

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОДНЫЕ ПИКИ
В МЕТОДЕ АПН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ
РАСТВОРИТЕЛЯ**

С. Н. ҚАРБАИНОВА, Ю. А. ҚАРБАИНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику электродных процессов, поэтому нахождение общих закономерностей влияния природы растворителя на скорость электродных реакций представляет большой практический и теоретический интерес.

Целью данной работы является изучение влияния состава смешанного растворителя на основные характеристики анодного пика свинца при различных температурах анализируемого раствора на стационарном ртутном капельном электроде (стац.р.к.э.).

В качестве смешанного растворителя была выбрана система вода — этанол. Ход зависимости вязкости данной системы от концентрации этилового спирта проходит через максимум [1]. Исследования проводились на примере 20, 40, 60, 80, 96%-ных водно-этанольных смесей. В качестве индифферентного электролита использовали 0,1N NH_4NO_3 . Условия опытов: концентрация ионов свинца в растворе — $C_0 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; радиус ртутной капли — $r = 0,04$ см; скорость изменения потенциала $\omega = 6,65 \cdot 10^{-3}$ в/сек; время электролиза — $\tau = 2$ мин; объем анализируемого раствора — $v = 5$ мл; интервал изменения температуры — $20-70^\circ\text{C}$. Электрод сравнения — донная ртуть.

Изучена зависимость высоты анодного пика свинца в 20, 40, 60, 80%-ной водно-этанольной смеси от концентрации его ионов в растворе при $t = 22^\circ\text{C}$. Согласно этим данным чувствительность определения свинца по мере увеличения доли спирта в смеси в интервале 20—40% уменьшается; в интервале 40—80% — увеличивается, чувствительность же определения свинца в 20 и 80%-ном растворе этанола примерно одна и та же. Изменение величины тока анодного пика свинца достаточно хорошо соответствует ходу кривых зависимости вязкость — состав водно-спиртовой смеси: с увеличением вязкости чувствительность понижается, и наоборот. Следовательно, возможные изменения других свойств раствора с повышением концентрации этанола, а именно: понижение диэлектрической проницаемости [2]; сдвиг рН раствора в кислую область [3]; возможная пересольватация ионов свинца — не оказывают существенного влияния на скорость электродной реакции.

Потенциал анодного пика свинца с увеличением концентрации этанола несколько сдвигается в положительную область изменения потенциала (на 20—30 мв). Этот опытный факт позволяет сделать следующие предположения.

1. Если соединения иона свинца со спиртом и образуются, то вряд ли они участвуют в деполяризованном процессе 2. Возможная адсорбция

органических молекул на электроде особенно при высоких концентрациях органического компонента практически не оказывает влияния на электродный процесс.

Известно [4], что эффект повышения температуры как прием увеличения чувствительности метода АПН проявляется по-разному в зависимости от природы растворителя. Поэтому определенный интерес представляло изучение влияния температуры на характеристики анодных пиков свинца в водно-этанольных смесях. Методика эксперимента описана в работе [5]. Опытные зависимости тока анодного пика в координатах $\lg I - 1/T$ удовлетворительно укладываются на прямые, что позволяет (в соответствии с уравнением Аррениуса) найти опытную величину энергии активации суммарного процесса электролиза в водно-этанольных смесях на стац. р. к. э. — E_e (табл. 1).

Значение E_e в этом случае характеристикой собственно электродного процесса восстановления не может быть, так как стадию предэлектролиза в методе АПН проводят при потенциале предельного тока. Можно предположить, что найденные опытные значения E_e указывают на характер температурной зависимости коэффициентов диффузии ионов свинца, восстанавливающихся на стац.р.к.э. Данные табл. 1 показывают, что опытные значения энергии активации хорошо согласуются с кривой зависимости вязкость — состав водно-этанольной смеси. Чем больше вязкость и, следовательно, чем меньше коэффициент диффузии ионов в растворе, тем сильнее проявляется его температурная зависимость, тем резче растет ток анодного пика с повышением температуры и тем больше энергия активации суммарного электродного процесса.

Таблица 1

Значения величин энергии активации суммарного процесса электролиза свинца на стационарном ртутном капельном электроде в водно-этанольных смесях

№ п.п.	Концентрация спирта в растворе, %	E_e , ккал/моль
1	20	5,6
2	40	8,4
3	60	7,0
4	80	5,6
5	96	4,56

Таблица 2

Увеличение тока анодного пика свинца при увеличении температуры от 20 до 70° С

№ п.п.	Содержание спирта, %	$\mu = \frac{h_{70^\circ}}{h_{20^\circ}}$
1	20	6,0
2	40	7,0
3	60	6,0
4	80	4,0
5	96	3,0

В табл. 2 приведены численные значения величины μ , характеризующие увеличение тока анодного пика с ростом температуры в интервале 20—70° С.

Как видно из опытных данных, повышение температуры при анализе некоторых водно-органических растворителей позволяет примерно на порядок увеличить чувствительность определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского, 3, 2 изд., М.—Л., 1965.
2. Landolt—Bornstein. Phys-Chem, Tabellen II, Berlin, 1036, 1923.
3. И. Я. Путнинь, Л. К. Лепинь. Известия АН ЛатвССР, серия хим., 3, 270 (1968).
4. С. Н. Карбаинова. Автореферат кандидатской диссертации, Томск, 1971 г.
5. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова. «Заводская лаборатория», 3, 257 (1970).