

ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В МЕТОДЕ АПН. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОНСТАНТУ ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. И. КУЛЕШОВ, А. В. КОНЬКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В ряде работ [1—6] одним из нас теоретически показано, что чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) может быть существенно повышена за счет увеличения значения константы электролиза путем более интенсивного перемешивания раствора. Значительного увеличения константы электролиза удалось достигнуть одним из нас с помощью циркуляционного электролизера [7]. Отличительной особенностью этого электролизера является наличие капиллярной трубки, погруженной нижним концом в сосуд с испытуемым раствором. Внутри капилляра помещается ртутный пленочный электрод, который представляет собой серебряную проволочку (диаметром 0,2 мм), на конце которой наплавляется (серебряный) шарик, который затем амальгамируется. Вторым электродом является насыщенный каломельный электрод. В процессе предварительного электролиза раствор приводится в обратное поступательное движение через капиллярную трубку с помощью насоса, приводимого в движение от электромотора. Затем циркуляция электролита прекращается и снимается анодная полярограмма. При этом удается более, чем на порядок повысить чувствительность анализа и при непродолжительном электролизе определять содержание элемента в растворе порядка 10^{-9} М и менее. Целью данной работы является изучение влияния на константу электролиза и объем циркулирующего раствора частоты и амплитуды хода поршня, а также диаметра капиллярной трубки и сферического электрода, чтобы выявить оптимальные условия проведения предварительного электролиза.

Для определения объема циркулирующего раствора над капилляром припаивалась градуированная трубка с делениями через 0,1 см³.

Предварительный электролиз проводился в условиях практического отсутствия истощения (меньше 10%) раствора в нижнем сосуде после электролиза¹⁾. Для вычисления эффективной константы электролиза мы использовали формулу [8]:

$$K = \frac{\delta}{s c_1 t} I, \quad (1)$$

¹⁾ Только при самых больших значениях константы электролиза степень истощения становилась больше 8%, как показывает следующий ориентировочный расчет. Принимая $K'_{1/2} = 35 \cdot 10^3$ а.с.м/г-э.кв; $s = 2 \cdot 10^{-2}$ см²; $t = 300$ сек; $V = 3$ мл, получим для безразмерного параметра в [9]:

где I — глубина анодного зубца, a ; s — поверхность электрода, см^2 ; c_1 — концентрация ионов в растворе, $\text{г-ион}/\text{см}^3$; t — продолжительность электролиза, сек ; $\delta' = \frac{q}{I}$ — эффективная ширина полузубца, сек ; q — площадь под анодным зубцом, кулон . Величины c_1 , t , δ' во всех опытах в этой работе были постоянными и имели следующее численное значение: $c_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ $\text{г-ион}/\text{л}$ Вi (3+) на $0,25N$ HCl $t = 300$ сек ; $\delta' = 15$ сек .

Поверхность электрода принималась равной поверхности амальгамированного серебряного шарика ($s = \pi d^2$, d — диаметр шарика). Небольшая часть тока во время электролиза проходит также через амальгамированную серебряную проволочку, на конце которой наплавлен шарик. Но при снятии анодной полярограммы мениск раствора в капилляре располагается только чуть выше амальгамированного шарика, и поэтому в анодном процессе участвует только металл, выделенный на шарике.

Константа электролиза, вычисленная по формуле (1), является эффективной и отличается от истинного значения, так как в протекающем (через щель между стенкой капилляра и поверхностью электрода) растворе концентрация раствора может заметно отличаться от первоначальной из-за истощения раствора. Однако для аналитических целей имеет значение именно эффективная константа электролиза, вычисленная по формуле (1).

Постоянные значения условий опыта (кроме фактора, влияние которого изучалось) были следующие: частота хода поршня $f = 40$ $\text{ходов}/\text{мин}$; амплитуда хода поршня $l = 2$ см ; диаметр капилляра $D = 1$ мм ; диаметр сферического электрода $d = 0,50$; $0,87$ и $0,95$; объем раствора 3 мл ; продолжительность электролиза $t = 5$ мин ; потенциал электролиза — 2 вольт (на с.к.э.).

Проведено четыре серии опытов по влиянию различных факторов на константу электролиза K и объем раствора V , протекающего через капилляр (за один ход поршня).

1. Влияние частоты хода поршня в интервале 10 — 140 $\text{ходов}/\text{мин}$ (рис. 1).
2. Влияние амплитуды хода поршня в интервале 1 — 3 см (рис. 2).
3. Влияние диаметра капилляра в интервале 1 — 2 мм (рис. 3).
4. Влияние диаметра сферического пленочного электрода в интервале $0,5$ — $0,95$ мм (рис. 4).

Как видно из рис. 1, с увеличением частоты хода поршня значения K сначала быстро увеличиваются, но при $f = 40$ $\text{ходов}/\text{мин}$ достигают максимального значения ($K = 35 \cdot 10^3$ $\text{а.см}/\text{г-экв}$ не увеличиваются).

Из рис. 3 и 4 видно, что с увеличением щели между электродом и стенкой капилляра за счет увеличения диаметра капилляра константа электролиза K уменьшается, хотя объем раствора V увеличивается, а при увеличении зазора между электродом и капилляром за счет уменьшения диаметра сферического электрода K увеличивается одновременно с V . Таким образом, с изменением D или d нет

$$b = \frac{K}{zF} s \frac{t}{V} = 0,24$$

и для степени истощения

$$\gamma = 1 - e^{-b} = 0,2.$$

Значение константы электролиза с учетом истощения при этом получится равным [8]:

$$K_{1/z} = K'_{1/z} \cdot \frac{2,3}{\gamma} \lg \frac{1}{1-\gamma^3} = 32 \cdot 10^3 \text{ а.см}/\text{г-экв},$$

т. е. ошибка невелика (8 %).

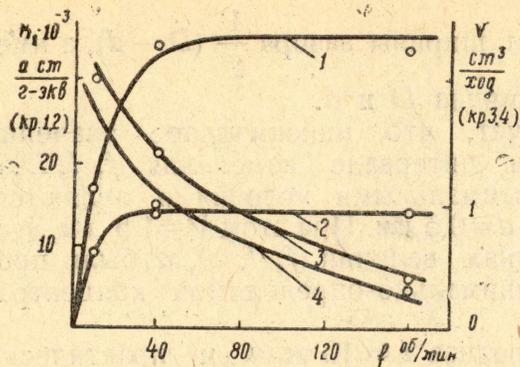


Рис. 1. Зависимость константы электролиза (кривые 1, 2) и объема, протекшего за один цикл раствора (кр. 3, 4) от частоты хода поршня. Кривые 1 и 3—диаметр электрода, $d=0,10 \text{ мм}$; кривые 2 и 4— $d=0,87 \text{ мм}$. Условия опыта: диаметр капилляра $l=1 \text{ мм}$; амплитуда хода поршня $l=2 \text{ см}$. Другие условия опыта указаны в тексте.

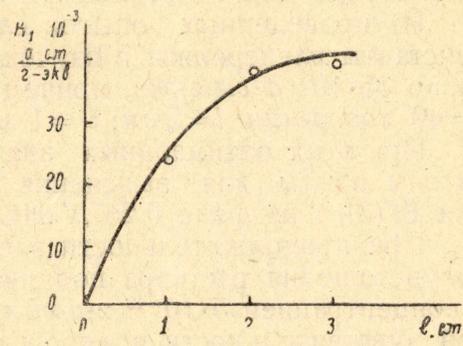


Рис. 2. Зависимость константы электролиза (кривая 1) от амплитуды хода поршня. Условия опыта: частота хода поршня $f=40 \text{ ход/мин}$; $D=1 \text{ мм}$; $d=0,87 \text{ мм}$.

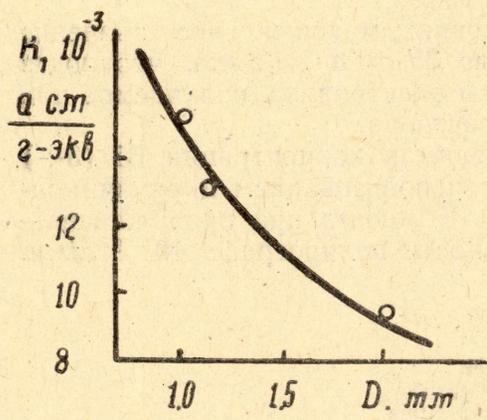


Рис. 3. Зависимость константы электролиза от диаметра капилляра. Условия опыта: $f=40 \text{ ход/мин}$; $d=0,87 \text{ мм}$; $l=2 \text{ см}$.

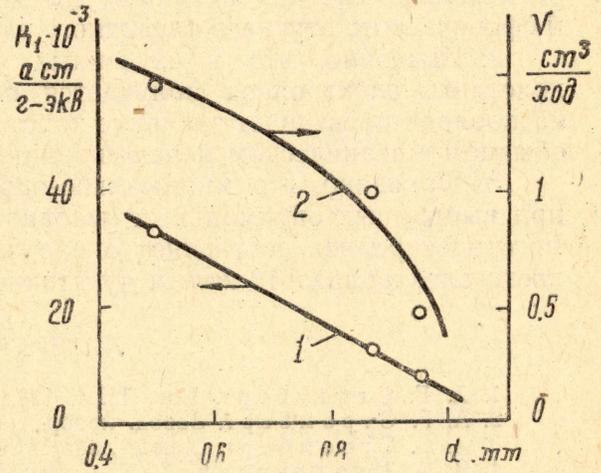


Рис. 4. Зависимость константы электролиза (кривая 1) и объема, протекшего за один цикл раствора (кривая 2) от диаметра электрода. Условия опыта: $f=40 \text{ ход/мин}$; $D=1 \text{ мм}$; $l=2 \text{ см}$.

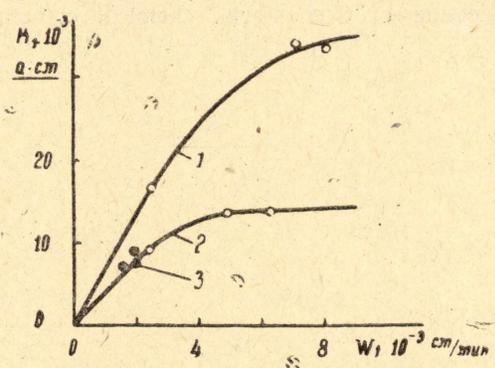


Рис. 5. Зависимость константы электролиза от линейной скорости протекания раствора через капилляр. Кривая 1— $d=0,10 \text{ мм}$; 2— $0,87 \text{ мм}$ (белые кружки); 3— $0,9 \text{ мм}$ (черные кружки). Условия опыта: $l=2 \text{ см}$; $D=1 \text{ мм}$. Объем протекшего раствора менялся за счет изменения частоты хода поршня.

однозначной зависимости K и V от ширины зазора $\frac{1}{2}(D-d)$, а имеет значение еще и абсолютная величина D и d .

Из проведенных опытов следует, что максимальное значение константы электролиза в изученном интервале изменения f, l, D, d равно $35 \cdot 10^3$ $a \cdot cm/g\text{-экв}$, причем оптимальными условиями являются: $f=40$ $ходов/мин$; $l=2$ cm ; $D=1$ mm ; $d=0,5$ mm . При этом $V=1,5$ $мл/ход$.

При этих оптимальных значениях величин f, l, D, d были проведены опыты для выяснения минимально-определимой концентрации $Vi(3+)$ на фоне $0,25$ N HCl .

При продолжительности электролиза $t=10$ $мин$ и практически полустощения раствора получен анодный зубец висмута в растворе с концентрацией $5 \cdot 10^{-10}$ $г\text{-ион}/л$ $Vi(3+)$ глубиной 32 mm при максимальной чувствительности полярографа $1 \cdot 10^{-9}$ $a/мм$.

Выводы

1. На примере раствора $5 \cdot 10^{-8}$ $г\text{-ион}/л$ $Vi(3+)$ в $0,25$ N HCl в циркуляционном электролизе изучено влияние на эффективную константу электролиза частоты и амплитуды хода поршня, диаметра капилляра и сферического ртутного пленочного электрода.

2. Показано, что в изученных условиях максимальное значение константы электролиза получается около $35 \cdot 10^3 a \cdot cm/g\text{-экв}$, что почти на порядок превышает значение константы электролиза, получаемое при обычном механическом перемешивании раствора.

3. Показано, что минимально-определимая концентрация $Vi(3+)$ при выбранных оптимальных условиях с использованием циркуляционного электролиза составляет около $5 \cdot 10^{-10}$ $г\text{-ион}/л$ при продолжительности электролиза 10 $мин$ и чувствительности полярографа 10^{-9} $a/мм$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, 128, 1964.
2. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., (в печати).
3. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 29, 387, 1963.
4. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 30, 656, 1964.
5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Завод. лабор., (в печати).
6. А. Г. Стромберг, М. П. Потапов. Изв. ТПИ, настоящий сборник.
7. В. И. Кулешов. Завод. лабор., (в печати).
8. А. Г. Стромберг, В. И. Кулешов, настоящий сборник.
9. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
10. A. Kimla. Collection of Czechoslovak chemical communications 28, 10, 1963.