

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-этанолем, хлороформе-этанолем, которые могут служить разбавителями обезво-

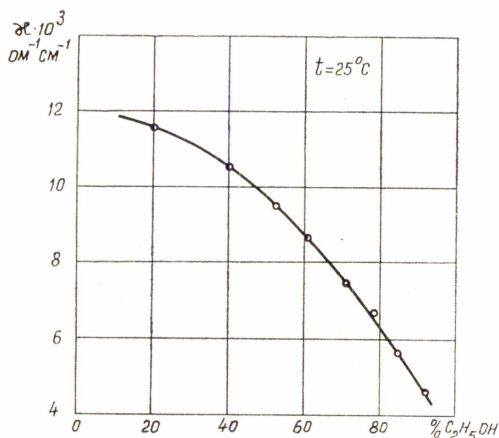


Рис. 1. Электропроводность водно-этанольных смесей при постоянной концентрации электролита, равной 0,1N NH₄NO₃

женных нефтей. В качестве индифферентного электролита в работе использовали NH₄NO₃ и амальгамно-полярографические измерения проводили, таким образом, на фоне 0,2N NH₄NO₃ в 96%-ном C₂H₅OH или другой водно-этанольной смеси.

Было показано (рис. 1), что электропроводность таких растворов по порядку величины не ниже электропроводности водного 0,1N 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 ₂ H ₅ OH	-0,17	-0,43	-0,74	-0,6	-0,85	-1,0
40% C ₂ H ₅ OH	-0,17	-0,43	-0,70	-0,6	-0,9	-1,0
60% C ₂ H ₅ OH	-0,16	-0,42	-0,68	-0,7	-0,9	-1,1
80% C ₂ H ₅ OH	-0,14	-0,41	-0,66	-0,7	-1,0	-1,2
96% C ₂ H ₅ OH	-0,12	-0,41	-0,64	-0,7	-1,0	-1,3

накопления для этих элементов, найденные из зависимости I_a от φ_a . 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

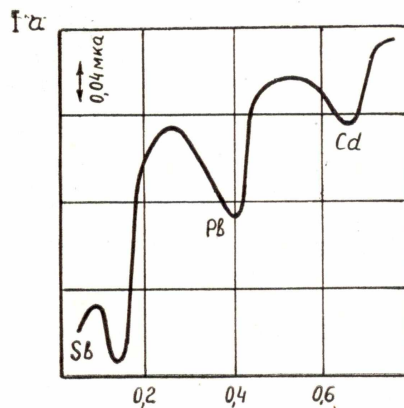


Рис. 2. Полярограмма анодных пиков сурьмы, свинца и кадмия на фоне 0.1N NH₄NO₃ в 80%-ной водно-этанольной смеси $[Cd^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$; $[Sb^{3+}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$; $[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$. Время 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 $\varphi_a = -1,1$ и далее в

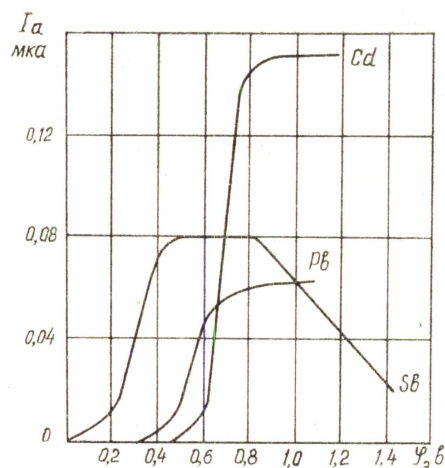


Рис. 3. Зависимость высоты анодных пиков сурьмы, свинца и кадмия от потенциала электролиза на фоне $0,1N NH_4NO_3$ в 40%-ной водноэтанольной смеси.

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

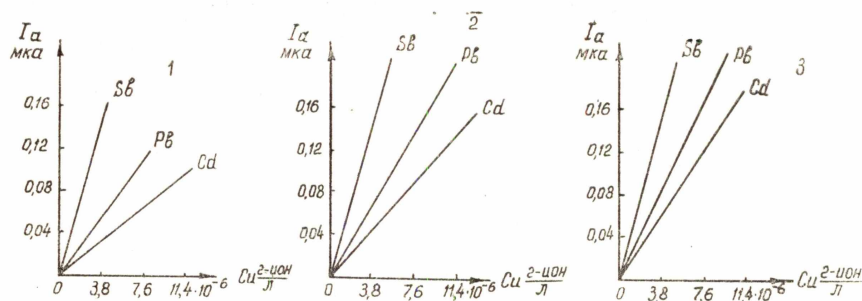


Рис. 4. Зависимость высоты анодных пиков от концентрации ионов свинца, сурьмы и кадмия в растворе на фоне $0,2N NH_4NO_3$ в 40%-ном C_2H_5OH (1), 60%-ном C_2H_5OH (2), 80%-ном C_2H_5OH (3).

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

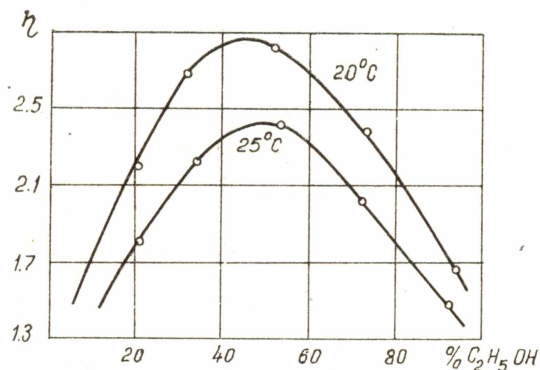


Рис. 5. Вязкость водноэтанольных смесей по данным [3].

смесей в интервале 10÷43% (при 20 °С) и 10÷50% (при 25 °С) 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 ₂ H ₅ OH	2,65	0,4	0,6
90% C ₂ H ₅ OH	2,60	0,4	—
80% C ₂ H ₅ OH	1,90	0,3	0,45
60% C ₂ H ₅ OH	1,50	0,24	0,35
40% C ₂ H ₅ 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 NH₄NO₃. 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 η , <i>спз</i>	Электропроводность $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ \times
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.