

ИЗУЧЕНИЕ АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО  
ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СМЕШАННЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ  
РАЗБАВИТЕЛЕЙ НЕФТЕЙ

Ю. А. КАРБАИНОВ, В. С. СМОРОДИНОВ, С. Н. КАРБАИНОВА,  
Г. Н. СУТЯГИНА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для выяснения оптимальных условий амальгамно-полярографического определения металлических примесей непосредственно в нефтях и нефтепродуктах (например, бензиновых фракциях) на примере свинца, кадмия и сурьмы были проведены исследования по изучению амальгамно-полярографического поведения этих элементов в различных смешанных растворителях: водно-этанольных смесях, которые могут служить одним из компонентов смешанных растворителей, используемых в качестве разбавителей «сырой» нефти; четыреххлористом углероде-этаноле, хлороформе-этаноле, которые могут служить разбавителями обезво-

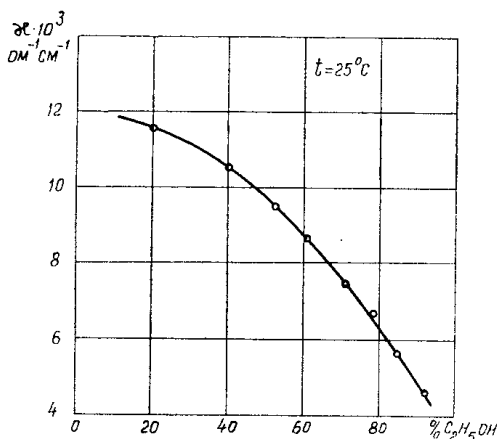


Рис. 1. Электропроводность водно-этанольных смесей при постоянной концентрации электролита, равной  $0,1\text{N}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$

женных нефтей. В качестве индифферентного электролита в работе использовали  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и амальгамно-полярографические измерения проводили, таким образом, на фоне  $0,2\text{N}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 96%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или другой водно-этанольной смеси.

Было показано (рис. 1), что электропроводность таких растворов по порядку величины не ниже электропроводности водного  $0,1\text{N}$   $\text{KCl}$  и достаточна для проведения полярографических измерений. В качестве электрода сравнения в этих опытах использова-

лась ртуть на дне электролизера, и все значения потенциалов в таблицах и на рисунках даны относительно этого электрода сравнения. Рабочим электродом служил стационарный ртутный капельный электрод. Радиус электрода  $r=0,04$  см. Исследования проводились на примере 20, 40, 60, 80 и 96%-ных водно-этанольных смесей.

В табл. 1 представлены найденные из опыта значения потенциалов анодных пиков сурьмы, свинца и кадмия, а также значения потенциалов

Таблица 1

Растворитель	Значения потенциала анодного пика			Значения потенциала предельного пика		
	Sb	Pb	Cd	Sb	Pb	Cd
20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,17	-0,43	-0,74	-0,6	-0,85	-1,0
40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,17	-0,43	-0,70	-0,6	-0,9	-1,0
60% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,16	-0,42	-0,68	-0,7	-0,9	-1,1
80% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,14	-0,41	-0,66	-0,7	-1,0	-1,2
96% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,12	-0,41	-0,64	-0,7	-1,0	-1,3

накопления для этих элементов, найденные из зависимости  $I_a$  от  $\phi_0$ . Из таблицы следует, что численное значение потенциалов анодных пиков для Sb, Pb и Cd в изученных условиях значительно различаются между собою, что дает возможность снимать указанные анодные пики на одной

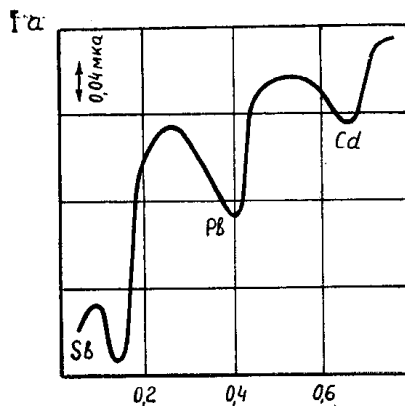


Рис. 2. Полярограмма анодных пиков сурьмы, свинца и кадмия на фоне  $0,1N$   $NH_4NO_3$  в 80%-ной водно-этанольной смеси  $[Cd^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ ,  $[Sb^{3+}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ ;  $[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ . Время электролиза 3 минуты.

полярограмме. В качестве примера на рис. 2 представлена полярограмма анодных пиков Sb, Pb и Cd, снятая в 80%-ном этиловом спирте.

Из табл. 1 следует, что с увеличением доли спирта в водно-этанольной смеси значения потенциалов анодных пиков смещаются в сторону более положительных значений. Наоборот, величина потенциалов накопления с увеличением доли спирта для всех изученных элементов смещается в сторону более отрицательных значений потенциалов. Характер зависимости высоты анодного пика от потенциала электролиза представлен на примере 40%-ной водно-этанольной смеси на рис. 3. Уменьшение высоты анодного пика сурьмы, начиная от  $\phi_0 = -1,1$  и далее в

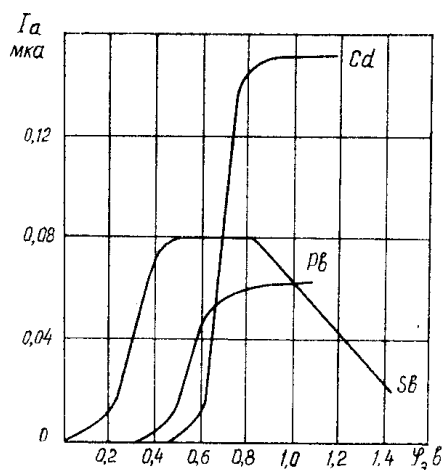


Рис. 3. Зависимость высоты анодных пиков сурьмы, свинца и кадмия от потенциала электролиза на фоне  $0,1N NH_4NO_3$  в 40%-ной водноэтанольной смеси.

отрицательную область, можно объяснить возможностью образования так называемой «амальгамы аммония» [1]. В процессе восстановления ионов аммония на электроде, как показано в работе [2], только ничтожно малая часть продукта этой реакции, аммиака, идет на образование «амальгамы аммония», большая же часть переходит в раствор с образованием  $NH_4OH$ . В результате этого среда в приэлектродном слое должна быть щелочной. Щелочная среда, в свою очередь, приводит к гидролизу соли сурьмы. Этим можно, по-видимому, объяснить уменьшение высоты пика сурьмы в области сильно отрицательных потенциалов. Уменьшение высоты анодного пика в сильно отрицательной области может быть также связано с выделением на электроде газообразного водорода, вследствие чего часть рабочей поверхности электрода экранирована.

На рис. 4 представлена зависимость высоты анодного пика в 40, 60 и 80%-ной водно-этанольной смеси от концентрации ионов сурьмы, свинца

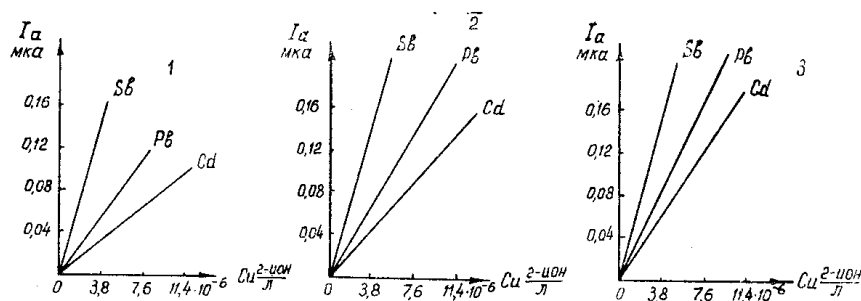


Рис. 4. Зависимость высоты анодных пиков от концентрации ионов свинца, сурьмы и кадмия в растворе на фоне  $0,2N NH_4NO_3$  в 40%-ном  $C_2H_5OH$  (1), 60%-ном  $C_2H_5OH$  (2), 80%-ном  $C_2H_5OH$  (3).

и кадмия в растворе при  $t=22^\circ C$ . Согласно этим данным, чувствительность определения Sb, Pb и Cd по мере увеличения доли спирта в смеси в интервале 40 ÷ 80% увеличивается. Интересно отметить, что чувствительность определения сурьмы, свинца и кадмия в 20%-ном этиловом спирте и чувствительность определения в 96%-ном этиловом спирте примерно одна и та же. Чувствительность определения этих эле-

ментов по мере увеличения доли спирта в смеси в интервале 20—45% уменьшается. Объяснить указанную закономерность можно, используя данные [3] по вязкости водно-этанольных смесей. Для наглядности эти данные представлены на рис. 5. Увеличение вязкости водно-этанольных

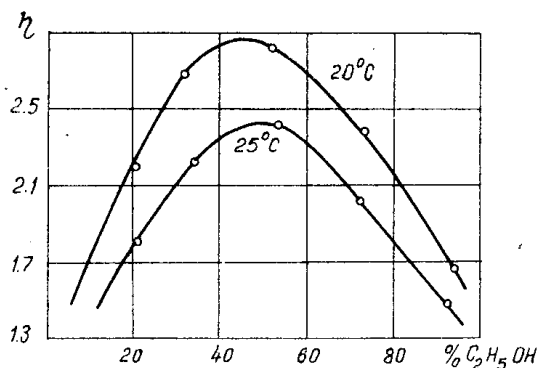


Рис. 5. Вязкость водноэтанольных смесей по данным [3].

смесей в интервале 10÷43% (при 20°C) и 10÷50% (при 25°C) приводит к уменьшению величины коэффициентов диффузии ионов сурьмы, свинца и кадмия в этом интервале, что, в свою очередь, при прочих равных условиях приводит к уменьшению чувствительности определения. И наоборот, уменьшение вязкости водно-этанольных смесей в интервале 50÷90% приводит к увеличению значения коэффициентов диффузии ионов исследуемых элементов и, следовательно, к увеличению чувствительности определения. Для подтверждения этого вывода ниже приводятся значения коэффициентов диффузии ионов сурьмы, свинца и кадмия в водно-этанольных смесях, найденные нами по уравнению Ильковича при  $t = 22^\circ\text{C}$  (табл. 2).

Таблица 2

Состав раствора	Значения коэффициентов диффузии, $D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$		
	сурьма	кадмий	свинец
96% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,65	0,4	0,6
90% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,60	0,4	—
80% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,90	0,3	0,45
60% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,50	0,24	0,35
40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,25	0,20	0,35

В табл. 3 представлены полученные нами данные по вязкости и электропроводности неводных смешанных растворителей: четыреххлористый углерод-этанол, хлороформ-этанол и бензол-этанол при  $t = 22^\circ\text{C}$  и различном соотношении компонентов в смеси, но при постоянной концентрации электролита в ней, равной 0,1N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Согласно этим данным, вязкость изученных неводных смешанных растворителей по мере увеличения доли этилового спирта увеличивается. Следовательно, при использовании этих растворителей в качестве разбавителей нефтей, чувствительность амальгамно-полярографических определений по мере увеличения доли спирта в смеси должна уменьшаться.

В результате проведенных исследований по смешанным растворителям, используемым в качестве разбавителей нефтей, можно сделать следующие выводы:

Таблица 3

Состав раствора	Соотношение	Вязкость $\eta$ , <i>спз</i>	Электропроводность $\sigma$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ <sup>x</sup>
Четыреххлористый углерод-этанол	1 : 1,0	0,889	$1,5 \div 3,0 \cdot 10^{-3}$
	1 : 1,5	0,963	
	1 : 2,0	1,007	
	1 : 2,5	1,06	
	1 : 3,0	1,118	
Хлороформ-этанол	1 : 1,0	0,716	$2,3 \div 3,8 \cdot 10^{-3}$
	1 : 1,5	0,790	
	1 : 2,0	0,881	
	1 : 2,5	0,889	
	1 : 3,0	1,008	
Бензол-этанол	1 : 1,0	0,880	$3 \div 5 \cdot 10^{-3}$
	1 : 1,5	0,960	
	1 : 2,0	1,012	
	1 : 2,5	1,074	
	1 : 3,0	1,120	

1. В качестве одного из компонентов смешанных растворителей, используемых в качестве разбавителей «сырой» нефти, могут служить водно-этанольные смеси. При этом для достижения максимальной чувствительности амальгамно-полярографических определений в них лучше всего использовать смеси, содержащие 20% и менее или 80% и более этилового спирта. 40%-ные или 50%-ные смеси являются непригодными, так как вязкость этих смесей максимальная, а чувствительность амальгамно-полярографических определений соответственно минимальная.

2. В качестве разбавителей обезвоженных нефтей можно рекомендовать смеси: четыреххлористый углерод-этанол, хлороформ-этанол и бензол-этанол при соотношении компонентов в смеси или 1 : 2, или 1 : 1. При этом для проведения амальгамно-полярографических измерений непосредственно в нефтях в качестве разбавителя лучше всего использовать смесь бензол-этанол (1 : 1) или (1 : 2) (на фоне этого разбавителя наблюдается малый остаточный ток, а полученные результаты являются хорошо воспроизводимыми).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Журнал аналитической химии. 8. 769 (1965).
2. А. В. Конькова. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1969.
3. Справочник химика, т. 3, 1965.