

Э. А. ЗАХАРОВА, Л. Н. ПОПОВА

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ НА ФОРМУ АНОДНОГО ЗУБЦА
В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ**

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Вопросу влияния различных факторов на глубину анодного зубца в методе амальгамной полярографии с накоплением посвящено ряд работ [1, 2, 3, 4, 5]. Однако влияние различных факторов на ширину анодного зубца, площадь под зубцом, на процент выхода металла из капли почти не изучалось. Целью данной работы является изучение зависимости формы анодного зубца свинца (высоты, площади, ширины полузубца) и процента выхода свинца от концентрации его ионов в растворе, времени электролиза, радиуса ртутной капли, скорости изменения потенциала, концентрации и природы фона.

В работе использовался фоторегистрирующий полярограф LP—55А (Чехословакия) с максимальной абсолютной чувствительностью $0,26 \cdot 10^{-8}$ а/мм/м. Электролизер со вставными стаканчиками был подобен описанному ранее [1]. Рабочим электродом была капля ртути, полученная электролизом из раствора $Hg_2(NO_3)_2$ на конце платиновой проволоочки ($d = 0,5—0,3$ мм) в течение 15—120 сек при токе 30 ма. Размер капли регулировался временем осаждения ртути. Объем анализируемого раствора 5 мл; скорость изменения потенциала 20, 100, 200, 400 мв/мин. Промежуточные скорости 75, 150, 300 мв/мин получались при наложении на потенциометрический барабан напряжения 3 в.

Методика измерений была следующая. Высота анодного зубца измерялась как разница общего анодного тока в вершине зубца и остаточного. За ширину полузубца принималась ширина зубца в точке половины его высоты в милливольтках. Для расчета процента выхода, тока электролиза, констант электролиза и анодного тока мы вычисляли площадь под анодным зубцом с остановкой потенциала. Прием остановки состоял в следующем: при достижении анодного пика изменение потенциала прекращалось и на вращающемся фотобарабане записывалось изменение предельного тока со временем при постоянном потенциале до тех пор, пока ток не падал до значения остаточного в точке остановки. Площадь под зубцом с остановкой подсчитывалась методом взвешивания (точность 3,7%). Вычисленная таким образом площадь практически совпадает (для больших концентраций ионов свинца в растворе) с количеством электричества, пошедшего на восстановление металла во время электролиза, найденного как произведение тока электролиза на время электролиза. В табл. 5 приведены для сравнения значения токов электролиза, полученные расчетом из площади с остановкой

и из показаний гальванометра для одних и тех же опытов. В случае, когда концентрация ионов в растворе мала ($10^{-7} - 10^{-8}$ М), ток электролиза оказывается меньше остаточного тока и для расчета количества выделенного и растворенного металла использовался только прием измерения площади под зубцом с остановкой. Для определения процента выхода металла из капли во время анодного растворения рассчитывалось отношение площади под анодным зубцом при непрерывном изменении потенциала в определенном интервале потенциалов (350 мв после начала растворения металла) к площади под зубцом с остановкой.

Принятые обозначения: τ — время электролиза; I_a — глубина анодного зубца; q — площадь под зубцом; δ — ширина полузубца; b — безразмерный параметр в уравнении зависимости глубины анодного зубца от различных факторов [4]; I_0 — ток электролиза; $K_0 = I_0 / SC_1$ — константа тока электролиза; S — поверхность ртутной капли; C_1 — концентрация ионов в растворе; $K_a = zF I_a / 3q$ константа анодного тока; r — радиус капли; v — объем раствора; W — скорость изменения потенциала.

Зависимость формы анодного зубца свинца от концентрации его ионов в растворе представлена на рис. 1 и в табл. 1 и 2. С ростом кон-

Таблица 1

Зависимость ширины анодного полузубца и полноты выхода от концентрации свинца в растворе 0,1 N КОН

| 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|-------------------|---------------|----------|---------------------|---------------|----------|---------------------|---------------|----------|
| C, M | $\delta, мв.$ | % выхода | C, M | $\delta, мв.$ | % выхода | C, M | $\delta, мв.$ | % выхода |
| $3 \cdot 10^{-7}$ | 96 | 90 | $4,2 \cdot 10^{-6}$ | 113 | 95,5 | $3 \cdot 10^{-5}$ | 130 | 92 |
| $6 \cdot 10^{-7}$ | 109 | 96,4 | $5,0 \cdot 10^{-6}$ | 104 | 96,5 | $6 \cdot 10^{-5}$ | 157 | 94 |
| $9 \cdot 10^{-7}$ | 107 | 98 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 104 | 92 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 223 | 97 |
| $3 \cdot 10^{-6}$ | 108 | 93 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | 118 | 97,6 | | | |

Таблица 2

Зависимость количества выделенного при электролизе металла от концентрации ионов свинца в растворе 1 N КОН. Условия опыта: $v = 3$ мл, $\tau_{эл} = 5$ мин, $r = 0,024$ см

| $C \cdot 10^7 M.$ | $q \cdot 10^8$ кул. | q/C |
|-------------------|---------------------|-------|
| 2,5 | 85 | 3,40 |
| 5,0 | 178 | 3,55 |
| 7,5 | 270 | 3,60 |
| 32,5 | 1058 | 3,25 |
| 207,5 | 7350 | 3,52 |

центрации Pb^{2+} ($2,5 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ М) площадь под зубцом с остановкой растет прямо пропорционально (табл. 2), а ширина полузубца практически не изменяется (табл. 1, столб. 1,2). Однако с дальнейшим увеличением концентрации Pb^{2+} ширина полузубца увеличивается (табл. 1, столб. 3), форма зубца нарушается и появляются двойные и даже тройные зубцы (рис. 4). Чем меньше концентрация щелочи,

тем раньше появляются двойные зубцы свинца (рис. 1). Так, в 0,01*N* растворе КОН двойные зубцы проявляются при концентрации $Pb^{2+} = 6 \cdot 10^{-5}$ М, а в 1 *N* КОН в тех же условиях даже при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М получается один зубец. Работая с фоном 0,1 *N* KNO_3 подкисленным до $pH = 5$, мы не наблюдали ни расширения анодных

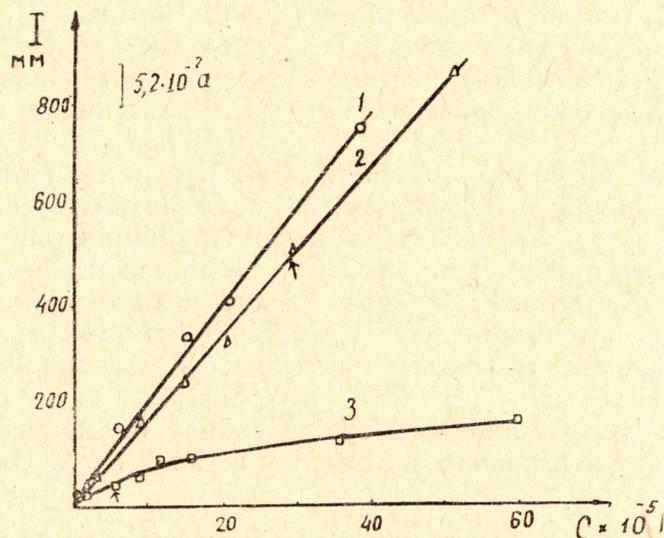


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца от концентрации свинца в растворах: 1—1 *N* КОН, 2—0,1 *N* КОН, 3—0,01 *N* КОН. Условия опыта: $\Phi_{эл} = -1,2$ в, $\tau = 10$ мин, $r = 0,04$ см, $v = 5$ мл. Стрелкой показано появление двойных зубцов.

зубцов Pb^{2+} , ни появления двойных зубцов. В литературе имеются примеры подобного искажения формы анодного зубца для Pb^{2+} в растворах щелочей [6, 7], однако, обоснованного объяснения этому явлению не дано. Мы предположили, что причиной появления двойных зубцов Pb^{2+} в растворах КОН может быть образование нерастворимой пленки гидроокиси свинца. Это подтверждается наблюдаемой зависимостью появления двойных зубцов от концентрации КОН (рис. 1) и недиффузионным характером ниспадающей ветви первого зубца после остановки изменения потенциала (рис. 4, кр. 2). Кроме того, мы получили сравнительно большой катодный пик сразу после остановки потенциала на первом зубце и наблюдали пленку на поверхности ртути визуальна при большой концентрации свинца в растворе. Предположение о ступенчатом окислении свинца из амальгамы ($0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$, соответственно первому и второму пику) не подтвердилось, так как кулонометрические измерения показали, что весь свинец окисляется до двухвалентного. Площади в кулонах под первым и вторым зубцом с остановкой (рис. 4 кр. 2,3) совпали между собой и оказались равными количеству электричества, пошедшего на восстановление $Pb^{2+} \rightarrow Pb^0$ во время электролиза.

Известно, что высота анодного зубца зависит от скорости изменения потенциала в процессе анодного растворения металла из амальгамы, причем большинство авторов считают, что для стационарной капли высота анодного тока зависит от W^n , где $n = 1/2$ подобно катодным пикам. Нами же экспериментально показано, что в изученном интервале радиусов $I_a = kW^n$, где показатель n есть функция радиуса ртутной капли (рис. 2). Эта зависимость находится в согласии с теоретическими

соображениями и опытными данными для пленочного электрода, показывающими, что с уменьшением радиуса ртутной капли показатель n стремится к единице, а с увеличением радиуса — к 0,5 [8].

С увеличением скорости изменения потенциала ширина анодного полузубца растет (рис. 3). Эту зависимость можно выразить эмпирической формулой: $\delta = KW^m$, где показатель m является функцией радиуса капли. При изменении радиуса от 0,03 до 0,06 см показатель m меняется от 0,2 до 0,3. Чем больше радиус капли, тем — при одинаковой скорости изменения потенциала — ширина полузубца больше и, следовательно, разрешающая способность меньше*.

Влияние радиуса электрода на форму анодного зубца Pb^{2+} показано в табл. 4. Высота зубца и площадь под зубцом увеличиваются соответственно пропорционально радиусу и квадрату радиуса, а ширина полузубца растет слабо. Теоретические соображения, однако, показывают, что на маленьких каплях отношение поверхности капли к ее объему увеличи-

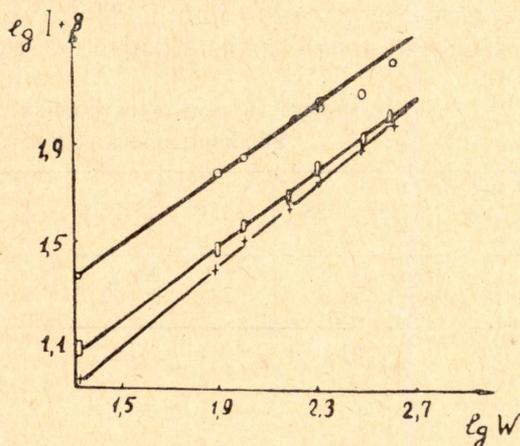


Рис. 2. Зависимость высоты анодного зубца от скорости изменения потенциала для разных радиусов ртутной капли. Численные значения радиусов (см) и угловых коэффициентов прямых соответственно равны: 1—0,0028 и $0,83 \pm 0,02$, 2—0,035 и $0,73 \pm 0,02$; 3—0,054 и $0,67 \pm 0,02$. Условия опыта: фон 1 N KOH, $CPb^{2+} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ M; $\tau = 3$ мин, $v = 5$ мл.

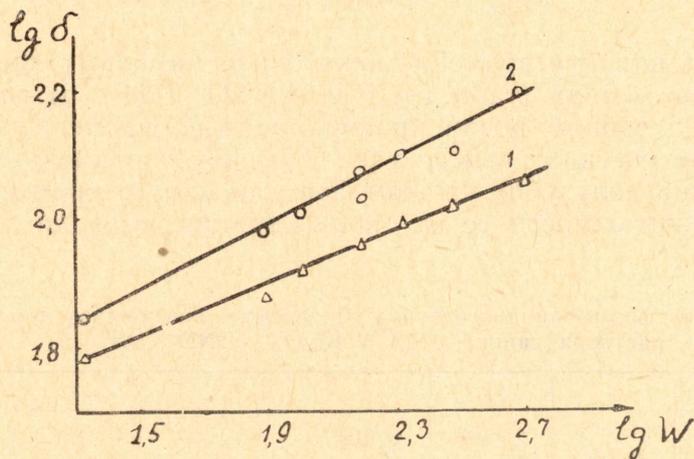


Рис. 3. Зависимость ширины анодного полузубца от скорости изменения потенциала для различных радиусов ртутной капли. Значения радиусов (см) и угловые коэффициенты прямых соответственно равны: 1—0,028 и 0,20; 2—0,054 и 0,27. Условия опыта: фон 1 N KOH, $CPb^{2+} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ M, $\tau = 3$ мин; $v = 5$ мл.

* Последующие исследования, проведенные нами, показали, что в более широком интервале значений W графики на рис. 2 и 3 изображаются кривыми линиями, что указывает на зависимость показателей n и m как от радиуса ртутной капли, так и от скорости изменения потенциала (примеч. при корректуре).

вается и, следовательно, зубцы должны становиться уже из-за более быстрого истощения (что и наблюдается на опыте для пленочного электрода). Из табл. 3 видно, что ток электролиза прямо пропорционален поверхности ртутной капли. Поэтому при данных условиях нужно стремиться выбирать оптимальный размер радиуса ртутной капли [4].

Таблица 3
Зависимость тока электролиза от поверхности ртутной капли.
Условия опыта: $C_{Pb^{+2}} = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $v = 5$ мл

| S мм ² | 1,28 | 1,70 | 2,00 | 2,41 | 2,66 | 3,26 | 3,56 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $I_3 \cdot 10^8$ а. | 59,9 | 74 | 97,5 | 107 | — | 134 | 136,5 |
| I_3/S | 46,4 | 43,5 | 47,6 | 44,5 | — | 41,2 | 38,4 |

Таблица 4
Влияние радиуса ртутной капли на форму зубца и процент выхода свинца.
Условия опыта: фон—0,1 N KNO₃; $C = 1 \cdot 10^{-5}$ М Pb²⁺; $\tau = 3$ мин, $W = 400$ мв/мин

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|----------|
| r см | $I_a \cdot 10^6$ а | $I_a/r \cdot 10^5$ | $q \cdot 10^5$ кул | $q/r^2 \cdot 10^2$ | δ мв | % выхода |
| 0,032 | 1,59 | 5,95 | 1,49 | 1,42 | 75 | 94,5 |
| 0,040 | 1,95 | 4,81 | 2,49 | 1,30 | 80 | 93 |
| 0,046 | 2,36 | 5,10 | 2,74 | 1,28 | 85 | 93 |
| 0,051 | 2,48 | 4,86 | 3,36 | 1,29 | 87 | 91,9 |

Изучалось влияние времени электролиза на форму анодного зубца Pb²⁺ на разных фонах (табл. 5). В 0,1N KNO₃ (рН = 5) глубина зубца и площадь под зубцом росли пропорционально времени, как и следовало из теоретических выводов [4], когда безразмерный параметр $b < 0,1$. Ширина полужубца на этом фоне зависит от времени, что также следует из независимости ее от концентрации. Однако зависимость

Таблица 5
Зависимость формы анодного зубца от времени электролиза для $3,8 \cdot 10^{-6}$ М раствора свинца в 0,1 N KNO₃ + HNO₃ (рН = 5)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|--------|---|----------------------------------|-----------------|
| τ мин | $I_a \cdot 10^8$ а | $q \cdot 10^8$ кул | $\frac{I_a \cdot 10^8}{\tau}$ а/мин | $\frac{q \cdot 10^8}{\tau}$ кул/мин | δ мв | b | $I_3 \cdot 10^8$ — остат. ток а ¹⁾ | $I_3 \cdot 10^8$ а ²⁾ | K_3 а·см/моль |
| 1 | 22,1 | 368 | 22,1 | 368 | 74,0 | 0,0008 | 5,2 | 6,13 | 807 |
| 2 | 41,6 | 720 | 20,8 | 360 | 74,0 | — | 5,2 | 6,0 | 790 |
| 10 | 176,8 | 3346 | 17,7 | 335 | 69,6 | — | 5,2 | 5,1 | 670 |
| 20 | 369,0 | 7240 | 18,4 | 362 | 78,3 | — | 5,2 | 5,6 | 740 |
| 40 | 738,0 | 14250 | 18,45 | 357 | 78,3 | — | 5,2 | 5,85 | 770 |
| 60 | 1170 | 22050 | 19,5 | 368 | 78,3 | 0,0476 | 5,2 | 6,13 | 807 |

1) I_3 — ток электролиза по показаниям гальванометра (амперы).

2) I_3 — ток электролиза, вычисленный из площади под зубцом с остановкой.

$I_a - \tau$ в 0,1N КОН отклоняется от линейной, когда b еще $< 0,1$, одновременно с расширением зубца (табл. 6, столб. 7, 8). Такой характер

Таблица 6

Константы анодного тока для свинца.

Условия опыта: $r = 0,40$ см, $C = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $W = 400$ мв/мин

| ФОН | τ , мин | $I_a \cdot 10^8$, а | $q \cdot 10^8$, кул | I_a/q | K'_a а.см/моль | I_a/τ | δ , мв. |
|------------------------------------|--------------|----------------------|----------------------|---------|---------------------|------------|----------------|
| 0,1 N КОН | 1 | 23,2 | 498 | 0,046 | 119 | 23,2 | 78,3 |
| | 5 | 113 | 2360 | 0,048 | 123 | 22,6 | 104 |
| | 10 | 201 | 4980 | 0,040 | 103 | 20,1 | 113 |
| | 20 | 350 | 8680 | 0,040 | 103 | 17,5 | 136 |
| | 40 | 626 | 15700 | 0,040 | 103 | 15,6 | 139 |
| | 60 | 793 | 17110 | 0,046 | 119 | 13,2 | 139 |
| 0,1 N KNO ₃ (рН = 5) | 2 | 41,6 | 720 | 0,058 | 149 | | |
| | 5 | 89,2 | 1575 | 0,057 | 147 | | |
| | 10 | 176,8 | 3346 | 0,058 | 150 | | |
| | 20 | 369 | 7240 | 0,051 | 132 | | |
| | 40 | 738 | 14250 | 0,052 | 134 | | |
| | 60 | 1170 | 22050 | 0,053 | 137 | | |

зависимостей высоты и ширины полузубца от времени на фоне щелочи можно объяснить образованием нерастворимой пленки на поверхности капли, затрудняющей диффузию металла из амальгамы.

Метод подсчета площади под зубцом с остановкой позволяет легко вычислять константы тока электролиза и анодного зубца, что обычно затруднительно сделать для малых концентраций ионов в растворе, измеряя токи электролиза по гальванометру. В табл. 5 и 6 представлены рассчитанные константы на фоне 0,1N КОН и 0,1N KNO₃. Значение константы анодного тока важно для расчетного метода амальгамной полярографии, так как эта константа зависит только от коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме степени необратимости электродного процесса и скорости изменения потенциала.

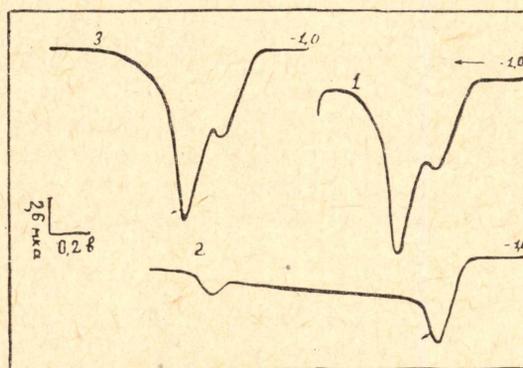


Рис. 4. Двойной зубец свинца ($C_{Pb^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М) на фоне 0,1 N КОН (1); 2 — то же, снято с остановкой изменения потенциала после получения первого зубца (остановка показана стрелкой); 3 — то же, снято с остановкой изменения потенциала на втором зубце. Условия опыта: $\tau = 10$ мин, $r = 0,04$ см, $v = 5$ мв, чувствительность гальванометра 1/100.

Проведенные нами расчеты процента выхода металла из ртутной капли во время анодного цикла показали, что во всех изученных случаях ($W = 20 - 400$ мв/мин; $r = 0,028 - 0,054$ см; $\tau = 1 - 60$ мин, $C = 6 \cdot 10^{-8} - 6 \cdot 10^{-4}$ М) выход свинца оказался практически рав-

ным 100% (см. табл. 1 и 4). Полученные в [9] данные о 50- и менее процентном выходе металла примерно в тех же условиях сами авторы подвергают сомнению, так как расчет выделенного во время электролиза металла велся по току электролиза, в который включаются неконтролируемые токи восстановления кислорода и ионов водорода, всегда присутствующих в растворе. Мы исключили влияние этих неконтролируемых факторов подсчетом выделенного электролизом металла по площади под анодным зубцом с остановкой.

Выводы

1. Изучено влияние на глубину и форму анодного зубца свинца различных факторов: концентрации ионов свинца в растворе, времени электролиза, радиуса ртутной капли, скорости изменения потенциала, природы и концентрации фона.

2. Показано, что глубина анодного зубца и площадь под зубцом (количество анодно растворенного металла) меняются пропорционально времени электролиза и концентрации ионов свинца, а ширина полузубца не меняется.

3. Показано, что глубина анодного зубца в зависимости от скорости изменения потенциала дается эмпирическим выражением $I=KW^n$, где $0,5 < n < 1$. Показатель степени n зависит от радиуса ртутной капли; с ростом радиуса показатель n уменьшается от 0,83 до 0,67 в изученном интервале радиусов ртутной капли (от 0,028 до 0,051 см) в соответствии с требованиями теории.

4. Показано, что с увеличением скорости изменения потенциала от 20 до 400 мв/мин ширина полузубца увеличивается, причем эта зависимость может быть выражена эмпирическим уравнением: $\delta = KW^m$, где показатель степени m с ростом радиуса ртутной капли увеличивается от 0,20 до 0,27 в изученном интервале радиусов.

5. Установлено, что процент выхода свинца во время анодного растворения во всех изученных случаях близок к 100%.

6. Показано, что с увеличением концентрации свинца на фоне КОН на полярограмме появляются двойные зубцы. Получен ряд опытных данных, подтверждающих предположение об образовании труднорастворимой пленки как причине возникновения двойных зубцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. О повышении чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением. Методы анализа хим. реактивов и тренажеров, вып. 5—6, ИРЕА, М., 1963, стр. 16.

2. G. Nikelly, W. Cooke. Полярография с анодным растворением Anal. Chem. 29, 933, 1957.

3. С. И. Синякова, Шень Юй-чи. Влияние различных факторов на высоту анодных пиков. ДАН СССР, 31, 101, 1960.

4. А. Г. Стромберг. К вопросу влияния времени электролиза, объема раствора и радиуса ртутной капли на глубину анодного зубца в амальгамной полярографии. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.

5. Л. Н. Васильева, Е. Ш. Виноградова. Зависимость концентрации металла в капле ртути от времени обогащения с учетом истощения раствора. Завод. лабор., 28, 1427, 1962.

6. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Полярографическое определение 10^{-7} М свинца. Завод. лабор., 26, 46, 1960.

7. С. И. Синякова, Н. В. Маркова. Определение примесей цинка, свинца, меди в кислотах и щелочах. Завод. лабор., 27, 521, 1961.

8. В. А. Иголинский. Изучение влияния скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца в методе амальгамной полярографии на пленочном электроде. Изв. ТПИ (в печати).

9. K. W. Gardiner, L. B. Rogers. Кулонометрическое определение микроколичеств кадмия и цинка. Anal. Chem, 25, 1393, 1953.