

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТ АМАЛЬГАМЫ
АММОНИЯ В МЕТОДЕ АПН**

А. В. КОНЬКОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В работах [1, 2, 3] показано, что чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) может быть более чем на порядок увеличена за счет использования эффекта амальгамы аммония (ЭАА). Эффект амальгамы аммония состоит в том, что при электролизе раствора соли аммония при достаточно отрицательном потенциале на ртутной катоде образуется неустойчивая амальгама аммония, которая, разлагаясь, дает газобразную смесь аммиака и водорода. Эта газобразная смесь превращает ртутную каплю в газортутную пену. При этом радиус ртутной капли увеличивается, достигая предельного при данных условиях значения, и накопление определяемого элемента ведется на поверхности, в 10—30 раз больше первоначальной. Благодаря этому электролиз значительно ускоряется, за данное время электролиза происходит большее накопление определяемого элемента в ртутной капле, и чувствительность определения повышается.

В работе [2] выяснялась возможность повышения чувствительности определения ряда элементов в неводных растворах путем одновременного применения ЭАА в сочетании с повышением температуры раствора. В работе [3] на основе определенных упрощающих предположений получено теоретическое выражение для зависимости радиуса капли пены амальгамы аммония от времени электролиза в водных растворах солей аммония.

Кинетика роста капли и предельное значение ее поверхности в значительной степени зависят от условий проведения электролиза. В литературе систематические опытные данные по этому вопросу отсутствуют. В связи с этим в данной работе проведено исследование по изучению влияния ряда факторов (температуры, времени электролиза и концентрации соли аммония) на глубину анодного зубца свинца или таллия и на кинетику роста и предельное значение радиуса (поверхности) капли пены амальгамы аммония.

Опыты проводились в электролитической ячейке из оптического стекла с плоскопараллельными стенками, исключаящими искажение капли при наблюдении и замере ее размеров с помощью микроскопа МИН-2 (х37; 1 деление шкалы = 0,05 мм). В качестве катода применялась ртутная капля на платиновом контакте, получаемая путем электролиза насыщенного раствора азотнокислой закиси ртути в течение 1 мин при токе 30 ма. Анодом служила ртуть, налитая на дно ячейки. Исключение составили опыты по изучению влияния температуры, где анодом

служил нормальный каломельный электрод. Для перемешивания раствора и удаления кислорода применялся азот; работа проводилась на полярографе ОН-101. Влияние отдельных факторов на глубину анодного зубца определяемого элемента и кинетику роста капли изучалось нами, как правило, в двух параллельных сериях опытов: при наличии ЭАА и без него. При отсутствии ЭАА электролиз проводился при напряжении 1,0 вольт, измеряемом между индикаторным электродом (ртутная капля) и большой поверхностью ртути на дне электролизера. Выбор напряжения обусловлен требованием достижения предельного катодного тока определяемых элементов (в нашем случае Рb и Тl) и одновременного исключения разряда иона аммония. При наличии ЭАА электролиз проводился при напряжении 3,0 вольт¹⁾, достаточном для разряда иона аммония.

Следует заметить, что из-за изменения поверхности ртутной капли под влиянием ЭАА ток электролиза, а следовательно, и омическое падение напряжения и потенциал электролиза не остаются строго постоянными (потенциал ртутной капли, измеренный относительно третьего вспомогательного каломельного электрода, менялся в пределах нескольких сотых вольта). Однако это небольшое изменение потенциала ртутного электрода (наблюдаемое лишь в растворах с концентрацией соли аммония, равной или большей 1 г-экв/л) не отразилось на основном характере изученных закономерностей, как это показали проверочные опыты. Экспериментально показано, что в пределах напряжений от 1,0 до 3,0 вольт напряжение, наложенное на ячейку, заметного влияния на глубину анодных зубцов свинца и таллия не оказывает. Так, например, глубина анодного зубца $6 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л свинца в 0,1 N KCl, полученная при на-

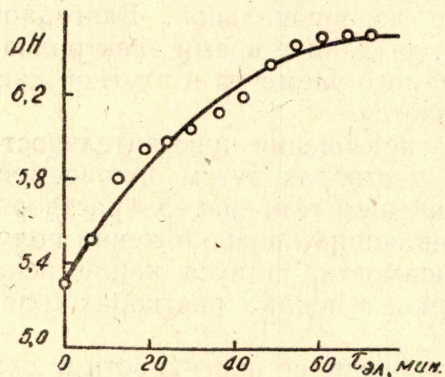


Рис. 1. Изменение рН раствора 1 N NH₄Cl в течение электролиза при наличии ЭАА. Объем раствора V=15 мл; t=18°C.

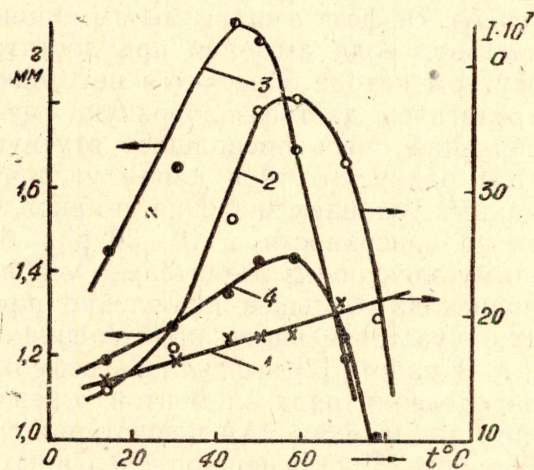


Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца свинца в 0,1 M растворе NH₄Cl (кривые 1, 2) предельного радиуса (кривая 3) и среднего во времени радиуса капли амальгамы аммония (кривая 4) от температуры. Кривая 1— $2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Pb²⁺, без ЭАА; кривая 2— $2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Pb²⁺, при наличии ЭАА. Условия опыта V=10 мл; τ=5 мин; рН=8.

пряжениях 1,0; 2,0 и 3,0 вольт, оказалась равной соответственно $4,5 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-8}$ и $5,5 \cdot 10^{-8}$ ампер. Это указывает на то, что увеличение глубины анодных зубцов определяемых элементов, полученных при напряжении 3,0 вольт, вызвано только наличием ЭАА.

При электролизе растворов солей аммония одна часть радикалов NH₄, образовавшихся при восстановлении иона аммония, взаимодействует с водой у поверхности электрода, другая часть проникает в ртуть

¹⁾ В опытах по изучению влияния температуры электролиз проводился при напряжении 4,0 вольт.

с образованием неустойчивой амальгамы, продуктами разложения которой являются аммиак и водород.

Как и следовало ожидать, аммиак, выходящий из капли, взаимодействуя с водой, подщелачивает раствор, поэтому рН раствора меняется, увеличиваясь до некоторой постоянной величины соответствующей самопроизвольно образовавшейся буферной смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (или другая соль аммония) (рис. 1). Поэтому в опытах с ЭАА для предупреждения изменения рН перед опытом к полярографическому раствору (10 мл) добавлялись 2 капли 0,1 NH_4OH (до рН = 6,5). Следует упомянуть, что в растворах с рН < 5 эффекта амальгамы аммония мы не наблюдали, что находится в согласии с литературными данными [4].

Влияние температуры на предельный радиус капли амальгамы аммония, ее средний во времени радиус и глубину анодного зубца свинца с ЭАА и без него представлены на рис. 2. Опыты показывают, что с повышением температуры до 45—

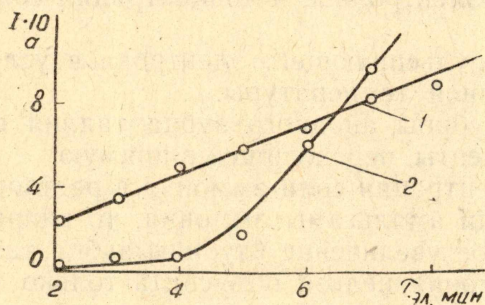


Рис. 3. Зависимость глубины анодного зубца свинца в 1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от времени электролиза с ЭАА (кривая 2) и без ЭАА (кривая 1). Кривая 1— $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Pb^{2+} ; кривая 2— $3 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л Pb^{2+} . Условия опыта $V = 10$ мл; рН = 6,6; $t = 18^\circ\text{C}$.

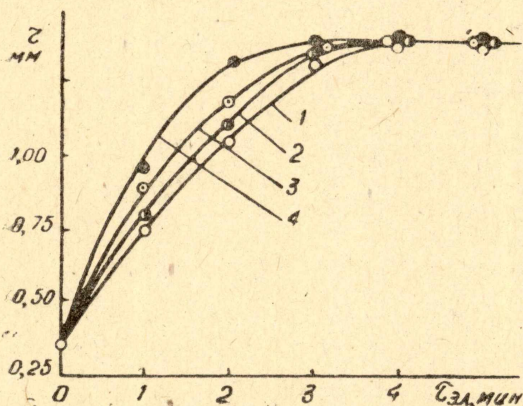


Рис. 4. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени электролиза растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации. Кривая 1— $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,05$ М; кривая 2— $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,1$ М; кривая 3— $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,5$ М; кривая 4— $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1,0$ М.

ли амальгамы аммония, то он имеет наибольшее значения при температуре 50—60°C. Температурная зависимость глубины анодного зубца свинца с ЭАА (кривая 2) находится в соответствии с температурной зависимостью среднего во времени радиуса электрода.

—48°C предельный радиус капли амальгамы аммония, его средний во времени радиус и глубина зубца свинца увеличиваются. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию пульсирующего электрода; при температуре выше 50°C скорости образования и разложения амальгамы аммония увеличиваются до таких значений, при которых капля как бы пульсирует, то увеличиваясь, то уменьшаясь в своем объеме, причем тем чаще, чем выше температура. Таким образом, предельный радиус пульсирующего электрода (электрода при температуре выше 50°C) с ростом температуры уменьшается. Что касается среднего во времени радиуса кап-

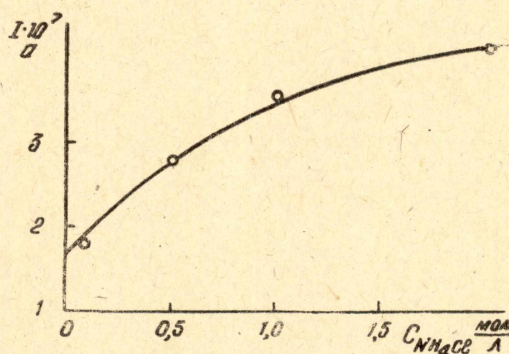


Рис. 5. Зависимость глубины анодного зубца таллия от концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Условия опыта: $V = 5$ мл; $\tau = 6$ мин; рН = 6,5; $t = 18^\circ\text{C}$.

На рис. 3 представлена зависимость глубины анодного зубца свинца от времени электролиза. Из рисунка видно, что эта зависимость имеет вид экспоненты, переходящей в прямую, и что наибольшее увеличение чувствительности определения за счет ЭАА достигается при большом времени электролиза.

Изучение влияния концентрации соли аммония на кинетику роста капли амальгамы аммония и глубину анодного зубца таллия (рис. 4, 5) показало, что увеличение концентрации соли аммония в растворе увеличивает лишь скорость роста капли амальгамы аммония, но не ее предельный радиус.

Выводы

1. Изучено влияние на эффект амальгамы аммония (ЭАА) следующих факторов: температуры, времени электролиза и концентрации соли аммония.

2. Выяснены условия получения пульсирующего электрода в условиях амальгамы аммония и повышенной температуры.

3. Показано, что зависимость глубины анодного зубца таллия от времени электролиза имеет вид экспоненты, переходящей в прямую.

4. Показано, что увеличение концентрации соли аммония в растворе не влияет на предельный размер капли амальгамы аммония, но влияет на кинетику роста капли. Значительное увеличение глубины зубца таллия с ростом концентрации соли аммония нельзя объяснить только за счет изменения кинетики роста капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., **10**, 1175, 1965.
2. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Ж. аналит. химии, **20**, 769, 1965.
3. А. Г. Стромберг, А. В. Конькова. Ж. Электрохимия (в печати).
4. R. I. Johnston, A. R. Ubbelohde. J. Chem. Soc. (London), 1951, 1731.