

**К ОЦЕНКЕ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ
РАСТВОРА ГАЗООБРАЗНЫМ АЗОТОМ И МАГНИТНОЙ
МЕШАЛКОЙ**

А. А. КАПЛИН, В. М. ПИЧУГИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В полярографическом методе анализа для увеличения интенсивности доставки вещества к электроду применяют различные способы перемешивания раствора: использование мешалок разной конструкции, барботаж газа через анализируемый раствор, вращение электрода или электролизера, вибрация электрода, циркуляция раствора в узком промежутке между электродом и стенками сосуда и т. д. Метод АПН использует пока практически два первых способа: магнитные мешалки (реже пропеллерные), барботаж газа (обычно газообразного азота) или совместное перемешивание газом и мешалкой. Интенсивность перемешивания раствора оценивали по достигнутой чувствительности определения (глубине анодного пика), которая является следствием увеличения степени концентрирования металла в электроде за время накопления в перемешиваемом растворе. Однако, как следует из теории влияния различных факторов на глубину анодного пика [1], последний зависит от ряда факторов:

$$I_a = h \cdot i_* = 3K_2 C_1^0 \cdot V \frac{1}{r} \left(1 - e^{-\frac{K_1}{zF} S \frac{\tau}{V}} \right), \quad (1)$$

где h — глубина анодного пика, мм; i_* — чувствительность полярографа, а/мм; K_2 — константа анодного тока, а·см/г-атом; C_1^0 — концентрация атомов в растворе, г-ион/см³; V — объем раствора, см³; r — радиус электрода, см; S — поверхность электрода, см²; K_1 — константа электролиза, являющаяся коэффициентом пропорциональности в выражении для тока электролиза:

$$i_a = K_1 S C_1^0. \quad (2)$$

В работе [2] предложено оценивать интенсивность доставки вещества к электроду величиной константы электролиза K_1 . Нами проведена экспериментальная оценка величины константы K_1 при перемешивании различных объемов рабочего раствора газообразным азотом, магнитной мешалкой и при совместном перемешивании раствора обоими способами, а также выяснены условия для достижения

максимальной величины K_1 . Величина последней рассчитывалась из выражения ¹⁾:

$$K_1 = \frac{q}{\tau SC_1^0} = \frac{A i_* \vartheta}{\tau SC_1^0}, \quad (3)$$

где q — площадь под анодным пиком, кулон и A — площадь под анодным пиком, $см^2$; i_* — чувствительность полярографа, $а/см$; ϑ — время прохождения 1 $см$ шкалы регистрирующим устройством полярографа, $сек/см$ [5]. Величина A определяется методом взвешивания площади бумаги под анодным пиком и эталонной площади той же бумаги. При регистрации анодного пика использовался прием остановки потенциала в точке, несколько положительнее потенциала анодного пика до полного выхода металла из капли. Измерения проводились с висмутом (+3) в концентрации 10^{-6} $г/мл$ ($5 \cdot 10^{-9}$ $г-ион/см^3$), приготовленного на 0,25 N HCl . В работе использован электролизер с вставными стаканчиками; электрод — висючая ртутная капля с поверхностью $S = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $см^2$. Другие условия опыта: $\tau_{эл} = 5$ $мин$, $i_* = 8 \cdot 10^{-7}$ $а/см$; $\vartheta = 8,7$ $сек/см$ (первая скорость полярографа 7-77-4Б). Постоянство концентрации исходного раствора висмута в разных сериях опытов контролировалось по величине константы K_1 без перемешивания (300 $а \cdot см/г-ион$).

I. Перемешивание газообразным азотом. Расход азота ($л/мин$), пропускаемого через перемешиваемый раствор (диаметр выходного отверстия у трубки равен 1,5 $мм$) определялся при помощи газовых часов типа ГСБ-400, включенных в систему подачи газа.

Предварительно оценивалась зависимость K_1 от положения струи азота относительно ртутной капли (при постоянном V): струя азота у стенки стакана, струя азота омывает электрод и струя азота в промежуточном положении. Значения K_1 соответственно равны 2900, 3500 и 2500. Таким образом, максимальное перемешивание достигается, когда струя азота омывает электрод. В дальнейших опытах использовался этот случай взаимного расположения струи азота и электрода.

Далее изучалась зависимость величины K_1 в объемах рабочего раствора 0,5; 2; 4 $мл$ при меняющемся расходе газа: от 0,2 до 1 $л/мин$. Верхний предел расхода газа ограничивался величиной V , при которой наблюдалось разбрызгивание раствора. Результаты приведены на рис. 1 (кривая 1).

II. Перемешивание магнитной мешалкой. Магнитная мешалка, впаянная в стеклянную трубку длиной 10 $мм$, приводилась во вращение магнитным сердечником, насаженным на вал мотора с регулируемым от трансформатора числом оборотов (от 100 до 6000 $об/мин$). Число оборотов измерялось стробоскопом типа Орион 237 $1/8$ (Венгрия).

Предварительно выбрано положение электрода относительно мешалки, при котором достигается максимальное перемешивание. Ртутная капля при этом приблизительно на 1 $см$ выше магнитной мешалки. Изучена

¹⁾ Выражение (3) можно использовать лишь в отсутствие истощения раствора

$$b = \frac{K_1}{zF} S \frac{\tau}{V} < 0,1 \text{ [1,6]}. \text{ В большинстве наших опытов истощение раствора практически отсутствовало. Только в опытах с самым маленьким объемом (0,5 мл) и при большом объеме перемешивающего газа степень истощения становилась заметной (} b > 0,1 \text{). В этом случае расчет проводился по формуле [6]:}$$

$b > 0,1$). В этом случае расчет проводился по формуле [6]:

$$K_1 = \frac{zFV}{S\tau} \cdot 2,3 \cdot \lg \left(1 - \frac{g}{zFCV} \right). \quad (3a)$$

Наибольшая степень истощения в наших опытах ($V_p = 0,5$ $мл$; $v = 0,8$ $л/мин$) достигла около 0,2 и численное значение по формуле (3a) на 10 % превышало значение K_1 , вычисленное по формуле (3).

зависимость константы K_1 от числа оборотов магнитной мешалки (в объеме 2 мл в интервале 100—2000 об/мин; верхний предел числа оборотов ограничен проскальзыванием мешалки). Результаты представлены на рис. 1. Максимальное значение константы K_1 достигнуто при $n = 1100$ об/мин.

III. Одновременное перемешивание магнитной мешалкой и барботажем газообразного азота. Константа K_1 оценивалась в перемешиваемом растворе при максимальном числе оборотов (1100 об/мин) и предельном расходе газа, при котором не наблюдается дополнительного роста величины K_1 в каждом анализируемом объеме.

Из рис. 1 следует, что интенсивность перемешивания раствора (константа K_1) зависит как от расхода газа, так и от объема анализируемого раствора. С увеличением расхода азота от 0,2 до 0,8 л/мин константа K_1 растет, приближаясь к максимальной величине. В интервале 0,4—0,8 л/мин для объемов (2—4) мл изменение K_1 незначительно, в объеме 0,5 мл раствора изменение K_1 с увеличением расхода более заметно (от 1100 до 2300 а.см/г-ион).

С уменьшением объема от 4 мл до 0,5 мл при перемешивании газообразным азотом константа K_1 также увеличивается, достигая максимального значения 2300 а.см/г-ион при $V = 0,8$ л/мин. Дальнейшее увеличение расхода азота в этом объеме приводит к разбрызгиванию раствора. При перемешивании раствора ($V = 2$ мл) магнитной мешалкой полученная нами зависимость несколько отличается от данных других авторов, например [7], которые указывают на предел возрастания высоты пика при $n > 600 \div 800$ об/мин. Как следует из графика в координатах K_1, n (кр. 4 рис. 1), величина K_1 резко возрастает с увеличением n от 900 до 1100 об/мин. При этом происходит разрыв жидкости с образованием мельчайших воздушных пузырьков (кавитационный эффект) и скачкообразное увеличение интенсивности перемешивания (величина K_1 возрастает от 1100 до 1500 а.см/г-ион). Дальнейшее увеличение числа оборотов — до 2000 об/мин — не приводит к увеличению K_1 . Таким образом, из сравнения кривых 2 и 4 (рис. 1) следует, что при $n = 600 \div 800$ об/мин интенсивность перемешивания двух мл раствора магнитной мешалкой и газообразным азотом примерно одинакова. При $n = 1100$ об/мин перемешивание магнитной мешалкой примерно в 1,5 раза более эффективно, чем газообразным азотом.

Совместное перемешивание раствора газообразным азотом и магнитной мешалкой (при $n = 1100$ об/мин, $V = 0,8$ л/мин) не приводит к существенному увеличению константы электролиза. Так, для объема 2 мл при совместном перемешивании величина K_1 составляет 1200 а.см/г-ион,

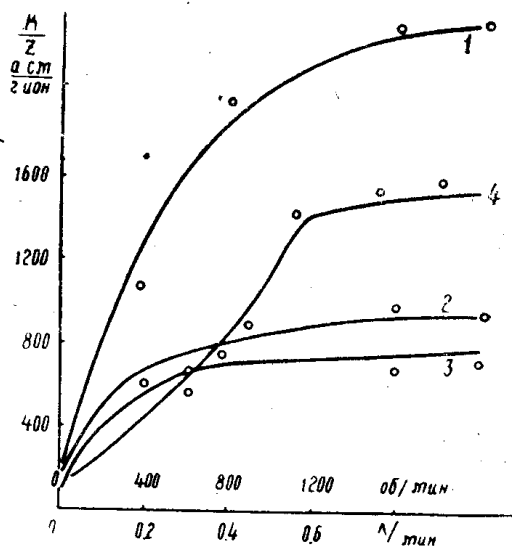


Рис. 1. Кривая 1—3. Зависимость константы электролиза от расхода азота (V , л/мин) в разных объемах раствора. Условия опытов: $0,25 N HCl$; висмут (+3); $C = 5 \cdot 10^{-9}$ г-ион/см³; $S = 1,3 \cdot 10^{-2}$ см²; $\tau = 5$ мин; $i = 8 \cdot 10^{-7}$ а/см. Кривая 1— $V_p = 0,5$ мл; кривая 2— $V_p = 2$ мл; кривая 3— $V_p = 4$ мл; кривая 4—зависимость K_1 от числа оборотов мешалки в объеме раствора 2 мл.

т. е. даже несколько менее, чем при перемешивании только магнитной мешалкой.

Сделаем ориентировочную оценку максимальной чувствительности определения, которую можно достигнуть на висячем ртутном капельном электроде ($r = 0,04 \text{ см}$; $S = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$) в объеме 0,5 мл при перемешивании раствора газообразным азотом ($V = 0,8 \text{ л/мин}$, $K_1 = 2300 \text{ а.см/г-ион}$), т. е. при максимальном полученном значении K_1 . Примем некоторые опытные значения величин, необходимых для расчета [1--4]: $\tau = 30 \text{ мин} = 1800 \text{ сек}$; ширина полулица $\delta = 0,06 \text{ в}$; скорость изменения потенциала $w = 0,2 \text{ в/мин} \cong 3 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$; $z = 3$. Величина безразмерного параметра $b = \frac{K_1}{zF} S \frac{\tau}{V} \cong 1,6$. Таким

образом, при принятых условиях анализа степень истощения раствора $\gamma = 1 - e^{-b} = 0,8$. Это значит, что выбранные условия приближаются к оптимальным. Примем величину минимально-определяемого с заданной точностью при чувствительности полярографа $i = 1 \cdot 10^{-9}$; а/мм пика h равной 10 мм. Тогда $I_a = h \cdot i = 1 \cdot 10^{-8} \text{ а}$. При $\delta = 0,06 \text{ в}$ эффективная ширина полулица

$$\delta_{\text{эф}} = \frac{\delta}{w} = 20 \text{ сек.}$$
 Площадь под анодным пиком $q = I_a \cdot \delta_{\text{эф}} \cdot \nu$,

где ν — коэффициент, характеризующий форму электрода, и для ртутного капельного электрода равен 1,4 [2—3]. Тогда $q = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ кулон}$.

Из выражения (3) $C_1^0 = \frac{q}{\tau S K_1} = 10^{-12} \text{ г-ион/см}^3 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$.

При навеске анализируемого материала 1,0 г ($A = 100$) это соответствует $5 \cdot 10^{-9}$ весовых процентов. Таким образом, при перемешивании раствора только газообразным азотом в объеме 0,5 мл может быть определено $10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-9}$ весовых процентов примеси в материалах высокой чистоты. На основе приведенных расчетов нами разработана методика определения 10^{-8} Вi в индии из навески 0,2 г [3].

Выводы

1. Изучена зависимость константы электролиза от скорости пропускания (объема) газа через раствор электролита и от числа оборотов магнитной мешалки. Показано, что при объеме раствора 0,5 мл константа электролиза достигает наибольшего значения: $K_1 = 2300 \text{ а.см/г-ион}$.

2. Сделан ориентировочный расчет, показывающий возможность достижения чувствительности $10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-9} \%$ из навески 1 г при работе с объемом раствора 0,5 мл и при условии перемешивания раствора только барботажем газа (азотом).

ЛИТЕРАТУРА.

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., XXXI, 10, 1175, 1965.
3. А. А. Каплин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1966.
4. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. ЖАХ, XX, 10, 1043, 1965.
5. Э. А. Захарова. Диссертация. Томский государственный университет, Томск, 1965.
6. А. Г. Стромберг, В. И. Кулешов. Настоящий сборник, стр. 129.
7. В. А. Иголинский. Диссертация, Томский государственный университет, Томск, 1963.