

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫЯСНЕНИЮ АДСОРБЦИИ, ДЕСОРБЦИИ
И ГИДРОЛИЗА ИЗ 10^{-8} — 10^{-10} М РАСТВОРОВ В МЕТОДЕ
АПН ПО ВЕЛИЧИНЕ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

А. А. КАПЛИН, А. Г. СТРОМБЕРГ, А. Н. ПОКРОВСКАЯ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Константа электролиза κ_1 , использованная ранее в теоретических расчетах по повышению чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) [1-4], служит сравнительной характеристикой интенсивности доставки вещества к электроду при перемешивании раствора различными способами [5] и является одной из основных величин в расчетной АПН [6]. Ниже предлагается еще одно возможное применение константы электролиза в методе АПН.

Ток электровосстановления определяемого иона в растворе (i , а) связан с концентрацией ионов в растворе (c_1 г-ион/см³) соотношением

$$i = \kappa_1 s c_1, \quad (1)$$

а площадь под анодным зубцом (q , кулон) — (при отсутствии истощения раствора) связана с концентрацией ионов в растворе соотношением:

$$q = \kappa_1 s \tau c_1, \quad (2)$$

где s — поверхность электрода, см²; τ — время электролиза, сек [1]; κ_1 является коэффициентом пропорциональности между концентрацией ионов в растворе и током электролиза или площадью под анодным зубцом и не зависит от концентрации ионов в растворе (при постоянстве других условий). Поэтому определяемая по площади под анодным зубцом из выражения

$$\kappa_1 = \frac{q}{s c_1 \tau} \quad (3)$$

величина κ_1 должна быть постоянной при разных концентрациях ионов в растворе. Изменение величины κ_1 (при постоянном режиме перемешивания, температуры и других условий), вычисленной по формулам (1) — (3), в опытах с растворами исследуемого иона разной концентрации указывает на то, что действительная концентрация ионов в растворе не соответствует тому значению, которое подставляется в формулы (1) — (3) при расчетах. Это может быть в случае, если q возрастает, например, за счет десорбции или выщелачивания иона металла из стенок электролизера или склянок для приготовления стандартных растворов. Уменьшение площади под анодным зубцом при неизменной исходной концентрации ионов может быть связано с адсорбцией ионов или гидролизом.

разбавленных растворов. Отсюда следует, что изменение величины κ_1 , определяемой из площади под анодным зубцом в данном растворе, по сравнению со стандартным раствором, может служить для оценки погрешности, вносимой в амальгамно-полярографические измерения адсорбцией, десорбцией и т. д.

Стандартную константу электролиза нужно вычислять в условиях, когда нельзя ожидать изменения концентрации в растворе за счет адсорбции, десорбции и других причин.

Целью данной работы является проверка высказанных выше соображений о возможности применения расчетов константы электролиза по формуле (3) для установления явлений адсорбции и десорбции ионов на стенках сосуда или гидролиза в очень разбавленных растворах исследуемых ионов.

Рассмотрим варианты определения стандартной константы электролиза.

I. Использование вращающегося дискового электрода. Согласно Левичу [7] предельный ток электролиза на вращающийся дисковый электрод дается выражением

$$i = \frac{zFD^{2/3}\omega^{1/2}}{1,61 \cdot \nu^{1/6}} sc_1, \quad (4)$$

где ω — угловая скорость вращения, *радиан/сек*; ν — кинематическая вязкость D — коэффициент диффузии ионов *см²/сек*. Сравнив (4) и (1), получим для константы электролиза выражение

$$\kappa_1 = \frac{zFD^{2/3}}{1,61 \cdot \nu^{1/6}} \omega^{1/2}. \quad (5)$$

Выразив угловую скорость через число оборотов в секунду ($\omega = 2\pi n$), а кинематическую вязкость через динамическую вязкость (η) и плотность раствора (d), получим

$$\kappa_1 = \frac{zFD^{2/3}(2\pi)^{1/2}d^{1/6}}{1,61 \cdot \eta^{1/6}} n^{1/2} \quad (6)$$

или

$$\kappa_1 = \kappa^1 \cdot n^{1/2}.$$

Таким образом, при использовании вращающегося дискового электрода, подчиняющегося условиям равнодоступности поверхности в диффузионном отношении, стандартная константа электролиза в данном растворе (характеризуемом величинами d и η) и для данного иона (характеризуемого величинами z и D) зависит только от числа оборотов.

Нами изготовлен и опробован вращающийся дисковый электрод из фторопластового цилиндра, в торце которого впрессован амальгамированный серебряный диск диаметром 5 мм. На примере висмута (+3) на солянокислом фоне (0,25N) сделано сравнение значения константы κ_1 , найденного из площади под анодным зубцом при различных скоростях вращения дискового электрода и рассчитанного по уравнению Левича для тех же значений n . После подстановки в формулу (6) значений $\eta = 0,01$ пуаз, $d = 1,0$ г/см³ и $D = 6,6 \cdot 10^{-6}$ см²/сек (найденного из уравнения Ильковича) выражение для константы κ_1 принимает следующий вид:

$$\kappa_1 = 228 \cdot n^{1/2}. \quad (8)$$

Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 1 следует, что опытные точки на кривой 2 ложатся на прямую линию (как и следует из теоретического вы-

ражения (7), но численное значение опытного углового коэффициента в 1,7 раз превышает теоретическое значение, вычисленное по формуле (8) ($50,4 : 29,4 = 1,7$). Завышенные опытные значения κ_1 , по-видимому, объясняются несовершенством конструкции нашего электрода и наличием из-за этого вибраций электрода при вращении, что не учитывается теоретической формулой¹⁾. Для наших целей такое несоответствие теории с опытом не имеет

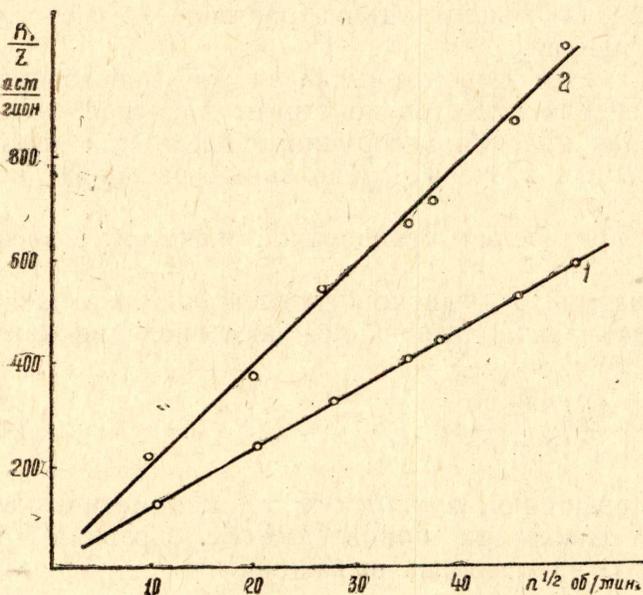


Рис. 1. Сравнение константы электролиза, рассчитанной теоретически по уравнению Левича (кр. 1) и определенной экспериментально (2).
Условия опытов: $0,25\text{NHCl}$; Bi^{+3} ; $V=30$ мл;
 $s = 8,7 \cdot 10^{-3}$ см²; $n=78$ об/мин.

то электродов для определения стандартной константы электролиза можно применять способы, предложенные в работе [8]. Ниже предлагается еще один вариант определения κ_1 из кривых анодный ток— время в условиях полного истощения раствора²⁾. Анодный ток при частичном истощении [1] раствора связан с предельным анодным током при полном истощении раствора (I) соотношением:

$$I = I_{\infty} (1 - e^{-b}). \quad (9)$$

При $b \leq 0,1$ с точностью до 5%:

$$I = bI_{\infty} \quad (10)$$

и при $b = 0,1$

$$I = 0,1 \cdot I_{\infty}.$$

На кривой $I - \tau_{эл}$ находим значение I , равное $0,1 I_{\infty}$, и соответствующее этому значению I время электролиза τ . Затем из соотношения

$$b = \frac{\kappa_1 s \tau}{zF v} \quad (12)$$

1) Другая причина возрастания опытного значения углового коэффициента может быть связана с тем, что уравнение Левича справедливо только для бесконечно большого электрода; на диске малого радиуса ток возрастает по сравнению с теоретически рассчитанным.

2) Если величина отношения $I/I_{\infty} > 0,1$, то согласно [8] для вычисления константы электролиза κ_1 следует использовать выражение:

большого значения. Преимуществом вращающегося дискового электрода является устойчивость режима перемешивания и воспроизводимость полученных результатов.

Однако в дальнейшей работе мы отказались от его использования, так как для изучения разбавленных растворов нам требовались более высокие значения константы электролиза, а в опытах с вращающимся дисковым электродом при 1000 об/мин мы не могли получить κ_1 больше $3 \cdot 10^3$ а·см/г-ион.

II. При использовании висячего ртутного капельного или пленочного

определяем

$$\kappa_1 = \frac{0,1 \cdot zF \cdot v}{s\tau} \quad (13)$$

при известных значениях v_p ; s ; z ; F и τ .

III. За стандартную величину κ_1 может быть принято значение константы κ_1 , найденное из площади под анодным зубцом, но в условиях, исключающих адсорбцию, десорбцию и т. д., например, при сравнительно высоких концентрациях определяемого иона в растворе. Изученным интервалом концентрации в методе АПН является $10^{-6} - 10^{-8}$ г-ион/л.

Нами проведены опыты по сравнению величины константы электролиза на примере висмута (+3) на солянокислом фоне в широком интервале концентраций ($5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л). Исследования проводились в электролизере разработанной нами конструкции (рис. 2), представляющем собой кварцевый стакан объемом 20—30 мл с фторопластовой крышкой. В качестве электрода использован вращающийся электрод со сферическим торцом, направленным перпендикулярно потоку жидкости. Электрод состоит из фторопластового цилиндра, внутри которого вставлена серебряная проволочка диаметром 1 мм, согнутая под прямым углом в вертикальной и в виде крюка в горизонтальной плоскостях. Проволочка, кроме торца, покрывается быстротвердеющей смолой—стиракрилом. Торцом служит серебряный амальгамированный электролизом из насыщенного азотнокислого раствора ртути шарик. Верхняя часть проволоки, входящая в фторопластовый цилиндр, контактирует через ртуть с источником напряжения. Электрод приводится во вращение электромотором, число оборотов которого регулируется трансформатором и измеряется стробоскопом типа ОРИОН 2371/В. При работе с концентрациями ионов Вi (+3) в растворе $c = 5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л варьировалось время накопления (от 3 до 30 мин) и чувствительность полярографа (от $6 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ а/мм). Истинная поверхность электрода определялась из кривых ток электролиза — время с применением осциллографического полярографа [10]. Для очистки стенок электролизера от загрязнений использовано интенсивное перемешивание раствора вращением с большой угловой скоростью фторопластового стержня [9].

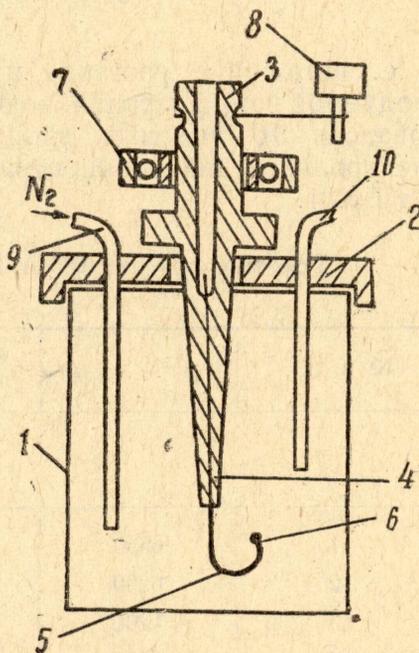


Рис. 2. Конструкция электролизера с вращающимся торцовым электродом:

1 — кварцевый стакан, 2 — фторопластовая крышка, 3 — фторопластовый корпус электрода; 4 — серебряная проволока; 5 — оболочка из смолы; 6 — амальгамированный серебряный шарик; 7 — шарикоподшипник; 8 — электромотор; 9 — трубочка для пропускания азота; 10 — агар-агаровый мостик.

$$k_1 = \frac{zFv}{s\tau} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{1}{1 - I/I_{\infty}}, \quad (14)$$

которое получается как следствие из формул (9) и (11).

При расчете величины κ_1 по площади под анодным зубцом использован способ сравнения веса площади (кальки) под анодным зубцом и эталонной площади на этой же кальке с использованием выражения:

$$\kappa_1 = \frac{Ai_*t}{s\tau c_1}, \quad (15)$$

где A — площадь под анодным зубцом, $см^2$; i_* — чувствительность полярографа, $а/см$; t — время прохождения 1 $см$ шкалы регистрирующим устройством, $сек/см$. Использование выражения (15) возможно лишь в отсутствие истощения раствора ($b \leq 0,1$). В наших опытах в объеме раствора $v = 30$ $мл$ даже при максимальном времени накопления $\tau = 30$ $мин$ согласно (12)

$$b = \frac{6200,87 \cdot 10^{-3} \cdot 1800}{3 \cdot 10^3 \cdot 30} \approx 0,01,$$

т. е. истощение раствора практически отсутствует. Для каждой исследуемой концентрации ионов в растворе последовательно регистрировалось 16 анодных зубцов. Результаты определения константы электролиза для концентраций $5 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-10}$ $г-ион/л$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия опытов: 0,25 N HCl ; Vi^{+3} ; $v = 30$ $мл$; $s = 8,7 \cdot 10^{-3}$ $см^2$;
 $n = 78$ $об/мин$

№ п. п.	$5 \cdot 10^{-10}$ $г-ион/л$	$5 \cdot 10^{-9}$ $г-ион/л$	$5 \cdot 10^{-8}$ $г-ион/л$	$5 \cdot 10^{-7}$ $г-ион/л$
	$\kappa_1 \frac{а \cdot см}{г-ион}$			
1	6550	6200	6200	6350
2	6200	6200	6800	6000
3	6200	6350	5800	6050
4	6200	6200	6200	6250
5	6200	6300	6400	6000
6	6200	6300	6200	6000
7	6300	6200	6250	6000
8	6000	6200	6200	6000
9	6200	6250	6400	6000
10	6200	6200	6400	6000
11	6200	6200	6200	6250
12	6200	6200	6200	6120
13	6200	6200	6200	6200
14	6200	6200	6200	6000
15	6200	6200	6200	6000
16	6200	6200	6200	6000

Проведены опыты по влиянию времени хранения стандартного раствора на возможность адсорбции, десорбции и гидролиза. Величина κ_1 определялась непосредственно после приготовления на 0,25 N HCl раствора висмута в концентрации $5 \cdot 10^{-10}$ $г-ион/л$ (табл. 2-I) и после четырехчасового хранения этого раствора (табл. 2-II). Изучено влия-

ние способа подготовки стандартного раствора висмута на величину κ_1 . В отличие от предыдущих опытов, в которых стандартные растворы готовились в предварительно многократно использованных колбочках, были взяты неиспользованные ранее для приготовления растворов висмута колбочки. И в этом случае, как при определении κ_1 непосредственно после приготовления (табл. 2-III), так и после 4-часового выдерживания стандартного раствора в колбочке (табл. 2-IV), величина κ_1 оставалась практически постоянной.

Таблица 2

Условия опытов: 0,25 N HCl; $5 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л Bi^{+3} ; $v = 30$ мл;
 $s = 8,7 \cdot 10^3$ см⁻²; $i = 1 \cdot 10^{-9}$ а/мм

	I	II	III	IV
	$\kappa_1 \frac{\text{а.с.м}}{\text{г-ион}}$			
1	6200	6200	6200	6550
2	6200	6200	6200	6200
3	6200	6200	6200	6200
4	6050	6200	6200	6200

Из табл. 1 следует, что в изученном интервале концентраций величина константы электролиза остается практически постоянной. Это свидетельствует о том, что для растворов висмута на солянокислом фоне в довольно широком интервале концентраций не имеют место адсорбция, десорбция, гидролиз и выщелачивание как в кварцевом электролизере, так и в стеклянных колбочках. Увеличение срока хранения стандартного раствора висмута до 4 часов (табл. 2) также не приводит к изменению величины κ_1 . Из данных табл. 2 (III и IV) следует также, что для висмута на солянокислом растворе отсутствует адсорбция его на стекле колбочки, даже впервые использованной для приготовления стандартного раствора. Таким образом, при определении методом АПН висмута на солянокислом фоне до концентраций $5 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л не наблюдается осложнений, связанных с адсорбцией на различных материалах — десорбцией ионов гидролизом и др.

Заметим еще, что в практической работе вместо вычисления константы электролиза κ_1 по формуле (3) или (15) при отсутствии истощения раствора и постоянстве других условий (s , τ и т. д.) можно вычислять отношение глубины анодного зубца I к концентрации ионов в растворе (c_1)

$$I/c_1 = \kappa_1', \quad (16)$$

так как очевидно, что величина κ_1 пропорциональна константе электролиза κ_1 .

При наличии истощения раствора в процессе электролиза для оценки величины константы электролиза можно использовать один из способов расчета константы электролиза, рассмотренный в работе [8].

В заключение остановимся на воспроизводимости результатов. Из табл. 1, 2 следует, что воспроизводимость результатов на вращающемся торцовом электроде превосходит воспроизводимость результатов, полученных на стационарном ртутном электроде при переме-

шивании раствора магнитной мешалкой или током газообразного азота. Максимальная ошибка определения для одной концентрации не превышает $\pm 3\%$. В большинстве опытов ошибка определения (из 16 опытов) не превышает 1%.

Выводы

1. Предложен метод суммарной оценки адсорбции, десорбции и гидролиза ионов в очень разбавленных растворах путем сравнения экспериментально найденной и стандартной величины константы электролиза.

2. Показана возможность применения вращающегося серебряного амальгамированного дискового электрода для определения константы электролиза и для использования в методе АПН.

3. Разработана конструкция электролиза вращающимся серебряным амальгамированным торцовым электродом, позволяющего получать большие (около $2 \cdot 10^3$ а.см/г-эquiv) константы электролиза и хорошую воспроизводимость (около $2 \cdot 10$ а.см/г-ион) результатов.

4. На примере висмута в солянокислом растворе показано практически постоянное значение величины k_1 в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л, что указывает на отсутствие адсорбции, десорбции и гидролиза висмута в изученных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., XXXI, 10, 1175, 1965.
3. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, т. 128, 1964.
4. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. ЖАХ, XX, 10, 1043, 1966.
5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин, В. И. Кулешов, Э. К. Спирин, Б. Ф. Назаров, Ю. А. Карбаинов. Труды конференции по анализу полимеров. Харьков, 1966.
6. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, ЖФХ, 38, 130 (1964).
7. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика, Физматиздат, М., 1961.
8. А. Г. Стромберг. Настоящий сборник, стр. 128.
9. А. А. Каплин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1966.
10. В. Е. Городовых, Б. Ф. Назаров. Настоящий сборник, стр. 34.
11. А. А. Каплин, А. Н. Покровская. Зав. лабор. (в печати).
12. Э. А. Захарова. Диссертация. Томский государственный университет, Томск, 1965.
13. Л. Н. Некрасов. Диссертация. Московский государственный университет, Москва, 1962.