

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНЫХ ЗУБЦОВ
ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ П

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Л. КИВРИЦКАЯ, Х. А. ЛЕЛЬЧУК

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

В работах [1, 2, 3, 4] показано большое значение применения различных полярографических характеристик (γ_k , γ_a , γ_r , γ_0 , γ_ϕ , γ_n , K_2 , K_2'') для оценки чувствительности определения элементов методом амальгамной полярографии с накоплением (АПН), степени необратимости анодных процессов и др.

Указанные характеристики представляют следующие соотношения:

$$\gamma_n = \frac{I_1}{I_3} = \frac{K_1}{K_3} = \frac{q}{I_3 \tau}, \quad (1)$$

$$\gamma_a = \frac{I_2}{I_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}, \quad (2)$$

$$\gamma_\phi = \frac{I_2}{I_3} = \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{c_2}{c_1}, \quad (3)$$

$$\gamma_\phi = \frac{K_2}{K_3}, \quad (4)$$

$$\gamma_0 = \frac{K_2}{K_1}, \quad (5)$$

$$\gamma_k = \frac{c_2}{c_1} \frac{q}{z F \nu c_1}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{I_2}{S c_2} = \frac{I_2}{c_1} \frac{1}{12 \pi K_1' r \tau} = \frac{I_2}{q} \frac{z F r}{3}, \quad (7)$$

$$K_2'' = \frac{K_2}{\sqrt{\omega}}, \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{I_1}{S c_1}, \quad (9)$$

где K_2 и K_2'' — константы анодного тока;

K_1 — константа электролиза, зависящая от режима перемешивания раствора во время электролиза, $a, см, моль^{-1}$;
 $\gamma_3, \gamma_0, \gamma_k, \gamma_4, \gamma_n, \gamma_\phi$ — соответственно, коэффициенты электролиза, ослабления, концентрирования, чувствительности, перемешивания и формы;

I_2 — анодный ток, a ;

S — поверхность электрода, $см^2$;

c_2 — концентрация атомов металла в амальгаме, $r-атом/см^3$;

I_1 — ток электролиза, a ;

c_1 — концентрация ионов в растворе, $моль/см^3$;

I_3 — катодный ток, a ;

K_3 — константа катодного тока;

τ — время электролиза;

q — площадь под анодным зубцом, кулоны;

v — объем ртутного капельного электрода, $см^3$;

ω — скорость изменения потенциала, $в/сек$.

В работе [4] показано, что для сопоставления амальгамно-полярографического поведения элементов по указанным характеристикам последние нужно вычислять в одинаковых, выбранных в качестве стандартных, условиях. В качестве стандартных предлагаются следующие условия:

$$K_1^\# = 10^5 z D^{0,45} a. см. моль^{-1}; \gamma_k^\# = 100; \quad (10)$$

$$\omega^\# = 10^{-2} в/сек; t^\# = 25^\circ C.$$

Значения коэффициентов АПН в стандартных условиях вычисляются по следующим уравнениям [4]:

$$\gamma_\phi^\# = \frac{K_2^\#}{K_3^\#} = \gamma_\phi = \frac{K_2}{K_3}, \quad (11)$$

$$\gamma_n^\# = \frac{500 z}{K_3^\#}, \quad (12) \quad K_3^\# = K_3 \frac{0,1}{\sqrt{\omega}}, \quad (13)$$

$$\gamma_0^\# = \frac{\gamma_\phi^\#}{\gamma_n^\#}, \quad (14) \quad \gamma_3^\# = 100 \gamma_0^\#, \quad (15)$$

$$\gamma_4^\# = 100 \gamma_\phi^\#. \quad (16)$$

(Индексом $\neq$ обозначаются коэффициенты АПН при стандартных условиях).

В данной работе приводятся результаты определения амальгамно-полярографических характеристик некоторых элементов в различных электролитах в стандартных условиях.

Экспериментальная часть

Для определения полярографических характеристик элементов были проведены опыты по получению катодных и анодных зубцов элементов, определяемых в настоящее время методом амальгамной полярографии с накоплением (Cu, Pb, Sb, Cd, Zn, Tl, Bi, In, Ga, Ge, Sn), в следующих электролитах: 0,1 N NaCl; 0,1 N $CH_3COOH + 0,1 N CH_3COONa$; 0,1 N NaF; 0,1 N CH_3COONa ; 0,25 N HCl; 0,1 N $NH_4Cl + 0,1 N NH_4OH$ и 0,1 M $Na_2C_2O_4$. Для каждого элемента анодные и катодные зубцы получались трижды и для вычисления

полярографических характеристик брались средние значения экспериментальных данных. Исследования проводились на полярографах ПА-1 и LP-55. Конструкция применяемого электролизера описана в [5].

Таблица 1

Стандартные значения полярографических характеристик

Электролит	Элемент	$K_1^\pm$	$K_2^\pm$	$K_3^\pm$	$\gamma_\phi^\pm$	$\gamma_n^\pm$	$\gamma_0^\pm$	$\gamma_\psi^\pm$	$\gamma_\xi^\pm$
0,25 М HCl	Cu	1000	290	46,0	6,3	21,7	0,29	630	29,0
	Pb	1000	255	50	5,1	20,0	0,25	510	25,0
	Tl	500	92,5	16,5	5,7	30,3	0,19	5,0	19,0
0,1 М NaF	Cu	1000	250	80,0	3,1	12,5	0,24	310	24,0
	Pb	1000	192,5	60,0	3,2	16,6	0,20	320	20,0
	Cd	1000	130	61,5	2,1	16,0	0,19	210	18,7
	Zn	1000	207	60,5	1,7	16,6	0,10	176	10,6
	Tl	500	70,5	22,0	3,2	22,7	0,14	320	14,0
0,1 М NaCl	Cu	1000	127	50,0	2,55	20,0	0,12	255	12,0
	Pb	1000	220	60,0	3,6	16,6	0,21	360	21,0
	Cd	1000	215	87,5	2,4	11,4	0,21	245	21,0
	Tl	500	120	24,0	5,0	20,8	0,24	500	24,0
0,1 М NH ₄ Cl + + 0,1 М NH ₄ OH	Cu	1000	123	50,0	2,5	20,0	0,12	247	12,0
	Pb	1000	250	60,0	4,1	16,6	0,26	410	26,0
	Cd	1000	215	57,75	3,7	17,4	0,21	370	21,0
	Zn	1000	117	54,0	2,1	18,5	0,11	210	11,0
	Tl	500	75	26,0	3,0	18,5	0,17	300	17,0
0,1 М CH ₃ COONa	Cu	1000	180	88,0	2,0	11,3	0,18	200	18,0
	Pb	1000	167	70,0	2,4	14,2	0,17	240	17,0
	Cd	1000	160	44,0	3,6	22,8	0,16	360	16,0
	Zn	1000	120	75,0	1,6	13,3	0,12	160	12,0
0,1 М CH ₃ COONa + + 0,1 М CH ₃ COOH	Cu	1000	180	80,0	2,2	12,5	0,18	225	18,0
	Pb	1000	197	60,0	3,3	16,6	0,20	328	20,0
	Cd	1000	290	48,0	6,0	20,6	0,30	600	30,0
0,1 Na ₂ C ₂ O ₄ (pH=6) при исследовании Sb pH=1	Cu	1000	156	32,2	4,8	31,0	0,15	485	15,3
	Zn	1000	157	109,7	1,4	9,2	0,15	144	14,0
	Cd	1000	234	107,9	2,2	9,3	0,23	217	23,4
	Sb(III)	1500	178	85,0	2,1	17,6	0,12	209	11,8
	Tl	500	193	112,1	1,7	4,1	0,41	170	41,0
	Bi	1500	248	83,7	2,8	16,7	0,17	278	18,7
	Pb	1000	192	120,0	1,6	8,3	0,19	160	19,4

По полученным экспериментальным данным для элементов, дающих устойчивые катодные и анодные зубцы, вычислены значения полярографических характеристик в стандартных условиях. Последние приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что константы анодного зубца элемента на различных фонах примерно обратно пропорциональны ширине полузубца (табл. 3). Как известно [1], отношение ширины полузубца одного и того же элемента на разных фонах характеризует степень необратимости процесса анодного окисления элемента на разных фонах. Этот факт указывает на то, что величина константы анодного тока элемента зависит от степени необратимости анодного процесса, причем чем более необратим процесс, тем меньше значение константы анодного тока.

Согласно теоретическим соображениям [6]

$$\frac{K_2 \delta}{z} = \frac{F}{3} \frac{r \omega}{v}, \quad (17)$$

$$v = \frac{\delta_{\text{эф}}}{\delta}, \quad (18)$$

$\delta_{\text{эф}}$ — эффективная ширина анодного полузубца; сек;

$$\delta_{\text{эф}} = \frac{q}{I_2}. \quad (19)$$

Из выражения (17) следует, что при одинаковых r и ω величина $\frac{K_2 \delta}{z}$ должна быть одинаковой для всех элементов во всех электролитах, если одинаково v . Отсюда для одного элемента в разных электролитах должно быть

$$\frac{K'_2}{K''_2} = \frac{\delta''}{\delta'} = \text{const.}$$

В наших исследованиях (за исключением исследований с фоном 0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) r и ω были постоянными, однако, значения $\frac{K'_2}{K''_2}$ и $\frac{\delta''}{\delta'}$ для одного и того же элемента на разных фонах различны. Следовательно, различие соотношений $\frac{K'_2}{K''_2}$ и $\frac{\delta''}{\delta'}$ можно объяснить лишь тем, что на разных фонах величина v имеет различное значение. Действительно, вычисленные по экспериментальным данным величины v оказались в большинстве случаев различными на различных фонах даже для одного элемента (табл. 2).

Из выражения (17) при одинаковых r и ω следует:

$$\frac{K'_2 \delta' z''}{K''_2 \delta'' z'} = \frac{v''}{v'}. \quad (20)$$

Вычисленные нами из экспериментальных данных значения $\frac{K'_2 \delta' z''}{K''_2 \delta'' z'}$

и $\frac{v''}{v'}$ удовлетворительно совпадают между собой (табл. 3).

Если исследования проводить при постоянных условиях, то, зная величину K_2'' , можно расчетным методом определять концентрацию элемента в растворе. Очевидно, что если при полярографировании

Таблица 2

Значения γ элементов в различных электролитах

Электролит	Элемент	γ
0,1 N NaF	Pb	1,16
0,1 N NaF	Cd	1,05
0,1 N NaCl	Pb	1,10
0,25 N HCl	Pb	1,14
0,1 N NaCl	Cd	1,23
0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	Cd	1,15
0,25 N HCl	Tl	1,06
0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	Tl	1,03
0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	Zn	1,1
0,1 N NaF	Zn	1,1

все условия поддерживать постоянными, то из выражения (7) можно записать:

$$K = 12 \pi K_2'' K_1 r \tau \sqrt{\omega / z F}. \quad (21)$$

Из выражений (7) и (8) с учетом (21) получается

$$c_1 = \frac{I_2}{K}. \quad (22)$$

Таблица 3

Значения $\frac{K_2' \delta' z''}{K_2 \delta'' z'}$ и $\frac{\gamma''}{\gamma'}$ для элементов в разных электролитах

Электролит	Элемент	$\frac{K_2' \delta' z''}{K_2 \delta'' z'}$	$\frac{\gamma''}{\gamma'}$
(I) 0,1 N NaCl	(I) Pb	1,1	1,06
(II) 0,1 N NaF	(II) Pb		
(I) 0,1 N NaF	(I) Pb	0,96	0,98
(II) 0,25 N HCl	(II) Pb		
(I) 0,1 N NaCl	(I) Cd	0,92	0,92
(II) 0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	(II) Cd		
(I) 0,25 N HCl	(I) Tl	0,99	0,97
(II) 0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	(II) Tl		
(I) 0,25 N HCl	(I) Tl	0,86	0,85
(II) 0,1 N HCl	(II) Cd		
(I) 0,1 N $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{Cl}$	(I) Tl	1,02	1,06
(II) "	(II) Zn		

Таким образом, определив величину K при данных условиях и для данного электролита, получая анодные зубцы элемента в данном электролите, можно расчетным путем вычислить концентрацию элемента в растворе (c_1).

Нами для ряда изученных элементов в некоторых электролитах были вычислены концентрации элементов по выражению (22). Отклонения вычисленных концентраций от действительных не превышали ошибок опыта. Некоторые данные этих исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследований по определению концентраций элементов в растворе расчетным методом

Раствор: 0,1 М $\text{KNO}_3 + n \cdot 10^{-5}$ М Ti^{+}				Раствор: 0,25 М $\text{KOH} + 0,5$ М $\text{эдта} + n \cdot 10^{-5}$ М In^{3+}			
К	действ. концентр., моль/л	вычислен. концентр., моль/л	относит. ошибка, %	К	действ. концентр., моль/л	вычислен. концентр., моль/л	относит. ошибка, %
43	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	+20	84	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,97 \cdot 10^{-5}$	-3
	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	+15		$2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	+5
	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	+13		$3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-6

Представляет интерес сравнить чувствительность определения элементов методом АПН в различных электролитах. Характеристикой чувствительности является $\gamma_{\text{ч}}^{\#}$. Обращают внимание несколько большие значения $\gamma_4^{\#}$ элементов на кислом фоне (0,25 N HCl). По-видимому, при одинаковом $\gamma_{\text{к}}^{\#}$ во всех опытах этот факт можно объяснить тем, что в кислых электролитах на скорость анодного процесса, а следовательно, и на чувствительность определения ($\gamma_{\text{ч}}^{\#}$), меньшее влияние оказывают стадии, следующие за электрохимическим растворением. В остальных электролитах при одинаковом коэффициенте концентрирования ($\gamma_{\text{к}}^{\#} = 100$) коэффициенты чувствительности изученных элементов равны 200÷300.

Из выражения (3)

$$\gamma_4 = \frac{K_2}{K_3} \cdot \gamma_{\text{к}}.$$

$$\text{Из [1] } K_2 = KzD_2^m f(\delta), \quad (24)$$

где K —постоянная;

δ —ширина анодного полузубца, зависящая от степени обратимости анодного процесса;

D_2 —коэффициент диффузии атомов металла в ртути.

Из выражения (24) следует, что $\gamma_{\text{ч}}$ для одного элемента в различных электролитах при одинаковом $\gamma_{\text{к}}$ ($\gamma_{\text{к}} = \gamma_{\text{к}}^{\#}$) должен зависеть от степени обратимости электродных процессов. Из табл. 1 видно, что для одного и того же элемента в различных электролитах $\gamma_{\text{к}}^{\#}$ действительно имеют разные значения. Для разных элементов на величину $\gamma_4^{\#}$, кроме степени обратимости, влияет также различие коэффициентов диффузии атомов элементов в ртути.

Из выражения (2) при выбранных нами стандартных условиях

$$\gamma_{\pm}^{\pm} = f(K_2^{\pm}), \quad (25)$$

а

$$K_2^{\pm} = f(\delta D_2^m). \quad (26)$$

Следовательно,
$$\gamma_{\pm}^{\pm} = f(D_2^m, \delta). \quad (27)$$

Таким образом, $\gamma_{\pm}^{\pm}$ для одного элемента должен зависеть от обратимости анодного процесса. Из табл. 1 видно, что действительно значения $\gamma_{\pm}^{\pm}$ для одного и того же элемента различны в разных электролитах. Для различных элементов на величину $\gamma_{\pm}^{\pm}$ помимо степени обратимости электродного процесса оказывает влияние и коэффициент диффузии атомов металла в ртути. Экспериментальные данные показывают, как и следовало из теоретических соображений, чем меньше $\gamma_{\pm}^{\pm}$, тем более необратимы процессы окисления—восстановления данного элемента. Так, например, для цинка, у которого из изученных двухвалентных элементов наиболее необратим электродный процесс и самое меньшее значение $\gamma_{\pm}^{\pm}$. Для свинца и кадмия, у которых электродные процессы более обратимы, чем у цинка, наблюдаются и большие значения $\gamma_{\pm}^{\pm}$. Из табл. 1 видно, что $\gamma_0^{\pm}$ для всех элементов на изученных фонах меньше единицы. Следовательно, константы анодного тока для изученных случаев меньше констант тока электролиза (5). Значения $\gamma_0^{\pm}$ даже для одного элемента в различных электролитах различны. Согласно (5) при выбранных стандартных условиях $\gamma_0^{\pm} = f(K_2^{\pm})$ (28). Для одного и того же элемента $K_2 = f(\delta)$ (29). Учитывая (26) и (29), можно сделать вывод, что величина $\gamma_0^{\pm}$ может характеризовать обратимость анодного процесса, причем чем более необратим процесс, тем меньше значение $\gamma_0^{\pm}$. Так например, для цинка, у которого электродный процесс более необратим, чем у кадмия и свинца, меньше и значение $\gamma_0^{\pm}$, чем у последних двух элементов. Из выражений (1) и (12) видно, что при выбранных стандартных условиях ($K_1^{\pm} = 500 z$):

$$\gamma_{\pm}^{\pm} = f(K_3^{\pm}). \quad (30)$$

В работе [7] при большой скорости изменения потенциала (осциллографическая полярография) с учетом линейной полубесконечной диффузии дается выражение

$$K_3^{\text{необр.}} = 3,01 \cdot 10^5 z^{3/2} (\omega D_1)^{1/2} \alpha^{1/2}, \quad (31)$$

где α —коэффициент переноса;

D_1 —коэффициент диффузии ионов в растворе.

Для нашего случая, где наблюдается сферическая диффузия и медленное изменение потенциала, $K_3^{\text{необр.}}$ также будет зависеть от D , z и α (при постоянном ω). Следовательно, величина $\gamma_{\pm}^{\pm}$ будет зависеть от степени обратимости электродного процесса и природы иона.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в соответствии с теоретическими соображениями выше приведенные полярографические коэффициенты могут служить характеристиками чувствительности и обратимости электродных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. ЖФХ, 38, 130 (1964).
2. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 19, 913, (1964).
3. М. С. Захаров, М. И. Фартыгина и др. Изв. Томского политехнического института, 128, 19 (1964).
4. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 20, 1279 (1965).
5. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Завод. лабор., XXVII, 517, 1961.
6. А. Г. Стромберг. Известия Томского политехнического института (в печати).
7. H. Matsuda, I. Ayabe, Z. Electrochem., 59, 494, 1955.