

**ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ
В МЕТОДЕ АПН. ч. I**

А. Г. СТРОМБЕРГ, Ю. А. КАРБАИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Как показано одним из нас [1, 2, 3], важным путем повышения чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) является увеличение константы предварительного электролиза. Используя различные приемы для ускорения доставки вещества к электроду, удается более чем на порядок увеличить константу электролиза [4, 5, 6]. Б. Ф. Назаровым [7] предложен новый прием увеличения эффективной константы электролиза за счет использования так называемого эффекта амальгамы аммония (ЭАА). Этот эффект заключается в том, что при проведении электролиза раствора соли аммония на стационарном ртутном электроде при достаточно отрицательном потенциале образуется амальгама аммония, которая постепенно разлагается. При этом образуется пена из продуктов разложения аммония (аммиак+водород) и поверхность электрода увеличивается. Из-за этого увеличивается скорость накопления в амальгаме определяемого металла, ионы которого выделяются из раствора одновременно с ионами аммония в процессе предварительного электролиза. При снятии анодной полярограммы объем ртутной капли быстро уменьшается до первоначального размера, как только потенциал становится положительнее потенциала выделения ионов аммония из раствора. При этом концентрация искомого металла в ртутной капле получается больше по сравнению с опытом без ЭАА, и во столько же раз увеличивается глубина анодного зубца определяемого элемента. В упомянутой работе [7] за счет ЭАА чувствительность была повышена в 10—15 раз.

В одной из предыдущих работ [8] эффект амальгамы аммония использован нами в сочетании с эффектом повышения температуры (ЭПТ) до температуры, близкой к температуре кипения раствора, и на примере неводного раствора показана возможность увеличения эффективной константы электролиза и повышения чувствительности за счет сочетания обоих эффектов в 50—70 раз.

Теоретические основы ЭАА и ЭАА в сочетании с ЭПТ развиты до сих пор слабо. В работе Назарова получено выражение для зависимости радиуса капли амальгамы аммония от времени без учета удаления продуктов разложения амальгамы аммония из капельного электрода, т. е. для начальных промежутков времени.

Целью данной работы является получение выражений для зависимости радиуса ртутной капли от времени для любых промежутков времени электролиза на основе определенной модели этой амальгамы и оп-

ределенных упрощающих предположений о закономерностях прямого и обратного процессов. В работе получены также выражения эффективной константы электролиза и глубины анодного зубца определяемого элемента при использовании эффекта амальгамы аммония в методе АПН.

Полагаем, что практически весь выделенный в ртутную каплю аммоний распадается по уравнению:



и находится внутри ртутной капли в виде мелких пузырьков газа (пены).

Процесс накопления аммония в ртутной капле состоит из двух противоположных процессов: процесса выделения иона аммония из раствора на электрод (скорость v_1) и процесса выхода газообразных продуктов разложения аммония через поверхность ртутной капли в раствор (скорость v_2). Скорость накопления аммония в ртутной капле равна разности этих скоростей:

$$v = \frac{dm}{d\tau} = v_1 - v_2. \quad (1)$$

Сделаем два предположения. 1. Предположим, что доля поверхности ртутной капли покрыта пузырьками газа. При этом, очевидно, можно предположить, что скорость выделения иона аммония из раствора на электрод будет пропорциональна доле свободной поверхности электрода ($v_1 \sim 1 - \Theta$), а скорость удаления газообразных продуктов разложения амальгамы из ртутной капли пропорциональна доле поверхности, занятой пузырьками газа ($v_2 \sim \Theta$). 2. Предположим, что доля занятой поверхности пропорциональна количеству продуктов разложения аммония в ртутной капле ($\Theta \sim m$). Тогда вместо (1) можно написать:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \kappa_a (1 - \Theta) - \kappa_b \Theta, \quad (2)$$

где κ_a, κ_b — коэффициенты, не зависящие от Θ и времени τ .

По мере увеличения количества продуктов разложения аммония внутри ртутной капли доля Θ поверхности электрода, покрытая пузырьками газа, будет увеличиваться, скорость прямого процесса — уменьшаться и обратного процесса — увеличиваться, пока, наконец, скорости прямого и обратного процесса не сравняются ($d\Theta/d\tau = 0$). При этом, очевидно, степень заполнения (Θ_∞) и радиус ртутной капли (r_∞) достигнут максимального значения, и установится стационарное состояние. При этом из (2) получим:

$$\frac{\kappa_b}{\kappa_a} = \frac{1 - \Theta_\infty}{\Theta_\infty}. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (2) в пределах от 0 до τ , получим с учетом (3):

$$\ln \frac{\Theta_\infty}{\Theta_\infty - \Theta} = (\kappa_a + \kappa_b) \cdot \tau. \quad (4)$$

Для того, чтобы связать степень заполнения Θ_∞ поверхности электрода с радиусом ртутной капли r в момент времени τ , предположим, что эта степень заполнения пропорциональна приращению поверхности ртутной капли за время τ :

$$\Theta = \frac{\kappa_c}{4\pi} (S - S_0) = \kappa_c (r^2 - r_0^2). \quad (5)$$

r, r_0 — радиусы ртутной капли в момент времени τ , и $\tau = 0$; S и S_0 — поверхности капли в те же промежутки времени; κ_c — коэффициент пропорциональности, не зависящий от радиуса ртутной капли, времени. Через достаточно продолжительное время ($\tau \rightarrow \infty$), когда установится стационарное состояние, получим:

$$\Theta_{\infty} = \kappa_c (r_{\infty}^2 - r_0^2), \quad (6)$$

где $\Theta_{\infty}, r_{\infty}$ — максимальные значения степени заполнения и радиус ртутной капли после установления стационарного состояния.

Подставляя (5) и (6) в (4), получим:

$$\ln \frac{r_{\infty}^2 - r_0^2}{r_{\infty}^2 - r^2} = (\kappa_a + \kappa_b) \cdot \tau. \quad (7)$$

Отсюда для зависимости радиуса r ртутной капли от времени получим выражение:

$$r^2 = r_{\infty}^2 \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_{\infty}} \right)^2 \right] e^{-B \cdot \tau} \right\}, \quad (8)$$

где

$$B = \kappa_a + \kappa_b. \quad (9)$$

Исключая из формул (3) и (6) величину Θ_{∞} , получим:

$$r_{\infty}^2 = r_0^2 + \frac{\kappa_a}{\kappa_c (\kappa_a + \kappa_b)} = r_0^2 + A. \quad (10)$$

Легко видеть, что формула (8) удовлетворяет предельным случаям. При $\tau = 0$ получаем $r = r_0$, при $\tau = \infty$ имеем $r = r_{\infty}$.

Для сравнения с опытом удобно формулу (7) представить в таком виде с учетом соотношений (9) и (10):

$$I = \lg (r_{\infty}^2 - r^2) = \lg A - \frac{B}{2,3} \tau. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует; если по опытным данным для разных промежутков времени построить график в координатах $\lg (r_{\infty}^2 - r^2)$ и τ , то в случае правильности исходных предположений и развиваемой теории эффекта амальгамы аммония опытные точки должны расположиться на этом графике на прямой линии. При этом угловой коэффициент этой прямой равен $-\frac{B}{2,3}$, а отрезок, отсекаемый на оси

ординат при $\tau = 0$, равен $\lg A$. По найденным значениям A и B можно по формулам (9) и (10) вычислить два коэффициента из трех ($\kappa_a, \kappa_b, \kappa_c$), если один из них задан. Считая κ_c известным, получим:

$$\kappa_a = B' \cdot A \cdot \kappa_c; \quad \kappa_b = B' (1 - A \cdot \kappa_c), \quad \text{где } B' = \frac{B}{2,3}. \quad (12)$$

Постоянную κ_c можно в принципе вычислить из формулы (6), если каким-либо независимым путем (например, из фотографии капли) определить степень покрытия Θ_{∞} ртутной капли пузырьками газа при достижении состояния равновесия.

Опыты проводились в электролизере описанной ранее конструкции [9]. Ртутная капля с радиусом 0,05 см готовилась электролитическим путем на платиновом контакте (диаметром 0,015 см) из насыщенного раствора азотнокислой ртути (одновалентной). Электролиз с получением амальгамы аммония проводился в 0,2 N растворе NH_4NO_3 в CH_3OH при температуре 35°C; объем раствора 5 мл. Для

удаления растворенного кислорода воздуха через электролизер пропускали азот, очищенный от кислорода. Радиус растущей капли амальгамы аммония измерен с помощью горизонтального микроскопа со шкалой в окуляре (1 деление шкалы равно $5,9 \cdot 10^{-2}$ мм). Изменение радиуса ртутной капли со временем в процессе электролиза с образованием амальгамы аммония изображено на рис. 1. Как видно из графика, в условиях наших опытов радиус ртутной капли в процессе образования амальгамы аммония (точнее, пены смеси газов, $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ в ртути) увеличивался постепенно от 0,05 до 0,22 см

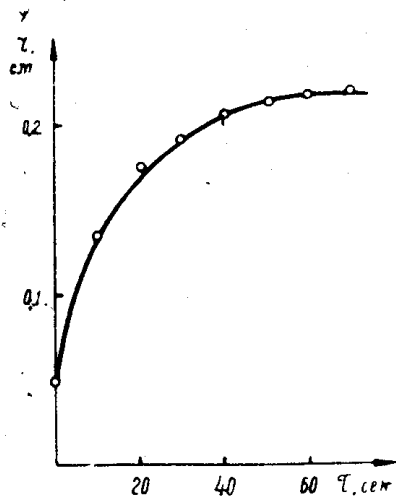


Рис. 1. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени электролиза. 0,2 N раствор NH_4NO_3 в CH_3OH . $\varphi_3 = -2,8$ в, чувствительность $3 \cdot 10^{-8}$ а/мм, $T = 35^\circ\text{C}$.

и через 50—60 сек достигал приблизительно постоянной величины. Из рис. 2 видно, что в соответ-

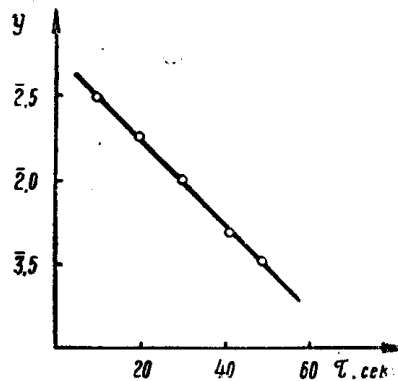


Рис. 2. Зависимость $\lg(r_\infty^2 - r^2) = y$ от времени электролиза τ . 0,2 N раствор NH_4NO_3 в CH_3OH . $\varphi_3 = -2,8$ (в), чувствительность $3 \cdot 10^{-8}$ а/мм, $T = 35^\circ\text{C}$.

ствии с теорией в координатах $\lg(r_\infty^2 - r^2) = y$ и τ получается прямая линия. Из графика на рис. 1 в соответствии с формулой (11) находим

$$A = 17,8; B = 0,057.$$

В заключение сделаем некоторые численные оценки. Эффективная константа электролиза (κ_1^*) увеличится за счет увеличения поверхности ртутной капли в

$$\rho = \frac{\kappa_1^*}{\kappa_1} = \frac{S_1^*}{S_1} = \left(\frac{r_\infty}{r_0}\right)^2 \quad (13)$$

раз, где S_1^* и S_1 — поверхность ртутной капли соответственно с эффектом амальгамы аммония (ЭАА) и без него. В условиях наших опытов ¹⁾ $\rho = \left(\frac{2,2}{0,5}\right)^2 \approx 20$.

При практическом отсутствии истощения раствора глубина анодного зубца (I_a^*) определяемого элемента в условиях ЭАА также увеличится в ρ раз, то есть:

$$\frac{I_a^*}{I_a} = \frac{\kappa_1^*}{\kappa_1} = \rho. \quad (14)$$

¹⁾ При этом предполагается, что продолжительность электролиза значительно больше времени достижения максимального радиуса ртутной капли в условиях ЭАА, т. е. поверхность капли в условиях ЭАА является постоянной. В наших расчетах продолжительность электролиза принимается $\tau = 10$ мин, а максимальный размер капли достигается через $\tau_\infty = 1$ мин. т. е. τ приблизительно в 10 раз больше τ_∞ .

Однако выгоднее выбрать объем раствора таким образом, чтобы в условиях ЭАА происходило достаточно сильное истощение раствора. Примем ¹⁾ степень истощения раствора

$$\gamma^* = 1 - e^{-b} = 0,63. \quad (15)$$

При этом безразмерный параметр $b^* = 1$ [10] и отношение анодных зубцов равно

$$\frac{I_a^*}{I_a} = \gamma^* \cdot \rho. \quad (16)$$

При $\rho = 20$ получим $\frac{I_a^*}{I_a} = 12,6$. Несмотря на то, что увеличение анодного пика получилось в этом случае меньше, чем по формуле (14), все же выгоднее работать в условиях значительного истощения раствора, так как при этом большая часть вещества переходит в электрод, и абсолютная глубина анодных зубцов больше, а следовательно, чувствительность выше.

Сделаем численную оценку объема раствора (V), который нужно иметь, чтобы при заданных значениях κ_1^* , τ , r получить требуемую степень истощения $\gamma^* = 0,63$ (и $b^* = 1$).

Из выражения для безразмерного параметра [10]

$$b = \frac{\kappa_1}{zF} \cdot S \cdot \frac{\tau}{V} \quad (17)$$

получим

$$\frac{V}{v} = \frac{\kappa_1^*}{zF} \cdot \tau \cdot \frac{3}{r}. \quad (18)$$

Принимая $\kappa_1^* = 10^4$; $\tau = 600$ сек; $r = 0,05$ см, получим $V/v = 1,86 \cdot 10^3$. При $v = 4/3 \pi r^3 = 0,5 \cdot 10^{-3}$ см³ имеем $V = 0,93$ см³.

Таким образом, если в условиях ЭАА радиус ртутной капли увеличивается в $\rho^{1/2} = 4,4$ раза, то при практически приемлемых условиях ($V = 1$ см³; $\tau = 10$ мин и т. д.) можно достичь практически полного истощения раствора и повысить чувствительность определения на один порядок.

Выводы

1. На основе определенных представлений о механизме эффекта амальгамы аммония (ЭАА) выведено теоретическое выражение для зависимости радиуса ртутной капли от времени в процессе электролиза аммонийного раствора.

2. Опытные данные, приведенные нами, подтвердили эту теоретическую зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория (в печати).
2. А. Г. Стромберг. Известия ТПИ, 128, 13, 1965.
3. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Журнал аналитической химии (в печати).
4. Э. К. Спирин, В. И. Кулешов. Заводская лаборатория (в печати).
5. В. И. Кулешов, А. В. Конькова. Изв. ТПИ (в печати).
6. А. А. Каплин, В. И. Кулешов. Известия ТПИ (в печати).
7. Б. Ф. Назаров, В. И. Слонов. Журнал аналитической химии (в печати).
8. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. ЖАХ (в печати).
9. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лаборатория 27, 3, 1961.
10. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, 5, 76, 1962.

¹⁾ Из практических соображений выгоднее принять $\gamma^* = 0,63$, а не $\gamma^* = 0,95$, так как при этом $b^* = 1$ вместо $b^* = 3$, и, следовательно, время электролиза сокращается в три раза, а чувствительность (глубина анодного зубца) уменьшается в $0,95/0,63 = 1,5$ раза.