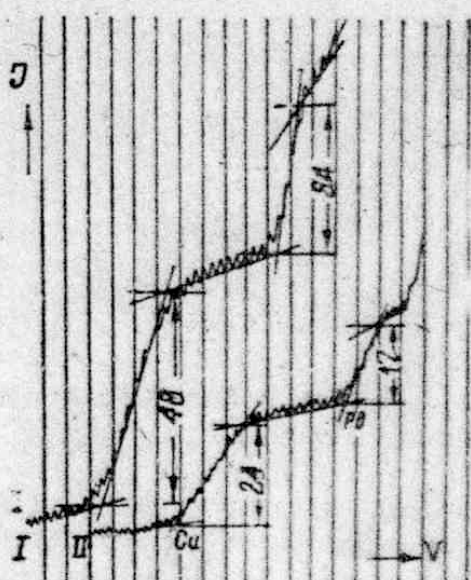


Рис. 1. Полярограммы свинца и меди в растворе хлористого кадмия:

I — 40 мг/л Cu — 40 мг/л Pb;  
II — 20 мг/л Cu — 20 мг/л Pb.

Определение цинка в металлическом кадмии представляет собой задачу более трудную по сравнению с определением в нем меди и свинца, поскольку потенциал восстановления цинка более отрицателен, чем потенциал восстановления кадмия. Примесь может быть определена аналогично примесям меди и свинца с использованием раствора соли кадмия в качестве фона. В этом случае необходимо предварительное отделение цинка от кадмия. Для этой цели мы воспользовались методом выделения кадмия на стружку металлического алюминия (как известно содержащейся в рас-

<sup>1</sup> Работа проведена С. А. Плетеневым и Т. В. Арефьевой.

<sup>2</sup> С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева. Заводская лаборатория, VII, 5 (1938). Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II (1943).

<sup>3</sup> С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева. Заводская лаборатория, XII, 1 (1946).

<sup>4</sup> Krössin u. Wagner. Metall u. Erz. 38, 199 (1941).

творе ион цинка под действием металлического алюминия не восстанавливается) <sup>5</sup>.

При этом соль алюминия может служить в качестве фона при полярографическом определении цинка.

На рис. 2 приведены полярограммы, на которых отчетливо вид-

20 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Отбирают в электролизер примерно 20 мл раствора и пропускают ток водорода в течение 20 мин., полярографируют при подходящей чувствительности гальванометра, подбираемой

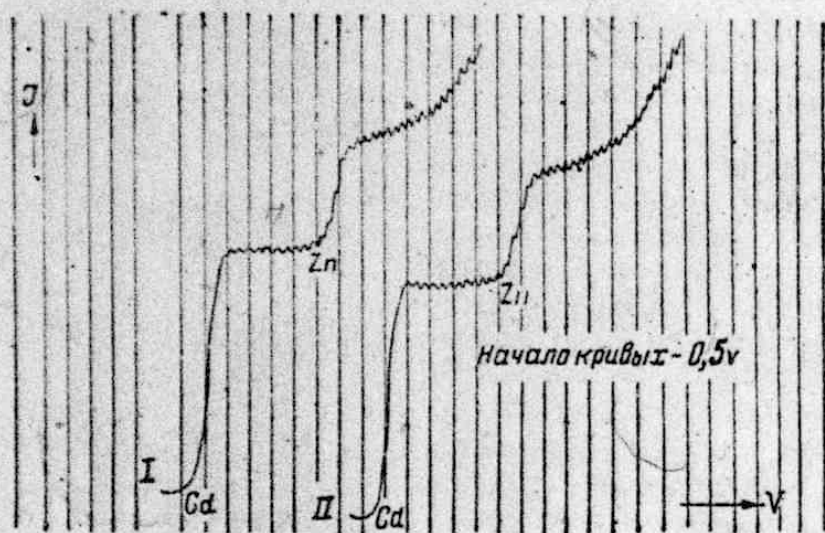


Рис. 2. Полярограммы кадмия и цинка, полученные на фоне хлористого алюминия.

ны волны кадмия и цинка, полученные на фоне хлористого алюминия. Волна кадмия при этом получается за счет неполного удаления его из раствора; при небольшом количестве оставшегося в растворе кадмия это не мешает определению цинка.

#### Определение меди и свинца

Ход анализа. Навеску 5 г Cd помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл, приливают 60 мл HCl (1:3) и нагревают до кипения. Затем осторожно приливают в два приема 2—3 мл HNO<sub>3</sub> (1,40) и по растворению кадмия выпаривают раствор досуха. Приливают 10 мл HCl (1,19) и вновь упаривают до небольшого объема, охлаждают, растворяют в

визуально. Скорость капания ртути устанавливают 10 капель в 15 сек., напряжение аккумулятора 1 в. Содержание примесей в испытуемой пробе определяют методом добавок.

Расчет содержания определяемого металла по методу добавок производят по формуле:

$$x = \frac{H_2 \cdot V}{K \cdot 1000 \cdot a} \cdot 100, \%$$

$K$  — коэффициент пересчета, равный  $\frac{H}{C}$ ;  $H = H_1 - H_2$  — разность высот волн в мм, отвечающая концентрации введенного в испытуемый раствор металла;  $C$  — концентрация иона металла, введенного в испытуемый раствор, мг/л;  $H_1$  — высота волны определяемого металла при введении типового раствора, мм;  $H_2$  — высота волны определяемого металла, мм;

<sup>5</sup> Аналогичным методом для целей полярографического определения цинка в кадмии пользуется в своей работе, полученной нами, уже после окончания данного исследования, Д. Кошар, Апп. Chem. Abstr. 31, 227 (1941).

- V — объем мерной колбы, в которую собрана проба, мл;  
 а — навеска испытуемого металла, мг.

### Определение цинка

Ход анализа. Навеску 10 г Cd помещают в колбу Эрленмейера, емкостью 500—600 мл, приливают 120 мл HCl (1:3) и нагревают до кипения. Затем осторожно, в два приема, приливают 2—3 мл HNO<sub>3</sub> (1,40). По окончании растворения кадмия раствор охлаждают, прибавляют для поддержания определенной кислотности раствора 20 мл HCl (1:3) и вносят небольшими порциями 5 г Al в виде тонкой фольги или стружки. Дают постоять 10—20 мин. и вносят последнюю порцию. Эта последняя порция должна остаться совершенно чистой, не покрытой кадмием.

Фильтрат упаривают до объема 25—30 мл, переносят в мерную колбу, емкостью 50 мл, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Отбирают в электролизер примерно 20 мл раствора, пропускают через него ток водорода в течение 20 мин. и полярографируют при подходящей чувствительности гальванометра, подбираемой визуально.

Поскольку потенциал восстановления цинка является более отрицательным, чем у кадмия, необходимо, если в растворе останутся значительные количества кадмия, снимать кривую не с нуля, а примерно с пятого-шестого деления шкалы потенциометра (при аккумуляторе в 2 в). «Зайчик» надо установить на начало полярограммы по ординате.

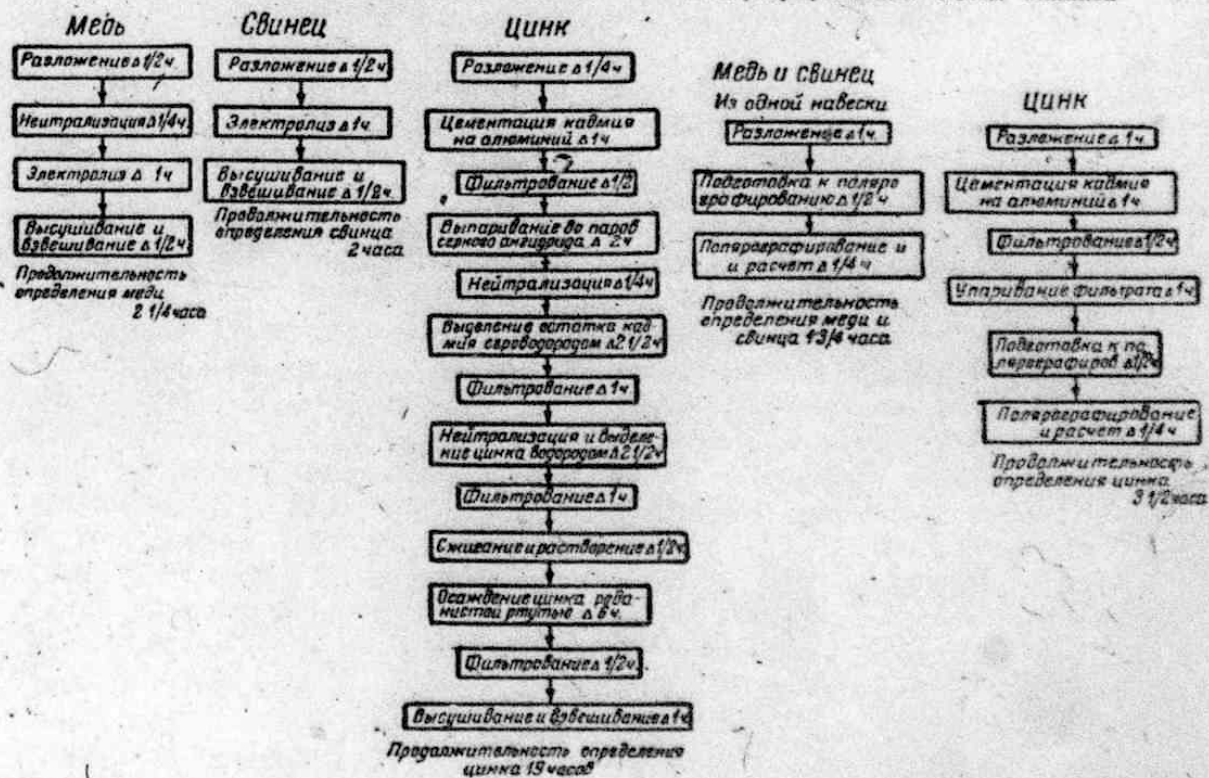
Скорость капания ртути 10 капель в 15 сек.

Содержание примеси цинка в ис-

### СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАДМИИ ВСЕХ МАРОК

Метод химического анализа по ГОСТ 1467—42.

Полярографический метод анализа



Избыток алюминия с выделенным кадмием отфильтровывают через вату или фильтробумажную массу и промывают три раза по 20 мл HCl (1:50).

пытуемой пробе определяют методом добавок и рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной выше.

Результаты, полученные при по-

Таблица 1

## Сравнительные результаты определения меди и свинца

Марка	Химическим методом, %		Полярнографическим методом, %		Марка	Химическим методом, %		Полярнографическим методом, %	
	Cu	Pb	Cu	Pb		Cu	Pb	Cu	Pb
№ 85	0,013	0,040	0,014	0,038	№ 2	0,024	0,200	0,020	0,180
№ 12	0,120	0,025	0,126	0,023	№ 3	0,021	0,020	0,020	0,018

Таблица 2

## Результаты определения цинка

Марка	Содержание Zn в навеске мг	Введено в навеску Zn мг	Получено Zn, мг	Содержание Zn первоначальное %	Марка	Содержание Zn в навеске мг	Введено в навеску Zn мг	Получено Zn, мг	Содержание Zn первоначальное %
№ 85	3,30	Не введено	3,30	0,0170	№ 3	1,65	Не введено	1,63	0,0076
№ 85	3,30	4,00	7,20	0,0166	№ 3	1,65	4,0	5,60	0,0076
№ 85	3,30	2,00	5,30	0,0170	№ 3	1,65	2,0	3,70	0,0078

менении разработанных методик, могут быть иллюстрированы сопоставлением данных полярнографиче-

ского и общепринятых химических методов анализа, приведенных в табл. 1 и 2.

## II. КОНТРОЛЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В процессе получения кобальта на наших предприятиях необходимо возможно быстрее, без какой-либо специальной подготовки пробы, проводить определение меди и свинца в растворах, поступающих на осаждение гидроокиси кобальта. Для этой цели полярнографический метод оказался наиболее эффективным и поставленная задача была нами успешно разрешена с использованием в качестве фона непосредственно самого кобальтового раствора.

Следует отметить, что полярнографический метод особенно ценен в том отношении, что он позволяет достаточно точно и надежно устанавливать наличие в кобальтовых растворах и в сухой гидроокиси кобальта небольшой примеси свинца, определение которого в такого рода продуктах обычными химическими методами представляет в до-

статочной степени сложную задачу. Даже разработанный Ю. А. Черниковым и принятый ГОСТ 741-41 метод определения с применением дитизона требует весьма кропотливой и длительной предварительной обработки пробы.

Как показали наши опыты, медь и свинец дают на фоне хлористого или сернокислого кобальта хорошо выраженные диффузионные волны, высота которых находится в полном соответствии с концентрацией катионов данных металлов в растворе и в испытанных нами пределах (от 10 до 100 г/л) не зависит от концентрации кобальта.

Характер полученных полярнограмм виден на рис. 1. В целях подавления максимумов на поляризационных кривых, имеющих место в рассмотренном случае, рекомендуется введение в испытуемый раствор небольших количеств столярного клея (рис. 2).

Наряду с определением в ко-

бальтовых растворах меди и свинца, по ходу технологического процесса в указанных растворах требуется определить также содержание никеля. Для этого мы использовали работу Лингейна и Керлингера<sup>2</sup>, предложивших раздельное

Расчет производят методом добавок.

Определение меди и свинца в сухой гидроокиси кобальта. Навеску 5 г гидроокиси помещают в стакан емкостью 150—200 мл, растворяют при нагревании 30 мл HCl (1,19), раствор упаривают почти досуха (до темно-синего окрашивания остатка), охлаждают, приливают 15—20 мл

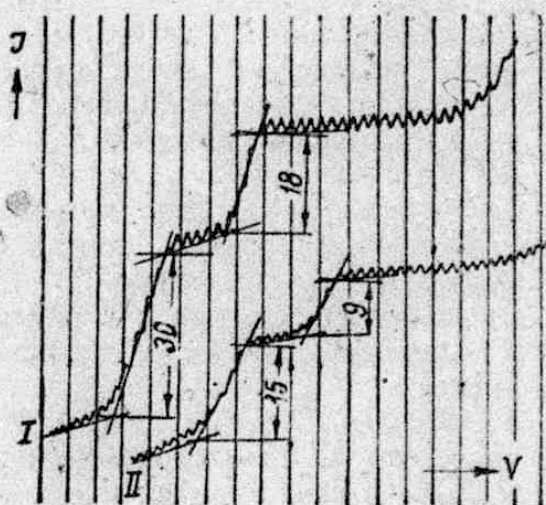


Рис. 1. Полярограмма меди и свинца на фоне хлористого кобальта (100 г/л Co):

I — 40 мг/л Cu и 40 мг/л Pb;  
II — 20 мг/л Cu и 20 мг/л Pb.

определение никеля и кобальта с использованием пиридинового раствора в качестве фона, на котором сливающиеся обычно волны никеля и кобальта получают раздельными (восстановление никеля происходит в данном случае при потенциале, равном 0,8 в, а кобальта — при 1,05 в).

#### Ход анализа

Анализ производственных растворов на содержание небольших количеств меди и свинца. 20 мл исследуемого раствора помещают в электролизер, пропускают ток водорода в течение 20 мин., прибавляют 5 капель 1%-ного раствора столярного клея, перемешивают и полярографируют при подходящей чувствительности гальванометра, подбираемой визуально, установив капание ртути 10 капель в 15 сек. и напряжение аккумулятора 2 в.

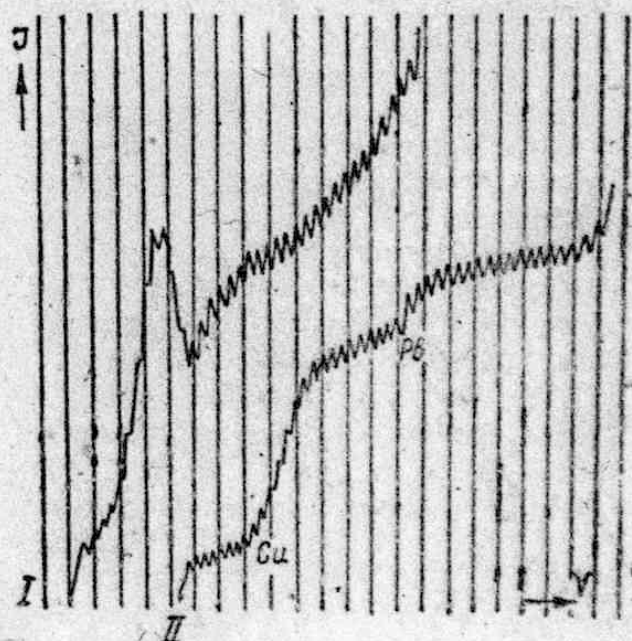


Рис. 2. Полярограммы меди и свинца на фоне хлористого кобальта (100 г/л Co):

I — 20 мг/л Cu и 20 мг/л Pb;  
II — то же + 0,1%-ный раствор столярного клея

воды и вновь упаривают почти досуха. Сухой остаток растворяют в 15—20 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Далее полярографируют, как и в случае определения примесей в производственных растворах.

Определение меди и свинца в металлическом кобальте. Навеску 5 г Co обрабатывают при умеренном нагревании 30 мл HNO<sub>3</sub> (3:2), упаривают раствор до объема 10—15 мл, затем приливают 10—15 мл HCl (1,19) и упаривают почти досуха (до густой консистенции). Далее поступают так же, как и в случае определения примесей меди и свинца гидроокиси.

<sup>2</sup> Lingane and Kerlinger, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 77 (1941).

Определение никеля в производственных растворах кобальта. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в мерную колбу, емкостью 50 мл, приливают 2 мл HCl (1:1), 2,5 мл пиридина, 2,5 мл 0,2%-ного раствора желатинны (для подавления максимума), доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Отбирают в электролизер примерно 20 мл раствора и пропускают ток водорода через раствор в продолжение 20 мин.

Полярграфируют при подходящей чувствительности гальванометра, подобранной визуально, при капании ртути 10 капель в 15 сек. и напряжении 2 в.

Определение никеля в гидроокиси кобальта. Навеску 2 г гидроокиси обрабатывают при нагревании 25 мл HCl (1,19), раствор упаривают до густой консистенции, прибавляют

далее поступают так же, как и в случае определения никеля в производственных растворах.

Определение никеля в металлическом кобальте. Навеску 2 г Co обрабатывают при умеренном нагревании 25 мл HNO<sub>3</sub> (3:2) и по окончании растворения упаривают до объема 10—15 мл, затем прибавляют 15 мл HCl (1,19) и вновь упаривают почти досуха. Выпаривание повторяют еще 2—3 раза, прибавляя каждый раз по 8—10 мл HCl (1,19).

После этого к остатку приливают 30—50 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и далее поступают, как и в случае определения никеля в гидроокиси кобальта.

В таблице сведены результаты химического и полярграфического определения никеля, меди и свинца в продуктах кобальтового производства.

Результаты химического и полярграфического определения Ni, Cu и Pb в продуктах кобальтового производства

Марка	Определение Ni, %		Определение Cu, %		Определение Pb, %	
	химическим методом	полярграфическим методом	химическим методом	полярграфическим методом	химическим методом	полярграфическим методом
Хлористый кобальт . . .	0,10	0,11	0,024	0,026	Не найдено	Следы
Сернистый кобальт . . .	—	0,081	—	—	—	—
Кобальт металлический	0,160	0,180	0,080	0,080	0,006	0,004
Гидроокись № 80 . . .	1,14	1,20	0,084	0,082	Не найдено	Не найдено
„ № 84 . . .	0,79	0,77	0,090	0,087	—	—
„ № 106 . . .	0,88	0,87	0,022	0,020	0,006	0,008
„ № 133 . . .	0,46	0,46	0,090	0,087	—	—
„ № 189 . . .	0,93	0,91	0,170	0,200	Не найдено	Не найдено
„ № 118 . . .	—	0,70	0,051	0,050	0,005	0,006
„ № 138 . . .	—	0,27	0,047	0,051	Следы	Следы

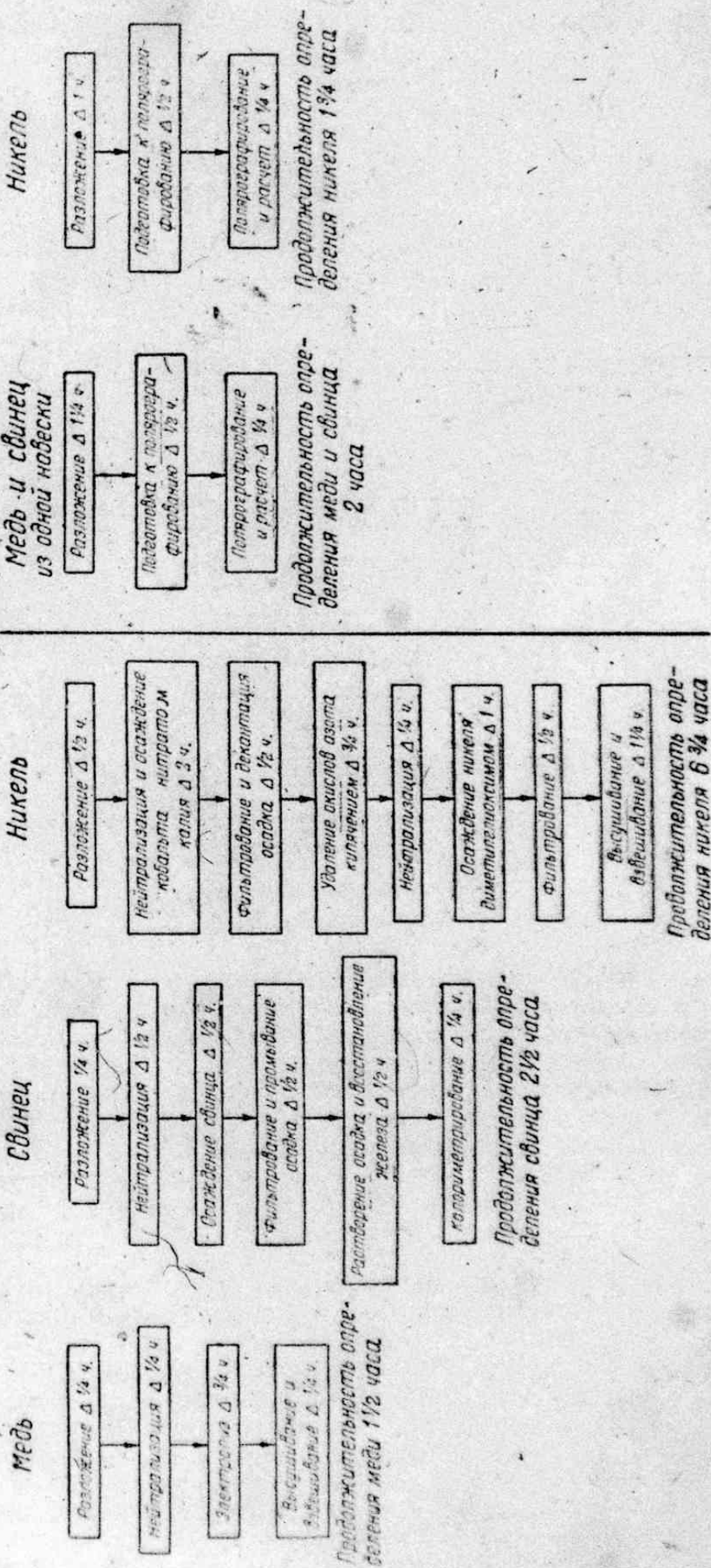
10 мл HCl и выпаривают досуха, не допуская перегрева. После этого к остатку прибавляют 25—30 мл воды и переносят раствор в мерную колбу емкостью 200 мл, прибавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл раствора, переносят в мерную колбу, емкостью 50 мл, приливают 2,5 мл пиридина, 2,5 мл 0,2%-ного раствора желатинны и

Совершенно аналогично определению меди и свинца в кобальтовых растворах может быть проведено определение этих примесей в растворах никелевых солей, также с использованием этих солей в качестве фона, что может иметь большое практическое значение при анализе никелевых электролитов, никелевых солей и металлического никеля.

# СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, СВИНЦА И НИКЕЛЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ

Полярнографический метод анализа

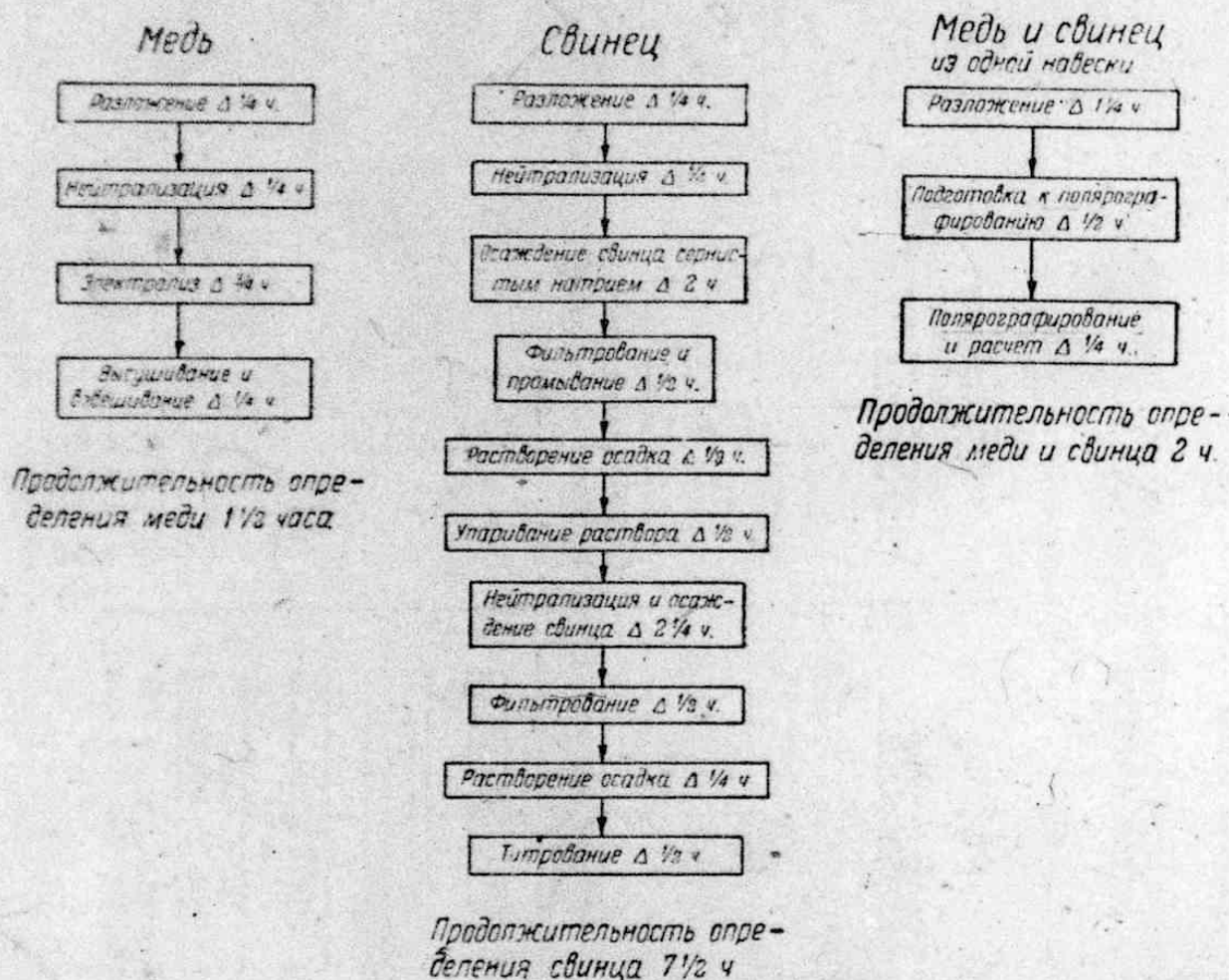
Метод химического анализа по ГОСТ 741-41.



## СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ И СВИНЦА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ

Метод химического анализа по ГОСТ 634—41

Полярграфический метод анализа



Продолжительность определения меди  $1 1/2$  часа.

Продолжительность определения меди и свинца 2 ч.

Продолжительность определения свинца  $7 1/2$  ч.

Разработанный нами и проверенный на заводских продуктах метод полярграфического определения меди, свинца, никеля в продуктах кобальтового производства позволяет определять медь, свинец и никель в производственных рас-

творках без какой-либо химической обработки пробы, в отношении подготовки пробы металлического кобальта и гидроокиси кобальта ограничиться только одной операцией, переводя их в солянокислый раствор.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В МАРОЧНОМ ОЛОВЕ И СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫХ ПРИПОЯХ I

Полярграфическое определение примесей в олове представляет собой задачу, более трудную, чем определение тех же примесей в никеле, кадмии, никеле или кобальте. Основное затруднение связано с тем, что в рассматриваемом слу-

чае потенциалы восстановления примесей и основного металла близки друг к другу. Это неизбежно ведет к предварительному отделению содержащихся в олове примесей от основной массы анализируемого металла. В связи с этим мы ставили перед собой в качестве главной задачи подыскание

Работа выполнена С. А. Плетеневым и Г. В. Арефьевой.

наиболее простого и быстрого метода отделения олова от содержащихся в нем примесей и подбор такого основного электролита, на фоне которого можно было бы из одной навески получить на полярграмме хорошо образованные диффузионные волны всех важнейших примесей, которые согласно стандарту подлежат определению в марочном олове.

Сопоставляя различные возможные методы отделения олова от содержащихся в нем примесей, мы воспользовались предложенным проф. С. Ю. Файнбергом<sup>2</sup> методом отгонки олова в виде  $\text{SnCl}_4$ , получившим широкое распространение на предприятиях цветной металлургии. Согласно этому методу, подробное описание которого дается ниже, олово из навески в 2 г полностью отгоняется в виде  $\text{SnCl}_4$  путем 5—6-кратного выпаривания с концентрированной соляной кислотой в течение примерно 1,5—2 час. Сочетание отделения олова с последующим полярографированием позволяет создать удобный и быстрый метод анализа.

Совместное определение меди, висмута, свинца, кадмия и цинка, т. е. примесей, которые подлежат определению в металлическом олове, было описано в работе Сюши<sup>3</sup>, который предложил воспользоваться в качестве фона щелочными растворами солей винной и лимонной кислот.

Согласно данным автора, на этом фоне восстановление висмута, вследствие связывания его иона в комплекс, протекает при более отрицательном потенциале, что

обеспечивает возможность получить отдельные диффузионные волны меди и висмута, а не одну сливающуюся волну, как это имеет место на простом-кислом фоне. Однако наши опыты показали, что предлагаемая Сюши пропись не обеспечивает получения отдельных волн висмута и меди.

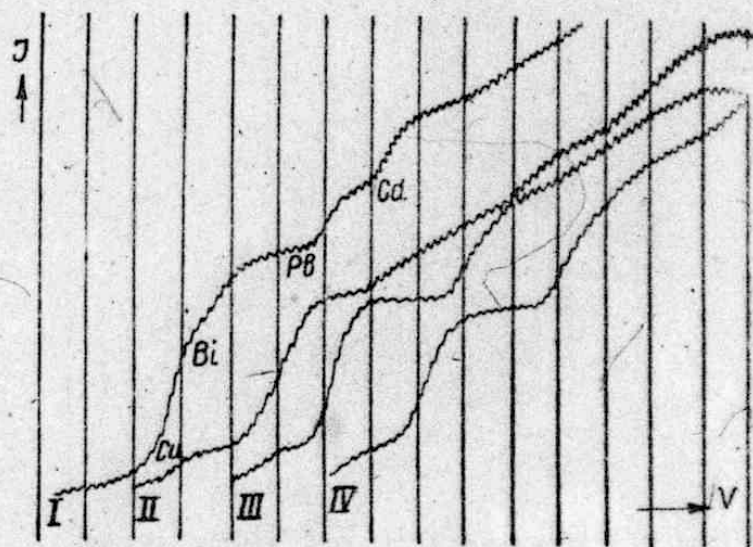


Рис. 1. Полярограммы висмута, свинца, кадмия и меди на фоне:

I — 10%-ный слабокислый раствор сегнетовой соли; II — 10%-ный щелочной раствор сегнетовой соли; III — 10%-ный щелочной раствор лимоннокислого натрия; IV — 10%-ный щелочной раствор виннокислого натрия

На рис. 1 приведены полярограммы, полученные согласно этой прописи, на которых наряду с отчетливыми волнами свинца и кадмия видна только суммарная волна висмута и меди.

Проведенное нами специальное исследование показало, что разделения волн меди и висмута можно достигнуть путем перехода от щелочных растворов тартратов или цитратов к кислым.

На рис. 2 приведены соответствующие полярограммы, на которых видны ясно образованные волны меди и висмута. Наши опыты показали также, что получение вполне надежных результатов определений может быть обеспечено только строгим контролем кислотности применяемого основного раствора: наилучшие результаты получаются в том случае, когда pH раствора лежит в пределах 5,2—5,6.

<sup>2</sup> С. Ю. Файнберг. Отчет ГИИцветмета (1943).

<sup>3</sup> Suchy K. Chem. News., 143, 213 (1931).

При определении висмута и меди, наиболее целесообразно готовить одну из следующих двух буферных смесей: 1-я смесь — 5 г

На рис. 3 приведены типичные полярограммы, получаемые в случае применения в качестве основного электролита одной из указанных выше смесей. На этой полярограмме видны четкие, хорошо образованные волны меди, висмута, свинца, кадмия и цинка.

Из этих полярограмм видно также, что высота волн всех этих катионов находится в строгой зависимости от их концентрации в растворе.

Полученная нами уже после окончания данного исследования работа Лингейна<sup>4</sup>, посвященная определению меди, висмута, свинца, кадмия и цинка на фоне солей винной кислоты, также указывает на возможность определения этих металлов на фоне

только кислых растворов солей винной кислоты. Автор считает, что отдельные волны меди и висмута можно получить при  $pH = 5,2$ , что вполне совпадает с полученными нами результатами. Так как при отделении основной массы олова небольшое его количество все же может остаться вместе с примесями, необходимо было показать, как это отразится на ходе полярографического определения. Прделанные опыты показали, что при содержании олова, превышающем содержание примесей примерно в 10 раз,

никакого изменения высот волн примесей не наблюдается, так что небольшое количество неудаленно-

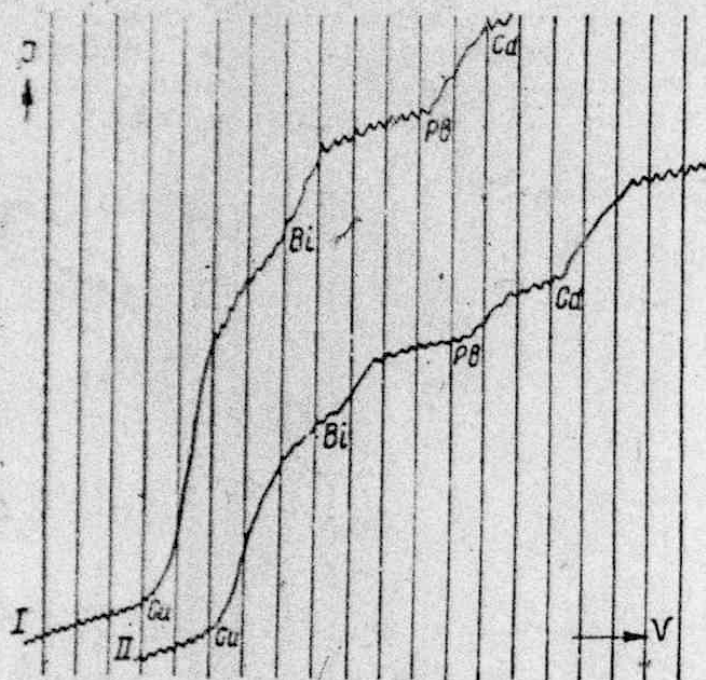


Рис. 2. Полярограммы висмута, свинца, кадмия и меди на фоне:

I — 10%-ный раствор лимонной кислоты; II — 10%-ный раствор лимоннокислого калия

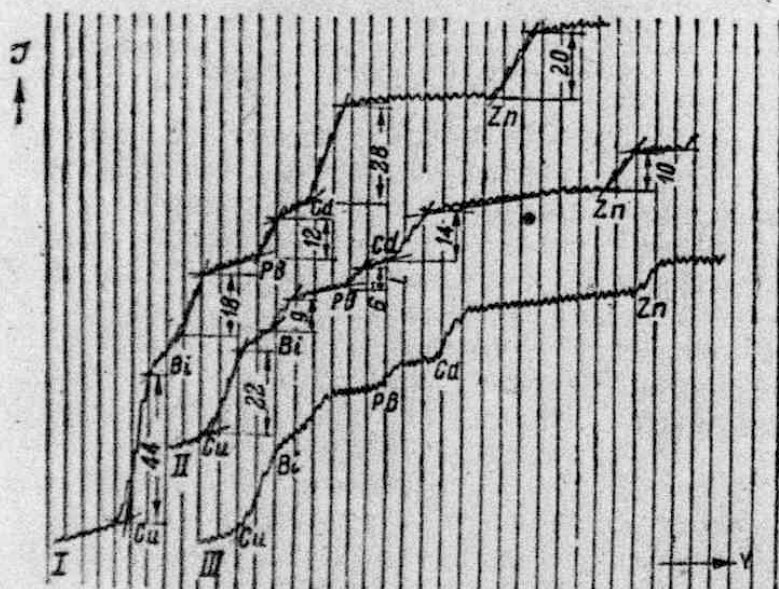


Рис. 3. Полярограммы меди, висмута, свинца, кадмия и цинка:

I — фон — буферная смесь 1; 40 мг/л Cu, 40 мг/л Bi, 40 мг/л Pb, 40 мг/л Cd и 40 мг/л Zn; II — 20 мг/л Cu, 20 мг/л Bi, 20 мг/л Pb, 20 мг/л Cd и 20 мг/л Zn; III — фон — буферная смесь 2

винной кислоты, 7,5 г уксусно-кислого аммония в 100 мл воды; 2-я смесь — 7,5 г виннокислого натрия и 0,7 мл ледяной уксусной кислоты в 100 мл воды.

никакого изменения высот волн примесей не наблюдается, так что небольшое количество неудаленно-

<sup>4</sup> J. Lingane, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 147 (1944).

го олова не может сказаться на точности соответствующих определений.

Поскольку потенциалы восстановления меди и висмута, даже в случае применения указываемых нами смесей, все же достаточно близки друг к другу, рекомендуется при полярографировании растягивать полярограмму, работая при напряжении в 1 в.

#### Ход анализа металлического олова

Навеску 2 г Sn обрабатывают при умеренном нагревании 25 мл царской водки. По окончании растворения прибавляют 10 мл HCl (1,19) и упаривают раствор почти досуха. Выпаривание повторяют еще 4—5 раз, прибавляя каждый раз по 5—8 мл HCl (1,19). В последний раз выпаривают досуха, избегая перегрева, затем остаток охлаждают, смачивают пятью каплями соляной кислоты, приливают 10—15 мл воды, 10 мл 44%-ного раствора виннокислого натрия, 1 мл разбавленной (1:2) ледяной уксусной кислоты и 10 капель 0,2%-ного раствора метилрот.

Вместо виннокислого натрия и уксусной кислоты, можно приливать 6 мл 40%-ного раствора вин-

ной кислоты и 15 мл 25%-ного раствора уксуснокислого аммония.

Раствор переносят в мерную колбу, емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Отбирают в электролизер примерно 20 мл раствора и пропускают ток водорода в продолжение 30 мин. Полярографируют при чувствительности гальванометра, установленной визуально, сохраняя капание ртути 10 капель в 15 сек. и напряжение в 1 в.

Расчет ведут, сравнивая со стандартными кривыми, полученными методом добавок.

#### Ход анализа свинцово-оловянных припоев

Навеску 2 г свинцово-оловянного припоя обрабатывают при слабом нагревании 40 мл HCl (1,19) с 8—10 каплями пергидроля и выпаривают до небольшого объема, затем охлаждают и отфильтровывают выпавший осадок хлористого свинца.

Осадок промывают соляной кислотой (1:4), полученный фильтрат упаривают досуха, прибавляют 8—10 мл HCl (1,19) и вновь упаривают. Последнюю операцию повторяют несколько раз до полного удаления из раствора олова, что определяется по виду сухого остатка, который

Результаты анализов марочного олова и свинцово-оловянных припоев полярографическим и химическим методами

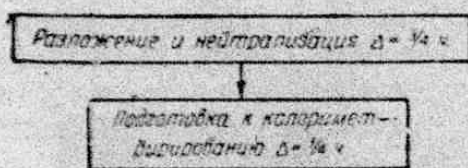
Обозначение пробы	Определение Cu, %			Определение Bi, %			Определение Pb, %		
	полярографическим методом	химическим методом	химическим методом	полярографическим методом	химическим методом	химическим методом	полярографическим методом	химическим методом	химическим методом
	Гинцветмет	Завод № 2	Завод № 2	Гинцветмет	Завод № 2	Завод № 2	Гинцветмет	Завод № 2	Завод № 2
Олово № 3 . . .	0,006	0,002	0,002	0,070	0,075	0,100	0,68	—	0,68
№ 4 . . .	0,003	Следы	—	0,024	0,027	0,025	0,24	—	0,22
№ 5 . . .	0,023	0,024	0,020	0,022	0,025	0,028	0,43	—	0,39
№ 1 . . .	Не найдено			Не найдено			0,068	0,070	—
№ 2 . . .	—	—	—	—	—	—	0,068	0,060	—
№ 6 . . .	—	—	—	—	—	—	0,082	0,080	—
Припой № 1 . . .	0,002	0,004	0,002	0,020	0,017	0,010	—	—	—
№ 2 . . .	0,070	0,060	0,060	0,013	0,015	Следы	—	—	—

## СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ОЛОВЕ

Методы химического анализа по ГОСТ 860—40

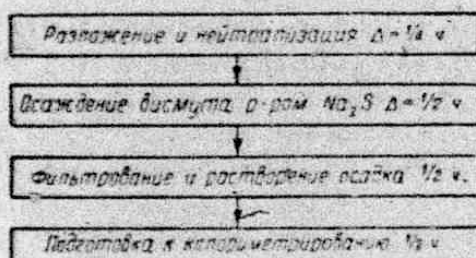
Полярнографический метод анализа

### Медь



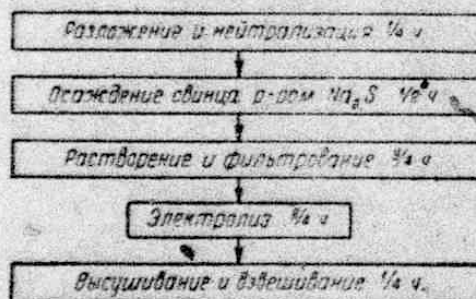
Продолжительность определения — 1 час

### Висмут



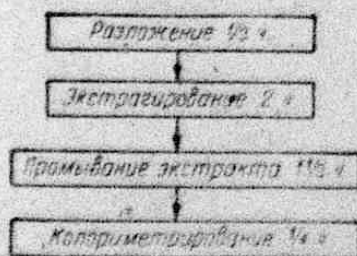
Продолжительность определения 1 1/2 ч

### Свинец



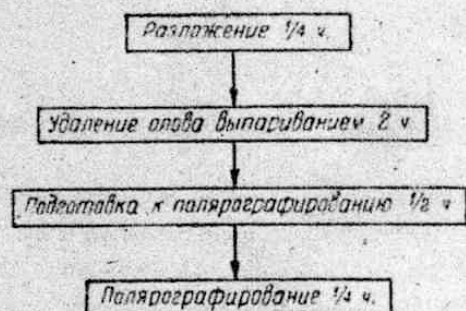
Продолжительность определения 2 1/2 ч

### Цинк



Продолжительность определения 4 1/4 ч

### Медь, висмут, свинец, кадмий и цинк из одной навески



Продолжительность определения 3 ч

должен иметь блестящую (глянцевитую) поверхность хлористого свинца (если присутствует олово, то сухой остаток матовый и имеет желтый оттенок).

После этого сухой остаток смачивают пятью каплями соляной кислоты (1,19) и далее поступают, как указано выше в ходе анализа при определении примесей в металлическом олове.

Разработанная нами методика была проверена на заводских образцах марочного олова и свинцово-оловянных припоев.

В таблице приведены результаты полярографического и химического анализов, из которых видно, что по точности получаемых результатов полярографический метод не уступает химическому; принятому в существующих стандартах на металлическое олово (ГОСТ 860—41) и свинцово-оловянные припой (ГОСТ 1429—42). Однако по сравнению с принятым в стандарте разработанный метод позволяет проводить указанные определения гораздо быстрее (см. схему) и с меньшей затратой реактивов.

## IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СВИНЦЕ

Согласно существующему стандарту, металлический свинец подвергается анализу на содержание в нем серебра, меди, мышьяка, сурьмы, олова, цинка, железа, висмута, никеля, кобальта и кадмия.

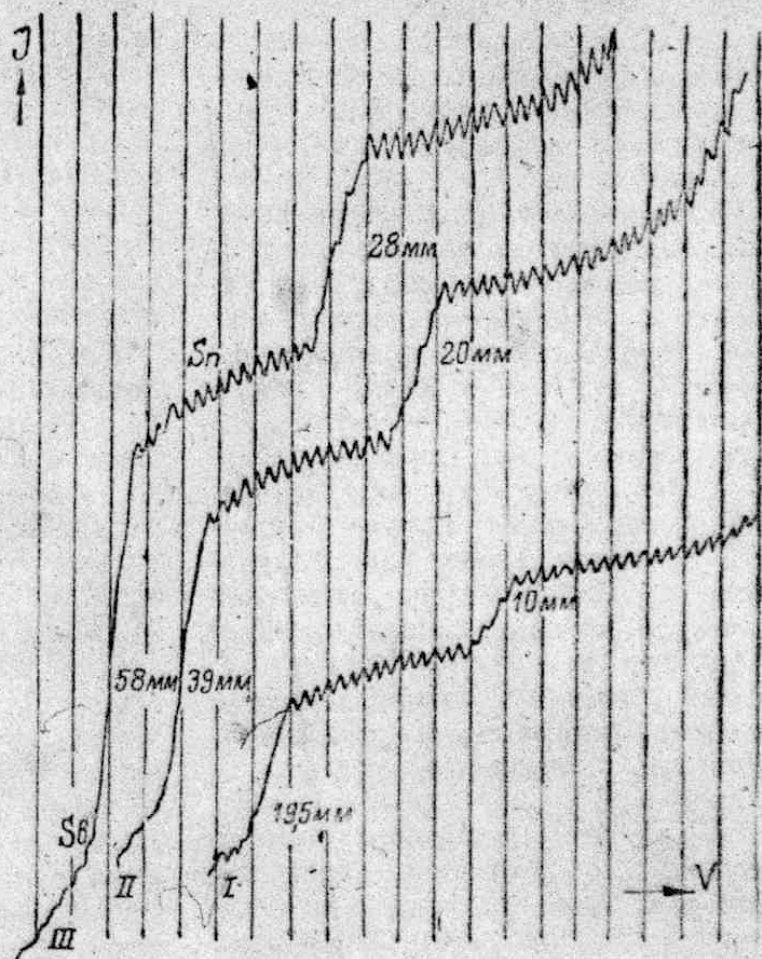
Из исследований, посвященных определению примесей в свинце, следует отметить работы Шайкинда<sup>2</sup>, который предложил метод полярографического определения в свинце меди, кадмия, никеля и цинка на фоне аммиачного раствора хлористого аммония с предварительным отделением главной массы свинца в виде сульфата. С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева разработали метод определения в свинце висмута на фоне щелочного раствора селитровой соли с предварительным отделением меди и висмута внутренним электролизом.

Целью нашей работы явилась в первую очередь разработка метода полярографического определения в свинце сурьмы, олова и, в случае возможности, мышьяка.

Присутствие в исследуемых растворах мышьяка создает очень большие трудности при проведении нужных определений. Соединения мышьяка восстанавливаются на ртутном катоде. При этом, как указывает Т. А. Крюкова<sup>3</sup>, восстановление мышьяка происходит ступенчато и на полярограммах получается не-

сколько волн; кроме того, присутствие мышьяка искажает волны сурьмы и олова. По этой причине мы в своих исследованиях отказались от попытки определения мышьяка и проводили определение сурьмы и олова в таких условиях, когда вредное влияние мышьяка исключалось.

Для определения сурьмы и олова в металлическом свинце мы воспользовались данными работы



Полярограммы растворов, содержащих различные количества сурьмы, олова и мышьяка после добавления гипофосфита кальция:

I — 1 мг Sb, 1 мг Sn, 1 мг As; II — 2 мг Sb, 2 мг Sn, 2 мг As; III — 3 мг Sb, 3 мг Sn, 3 мг As

Д. Коцци<sup>4</sup>, который изучал вопрос об определении свинца, сурьмы, олова в белых металлах. Он показал, что полярографическое определение олова и сурьмы лучше всего вести на солянокислом фоне, после предварительного вос-

<sup>1</sup> Работа проведена С. А. Плетеневым и Э. М. Таль.

<sup>2</sup> С. П. Шайкинд. Заводская лаборатория, VIII, 6 (1939).

<sup>3</sup> Т. А. Крюкова. Заводская лаборатория, IX, 9 (1940).

<sup>4</sup> D. Cozzi. Annali Chimica Applicata, 412 (1939).

становления ионов указанных металлов до низших степеней окисления гипофосфитом натрия в присутствии сулемы в качестве катализатора. Нам удалось значительно упростить предложенную Коцци пропись анализа и методику выделения свинца, используя обработку навески свинца расплавленными щелочами, что в свое время было предложено С. Ю. Файнбергом<sup>5</sup> и успешно применяется в нашей лаборатории.

При щелочной обработке свинца только незначительная часть его переходит в раствор вместе с сурьмой и оловом. Медь и висмут, которые мешают определению сурьмы и олова, остаются также в корольке свинца.

Незначительное количество свинца, перешедшее в раствор и мешающее определению олова, мы отделяем с помощью сернистого натрия. Образующиеся при этом сульфосоли сурьмы и олова разрушаются 6-н. соляной кислотой, которая служит в качестве фона. К полученному раствору добавляется гипофосфит кальция, который восстанавливает, как это указывалось выше, ионы сурьмы и олова до низших валентностей и переводит мышьяк в металлический, устраняя таким образом вредное влияние его на полярографическое определение сурьмы и олова.

На рисунке приведены полярограммы для растворов, содержащих различные количества сурьмы, олова и мышьяка после добавления гипофосфита кальция. Из полярограммы видно, что высота волн сурьмы и олова пропорциональна их концентрации и совершенно не зависит от содержания мышьяка в растворе.

#### Ход анализа при определении олова и сурьмы

Навеску 50 г для свинца марок СЭ, С0, С1, С2 или 20 г для свинца марки С3 сплавляют со смесью 2 г КОН и 3 г NaOH в воронке

в железном тигле. Как только свинец расплавится, содержимое тигля интенсивно перемешивают в течение 10 мин. воронным железным шпателем, после чего прекращают нагревание, приводя тигель в возможно сильное вращательное движение, чтобы свинец затвердел в виде круглого королька. Сплав сливают с королька в сухую фарфоровую чашку, по охлаждении переносят в стаканчик емкостью 100 мл, приливают 10—15 мл воды, а в тигель добавляют 10 мл нагретого 1-н. раствора едкого натра. Ополаскивают шпатель, тигель и корольек 5—10 мл того же раствора едкого натра, затем корольек извлекают из тигля и снова ополаскивают тигель и корольек раствором едкого натра. Все промывные воды, которых должно быть не больше 40—60 мл, собирают в тот же стаканчик.

После растворения сплава приливают 3—5 мл 10%-ного раствора сернистого натрия, выдерживают на умеренно нагретой бане до коагуляции осадка сернистых металлов, что продолжается не больше 5—10 мин., и фильтруют (фильтр белая лента), собирая фильтрат в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл.

Осадок и стакан промывают 2—3 раза небольшим количеством горячего 1%-ного раствора сернистого натра и к фильтрату приливают 60 мл HCl (1,19), затем упаривают раствор до объема 50—70 мл. Выделившуюся серу отфильтровывают, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл, фильтр и колбу промывают два раза небольшими количествами горячей воды (если при фильтровании выкристаллизовываются соли калия или натрия, они легко растворяются при промывании фильтра). Прибавляют 1 г гипофосфита кальция или натрия и кипятят раствор в течение 15 мин., после чего его охлаждают под краном, приливают 10 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора желатинны, доливают соляной кислотой (1:1) до метки и тщательно перемешивают.

<sup>5</sup> С. Ю. Файнберг. Заводская лаборатория, VI, 1237 (1936).

Часть раствора переводят в электролизер, пропускают в течение 15—20 мин. ток водорода и полярографируют при чувствительности гальванометра  $1/10$ ,  $1/20$ ,  $1/50$  в зависимости от содержания сурьмы и олова в пробе.

### Приготовление стандарта

В три колбы Эрленмейера емкостью 100 мл вводят: в одну по 1 мг, в другую — по 2 мг, в третью — по 5 мг Sb, Sn и As, доводят объемы растворов в колбах до 30—40 мл, после чего прибавляют 5 г NaOH, приливают 60 мл концентрированной соляной кислоты, кипятят и упаривают до объема 50—70 мл. Дальше поступают, как указано выше в ходе анализа. Расчет производят, сравнивая со стандартными кривыми.

В табл. 1 приведены результаты сравнительных анализов четырех

образцов металлического свинца полярографическим и химическим методами, показывающие полную надежность полярографического определения.

Для определения в металлическом свинце меди и висмута мы воспользовались работой С. А. Плетенева и Т. В. Арефьевой по определению этих примесей в марочном олове. Медь и висмут, согласно данным этой работы, хорошо определяются на фоне буферной смеси уксусной кислоты и виннокислого натрия.

Основная масса свинца из растворенной в азотной кислоте навески отделяется нами с помощью соляной кислоты, так как применение серной кислоты, с последующим выпариванием до появления паров серного ангидрида, могло бы привести к потерям висмута<sup>6</sup>.

### Ход анализа при определении меди и висмута

Навеску 5 г свинца растворяют в 50 мл  $\text{HNO}_3$  (1:4). Раствор выпаривают досуха, прибавляют 7—10 мл  $\text{HCl}$  (1,19), снова выпаривают. Эту операцию повторяют два раза. Затем к охлажденному остатку прибавляют 15 мл разбавленной  $\text{HCl}$  (220 мл  $\text{HCl}$  уд. в. 1,19, разбавленной водой до литра), нагревают до кипения, охлаждают, отфильтровывают выпавший хлористый свинец (фильтр средней плотности), промывают осадок и фильтр 2—3 раза 10 мл разбавленной (как указано выше) соляной кислоты.

Фильтрат выпаривают почти досуха; если выделяются окислы азота, то выпаривание повторяют, прибавляя при этом по несколько мл соляной кислоты (1,19). К охлажденному влажному остатку прибавляют 10 мл 44%-ного раствора виннокислого натрия, 1 мл уксусной кислоты (1:2) и 10 капель 0,2%-ного раствора метилрот (для подавления максимума). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл.

<sup>6</sup> В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Тендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 209.

Таблица 1

Результаты определения Sb и Sn в свинце полярографическим и химическим методами

№ образцов	Определение Sb, %		Определение Sn, %	
	полярографическим методом	химическим методом	полярографическим методом	химическим методом
1	0,0021	0,0028	0,0006	0,001
	0,0022	0,0030	0,0005	0,0008
	0,0025	—	0,0006	0,0004
	0,0026	—	—	Не найдено
	0,0025	—	—	0,0007
	—	—	—	0,0004
2	0,0023	0,0026	0,0005	—
	0,0024	0,0028	0,0005	—
3	0,054	0,056	0,0016	0,0014
	0,053	0,054	0,0014	0,0010
	—	—	—	0,0011
	—	—	—	0,0018
4	0,0012	0,0012	0,0022	0,0018
	0,0012	0,0012	0,0022	0,0017
	0,0011	—	—	0,0019
	0,0013	—	—	0,0022
	0,0012	—	—	—

стью 50 мл, дополняют водой до метки и тщательно перемешивают. Часть раствора переносят в электролизер, пропускают в течение 20—30 мин. ток водорода и полярографируют при напряжении 1 в и при чувствительности гальванометра  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ , в зависимости от содержания меди и висмута.

### Приготовление стандартов

В мерные колбы емкостью 50 мл вводят по 0,25 мг и 0,5 мг Вi и Си (в виде раствора солянокислых солей), приливают 10 мл 44%-ного раствора виннокислого натрия, 1 мл раствора уксусной кислоты (1:2) и 10 капель 0,2%-ного раствора метилрот, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Дальше поступают, как указано выше в ходе анализа.

Расчет результатов анализа такой же, как при определении олова и сурьмы.

Таблица 2

Результаты определения Си и Вi в свинце полярографическим и химическим методами

№ образца	Определение Си		Определение Вi, %	
	полярографическим методом	химическим методом	полярографическим методом	химическим методом
1	Следы	0,0004	0,0076	0,008
	"	"	0,0076	0,008
	"	Следы	0,0070	"
2	0,003	0,002	0,0050	0,004
	0,003	0,002	0,000	0,004
3	0,0076	0,008	0,0130	0,014
	0,0076	0,008	0,0130	0,014
4	0,0070	0,008	0,0050	—
	0,0070	0,008	0,0050	—

В табл. 2 приведены сравнительные данные по определению висмута и меди в четырех образцах свинца полярографическим и принятым в существующем стандарте методами. Данные табл. 2 свидетельствуют о полной надежности предлагаемого нами полярографического метода.

Что касается определения в свинце цинка, никеля, кобальта и кадмия, то, как указывалось выше, соответствующий метод был предложен С. П. Шайкиным, который определяет эти примеси, а также и медь на фоне аммиачного раствора хлористого аммония. По поводу этих работ мы считаем необходимым сделать следующие замечания: прежде всего, целесообразнее определять медь согласно нашей (см. выше) прописи, так как на аммиачном фоне высота волны меди невелика и при том количестве меди, которое обычно содержится в марочном свинце, этот метод не обладает необходимой точностью. Совместное определение в свинце цинка и никеля является возможным, как показали наши опыты, только в случае отсутствия примесей кобальта. В присутствии же кобальта на аммиачном фоне получается общая волна цинка, никеля и кобальта. Поскольку, как правило, содержание никеля и кобальта в марочном свинце ничтожно, эту общую волну цинка, никеля и кобальта можно принимать за волну цинка.

### Ход анализа при определении в свинце цинка

Навеску 20 г свинца марок СЭ, С0, С1, С2 или 10 г марки С3 растворяют в разбавленной азотной кислоте (1:4), причем для первых четырех марок берут 150, а для свинца марки С3—100 мл кислоты.

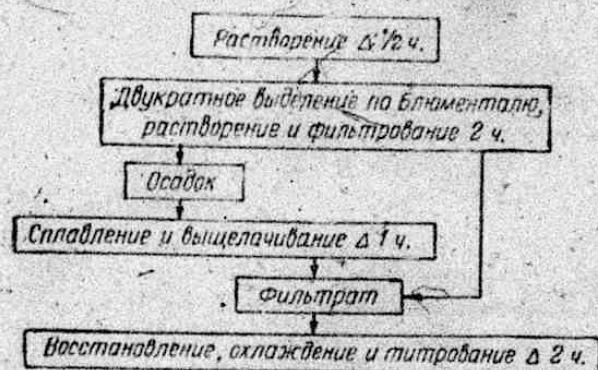
Раствор кипятят несколько минут для удаления окислов азота, затем переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, основную массу свинца осаждают 10—5<sup>0</sup> мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), после чего добавляют воды до метки, тщательно перемешивают, фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу, отбирают 250 мл фильтрата в фарфоровую чашку и выпаривают почти досуха (остаток должен быть влажным). После охлаждения остаток растворяют в 10—15 мл горячей воды и через несколько минут отфильтровывают осадок сернокислого свинца, собирают фильтрат

# СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ ЦИНКА, ОЛОВА И СУРЬМЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СВИНЦЕ:

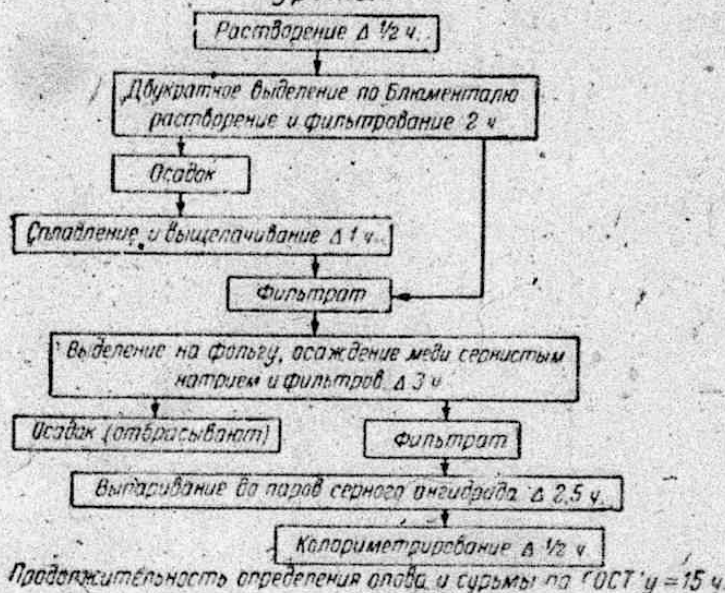
Метод химического анализа по ГОСТ 2076-43

Метод полярографического анализа

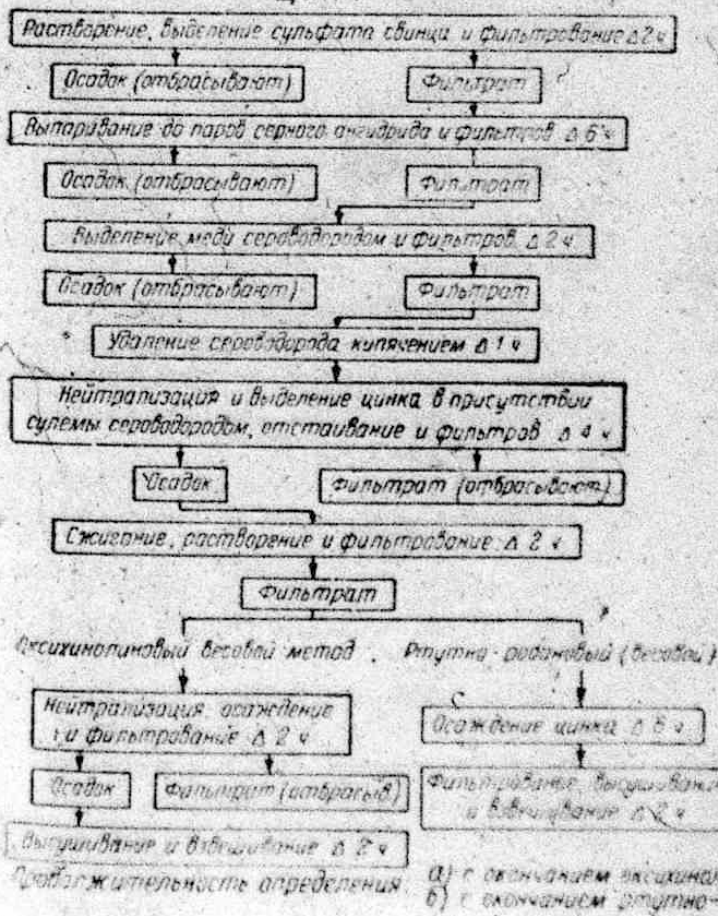
## Олово



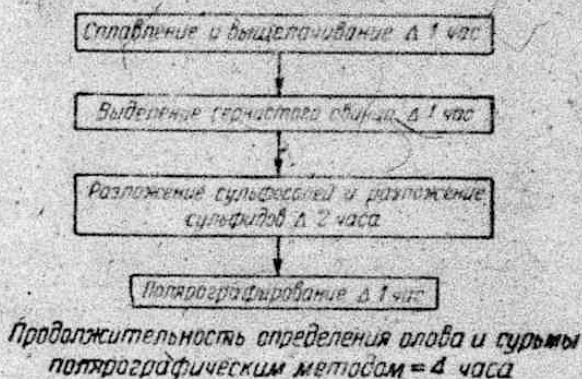
## Сурьма



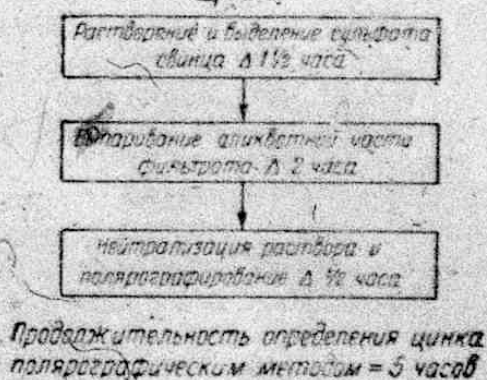
## Цинк



## Олово и сурьма из одной навески



## Цинк



а) с окончанием экспектированием методом = 21 ч.  
 б) с окончанием ртутно-родановым методом = 26 ч.

в мерную колбу емкостью 50 мл и несколько раз промывают осадок и фильтр холодным 2%-ным раствором серной кислоты. Приливают 5 мл 4-н. раствора хлористого аммония, 1 каплю раствора метилоранжа, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до перехода окраски индикатора и прибавляют еще 5 мл 2-н. раствора аммиака. Дополняют водой до метки, перемешивают, наливают 15—20 мл раствора в электролизер, прибавляют 10 капель 1%-ного раствора клея, несколько кристалликов сернистокислого натрия, перемешивают и полярографируют при чувствительности гальванометра  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ , в зависимости от содержания цинка в образце.

#### Приготовление стандартов

В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0,25, 0,5 и 1 мг Zn (в виде раствора хлористого цинка), разбавляют водой до объема 20—25 мл, прибавляют 5 мл 4-н. раствора хлористого аммония, 1 каплю раствора метилоранжа, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до перехода окраски индикатора и приливают еще 5 мл 2-н. раствора аммиака. Доливают водой до метки и дальше поступают, как указано выше при определении цинка в образце.

В табл. 3 приведены сравнительные данные по определению цинка в четырех образцах марочного свинца. Поскольку цинк в большинстве исследованных образцов либо совсем отсутствовал, либо содержался в таких ничтожных количествах (тысячные доли процента), при которых сколько-нибудь точное определение его обычными химическими методами невозможно, мы осуществили проверку разработанного нами полярографического метода путем добавления к пробе образца заранее известного количества цинка, а также анализируя различные навески образцов. Удовлетворительное совпадение между количеством цинка, введенным в пробу и полученным в результате ана-

лиза в первом случае, и независимость получаемого содержания цинка в свинце от величины навески последнего во втором случае подтвердили точность разработанной нами методики.

Таблица 3  
Результаты определения цинка в свинце

№ образцов	Навеска, г	Введено Zn, мг	Содержание Zn, %	Найдено Zn, мг	Найдено Zn химическим методом, %
1	10		0,013		0,013
	10		0,013		
	10		0,012		0,012
2	5		Не обнаружено		
	10				
	5	0,25		0,28	
	5	0,50		0,53	
	5	0,75		0,78	
3	2		0,004		
	5		0,0038		
	10		0,0038		
4	2		0,008		
	5		0,008		
	10		0,008		
	5	0,25		0,27	
	5	0,50		0,53	
	5	0,75		0,79	

Предложенные методы позволяют проводить определение примесей в металлическом свинце гораздо быстрее, чем при применении методов, предусмотренных стандартом (см. схему).

Соответствующее сопоставление полярографического метода со стандартным приводится в напечатанной выше работе С. А. Плетенева и Т. В. Арефьевой.

Предложенным методом определение олова и сурьмы в металлическом свинце различных марок производится на фоне соляной кислоты после восстановления ионов сурьмы и олова до их низших валентностей гипофосфитом кальция; определение меди и висмута проводится на фоне уксуснокислого раствора виннокислого натрия и определение цинка — на аммиачном фоне.

## V. БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В РУДАХ И ХВОСТАХ ОТ ОБОГАЩЕНИЯ РУД<sup>1</sup>

Быстрый и надежный метод анализа руд и хвостов от обогащения на содержание в них полезных составляющих может быть успешно разрешен путем сочетания быстрого метода химического разложения этих продуктов, предложенного Б. Н. Ранским<sup>2</sup>, с полярографическим определением.

Ранский показал, что образцы сульфидных руд, содержащих цинк, могут быть количественно разложены с переводом цинка в раствор 20—30-минутным кипячением с разбавленной (2:1) соляной кислотой.

Мы с успехом применили эту методику не только к цинковым, но и к свинцовым и кадмиевым рудам и хвостам от обогащения этих руд. Поскольку обычно содержащиеся в этих рудах железо и медь переходят при этом в раствор лишь в незначительной степени, они не могут сколько-нибудь неблагоприятно повлиять на ход последующего полярографического определения.

Само полярографическое определение полезной составляющей руды, навеска которой обработана указанным выше образом, не представляет каких-либо трудностей и может быть проведено, как было показано в работах С. А. Плетенева и Т. В. Арефьевой<sup>3</sup>, практически без всякой последующей обработки пробы.

### Ход анализа при определении цинка или кадмия

Навеску образца (цинковая или кадмиевая руда или хвосты от обогащения этих руд) весом в 1 г смешивают с 20 мл HCl (2:1), кипятят смесь в течение 20 мин. После

охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют 20—25 мл дистиллированной воды, добавляют 5—6 капель 10%-ного раствора перекиси водорода и 25%-ный раствор аммиака для осаждения гидрата окиси железа. После этого, для создания основного раствора («фона») для полярографирования, прибавляют аммиак в избытке, составляющем примерно 10 мл 25%-ного раствора.

Раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Наливают в измерительный цилиндр 25 мл испытуемого раствора, добавляют 10 капель 1%-ного раствора столярного клея и 0,2—0,3 г сульфита натрия. Переносят раствор в электролизер и производят полярографирование.

Сравнительные результаты определения цинка и кадмия, полученные нами по предлагаемому методу и по методу разложения проб царской водкой с последующим выпариванием с серной кислотой, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сравнительные результаты анализа хвостов обогащения цинковых руд полярографическим и химическим методами

Наименование образцов	Определение Zn	
	весовым методом в виде ZnO	полярографическим методом
Стандартный образец № 49 Уральского института черных металлов . . . . .	0,29	0,30
Хвосты руд Актыуса . . . . .	0,39	0,40
	0,50	0,52
	0,51	0,54
	0,60	0,59
	0,42	0,42
Хвосты уральских руд . . . . .	0,26	0,27
	0,28	0,30
	0,14	0,13
	0,10	0,11
	0,08	0,10
	0,17	0,17
	0,19	0,18

<sup>1</sup> Работа проведена С. А. Плетеневым и Э. И. Дубовицкой.

<sup>2</sup> Б. Н. Ранский, Заводская лаборатория, VI, 10 (1937).

<sup>3</sup> С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. 2 (1943).

Таблица 2

Результаты определения Cd весовым и полярографическими методами

Марки	Определение Cd, %	
	весовым методом в виде CdSO <sub>4</sub>	полярографическим методом
Алагир . . . . .	0,12	0,12
Тетюхе . . . . .	0,18	0,15
Красноуральск . . . . .	0,13	0,12
Калата . . . . .	0,11	0,11
Зыряновск . . . . .	0,18	0,19
Риддер . . . . .	0,18	0,17

Как видно из таблиц, предлагаемый метод не уступает по точности длительному кропотливому определению кадмия в виде сульфата.

Продолжительность анализа по предлагаемому методу 30—35 мин., в то время как определение малых количеств кадмия в виде сульфата занимает два-три дня.

#### Ход анализа при определении свинца

Обработка пробы соляной кислотой производится так же, как для определения цинка и кадмия. Перешедшее в раствор небольшое количество железа восстанавливается

до двухвалентного кусочком металлического железа. Полярографируют непосредственно полученный солянокислый раствор.

В табл. 3 приведены сравнительные результаты, полученные полярографическим и химическим методами.

Таблица 3

Результаты определения Pb полярографическим и химическим методами

Марки	Определение Pb, %	
	хроматным методом	полярографическим методом
Бн-972 . . . . .	0,42	0,42
ГК-12 . . . . .	0,59	0,60
А-31 . . . . .	0,37	0,33
А-32 . . . . .	0,18	0,19
А-37 . . . . .	0,15	0,12
А-38 . . . . .	0,12	0,13
А-39 . . . . .	0,13	0,11
А-40 . . . . .	0,13	0,11
Д-199 . . . . .	0,57	0,62

Как видно из таблицы, результаты, полученные по предлагаемому методу, который требует всего 30—35 мин., не уступают по точности определению малых количеств свинца по хроматному методу, продолжающемуся два-три дня.