

А. Г. СТРОМБЕРГ

**О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РТУТНОГО
ПЛЕНОЧНОГО И ВИСЯЧЕГО РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДОВ В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ**

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Выведено выражение для зависимости минимально-определяемого методом амальгамной полярографии с накоплением (АПН) содержания примеси в материале высокой чистоты от различных факторов. Показано, что при оптимальных условиях на висячем капельном электроде можно определять менее 10^{-8} вес % примеси в материале высокой чистоты, тогда как на практике чувствительность метода АПН не превышает обычно 10^{-6} вес %. Рассмотрены пути повышения чувствительности метода АПН.

Выведено выражение для сравнительной чувствительности ртутного пленочного и висячего ртутного капельного электродов. Показано, что причиной наблюдаемого на практике повышения чувствительности метода АПН на пленочном электроде является сужение зубца и уменьшение влияния флуктуаций фона и следов кислорода в растворе на анодный зубец на пленочном электроде по сравнению с капельным электродом.

**

Вопрос повышения чувствительности аналитических методов для определения 10^{-5} — 10^{-6} и менее процентов примесей в материалах высокой чистоты является одним из важнейших вопросов аналитической химии. Вопрос повышения чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) уже обсуждался в литературе [1, 2]. Иголинским предложен [3] ртутный пленочный электрод, представляющий собой серебряную проволочку, покрытую электролитическим путем тонким слоем (2—10 микрон) ртути. Как показано на опыте [4], ртутный пленочный электрод позволяет на один — полтора порядка повысить чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением и определять некоторые примеси (цинк, свинец, кадмий и др.) в концентрации до 10^{-10} М. Ранее нами [5] были высказаны некоторые соображения о возможной причине повышения чувствительности на пленочном ртутном электроде. А именно, указывалось, что причиной повышения чувствительности метода АПН с использованием этого электрода является большая величина отношения поверхности электрода к объему ртути по сравнению с ртутной каплей.

Целью данной статьи является вывод выражения для зависимости минимально-определяемого с данным электродом содержания примесей

в материале высокой чистоты и сравнительная оценка чувствительности ртутного пленочного и висячего ртутного капельного электродов.

Количество металла, выделенного на электроде в течение предварительного электролиза, можно выразить формулой.

$$\frac{q}{zF} = \gamma C_1^0 V \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где q — количество протекшего через электрод электричества, *кулон*;
 z — число электронов, участвующих в процессе разряда одного иона;

F — постоянная Фарадея;

C_1^0 — начальная концентрация ионов в растворе, *г-ион на литр*;

V — объем раствора, *см³*;

γ — доля вещества, выделившегося из раствора, которая дается выражением

$$\gamma = 1 - e^{-b}; \quad (2)$$

$$b = \frac{\kappa_1}{zF} S \frac{\tau}{V}, \quad (3)$$

где b — безразмерный параметр;

S — поверхность электрода, *см²*;

τ — продолжительность предварительного электролиза, *сек*;

κ_1 — коэффициент пропорциональности, *а. см. г-ион⁻¹*, в формуле $i_0 = \kappa_1 S C_1 \cdot 10^{-3}$; i_0 и C_1 — ток электролиза (ампер) и концентрация ионов в растворе (*г-ион на литр*) в данный момент времени в течение электролиза.

Глубина анодного зубца в методе АПН на стационарном ртутном электроде (висячем капельном или пленочном) с линейно-меняющимся со временем потенциалом дается выражением [1]:

$$I = \kappa_2 S C_2 \cdot 10^{-3}, \quad (4)$$

$$C_2 = \frac{q \cdot 10^3}{zFV}, \quad (5)$$

где C_2 — концентрация атомов в амальгаме, *г-атом на литр*;

V — объем ртути в электроде, *см³*;

κ_2 — константа пропорциональности, *а. см. г-атом⁻¹*, не зависящая от концентрации атомов металла и от размера ртутного электрода, но зависящая от формы электрода (капля или пленка). Назовем отношение площади под зубцом (в *кулонах*) к току зубца (*ампер*) эффективной шириной полузубца (δ^* , *вольт*). Из (4) и (5) получаем.

$$\frac{\mu q}{I} = \frac{\delta^*}{w} = \frac{zF}{\kappa_2} \frac{V}{S}, \quad (6)$$

где μ — доля металла, вышедшего из амальгамы в процессе анодного растворения при линейно-меняющемся потенциале, от количества металла, вошедшего в электрод во время электролиза; w — скорость изменения потенциала, *вольт в сек*. Как показывает опыт, при медленном изменении потенциала на регистрирующих полярографах (0,1—1,0 *вольт/мин*) численное значение μ близко к единице. В дальнейшем изложении будем считать изменение потенциала медленным и значение $\mu = 1$. Для ширины полузубца δ можно написать.

$$\delta^* = \nu \delta, \quad (7)$$

где $\nu > 1$ — опытный коэффициент; для ртутного капельного электрода он равен около 1,4 и для ртутного пленочного — около 1,2. Легко видеть, что если бы анодный зубец имел форму правильного треугольника, то мы имели бы $\nu = 1$ и $\delta^* = \delta$.

Из формул (1), (6) и (7) получим

$$C_1^0 = \frac{10^3 \nu \delta}{zF\omega V} \frac{I}{\gamma}, \quad (8)$$

$$\delta = \frac{zF\omega}{\nu} \frac{V/S}{\kappa_2}. \quad (9)$$

Содержание примесей (a , вес %) в навеске материала (g , грамм) связано с концентрацией ионов примеси в растворе (C_1^0 , г-ион/литр) соотношением

$$a = C_1^0 \frac{AV}{10g}, \quad (10)$$

(A — атомный вес). Из (9) и (10) получим

$$a = \frac{100 \nu A}{zF\omega g} \frac{\delta I}{\gamma}. \quad (11)$$

Минимальная глубина анодного зубца (I_m , ампер) для измерения ее с заданной точностью (например, 10 отн. %) должна находиться в определенном соотношении с плотностью остаточного тока (j , ампер/см²):

$$I_m = mSj, \quad (12)$$

где m — коэффициент, зависящий от характера остаточного тока и способа его компенсации, от формы зубца и типа прибора.

Из формул (11) и (12) получаем выражение для теоретической оценки минимального содержания (a_m , вес %) примеси в материале, которое может быть определено методом АПН с заданной точностью при данных условиях

$$a_m = \frac{100 \nu A}{zF\omega g} \frac{S}{\gamma} \delta mj. \quad (13)$$

Исследуем влияние поверхности электрода S и величины $\kappa_1 \frac{\tau}{V}$ [которая входит в выражение для коэффициента γ , см формулу (2)] на минимально-определяемое содержание примеси a_m . Для этого представим формулу (13) в безразмерном виде

$$\frac{a_m}{PS} = \frac{1}{\gamma} \quad (\text{при } S = \text{const}) \quad (14)$$

и

$$\frac{a_m}{PQ} = \frac{b}{\gamma} \quad (\text{при } \kappa_1 \frac{\tau}{V} = \text{const}), \quad (15)$$

где

$$P = \frac{100 \nu A}{zF\omega g} \delta mj. \quad (16)$$

и

$$Q = \frac{zF}{\kappa_1} \frac{V}{\tau}. \quad (17)$$

Из рис. 1 видно, что с ростом величины $\kappa_1 \frac{\tau}{V}$ (кривая 1, формула (14)) величина a_m уменьшается и приближается к единице при $b = 3$ ($1/\gamma = 1/0,95 = 1,05$); с ростом поверхности S (кривая 2, формула (15)) величина a_m увеличивается, достигая значения $b/\gamma = 3$ при $b = 3$. Оче-

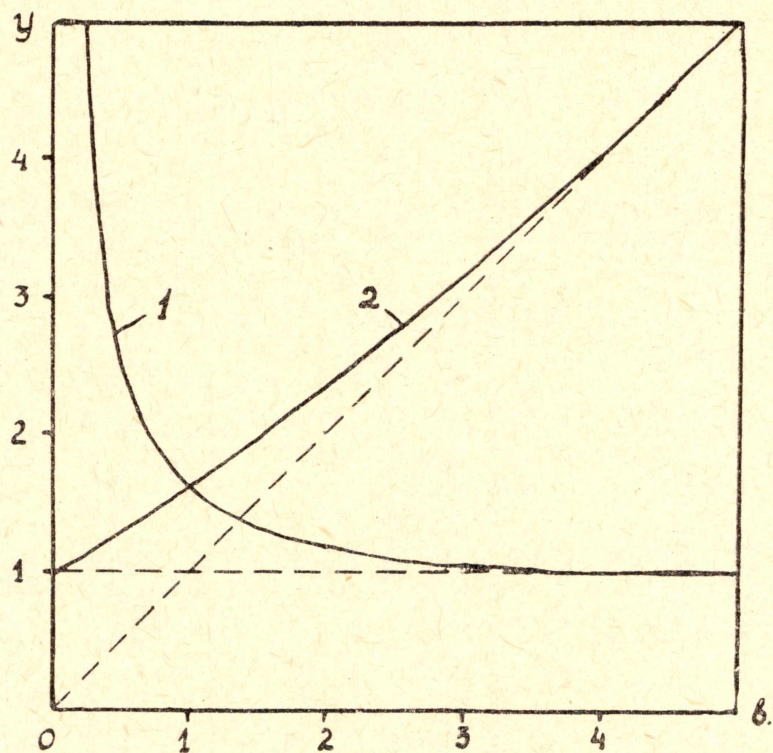


Рис. 1. Влияние величины $\kappa_1 \frac{\tau}{V}$ (кривая 1) и поверхности ртутного электрода S (кривая 2) на минимальное содержание примеси в материале, определяемое методом АПН, в безразмерных координатах. Кривая 1— $y=1/\gamma$; 2— $y=b/\gamma$. Значение γ и b см в формулах (2) и (3). Пояснения к рисунку даны в тексте.

видно, наименьшее значение величины a_m будет находиться на пересечении кривых 1 и 2 при $b = 1$ и $\gamma = 0,63$ (см. формулу (2)), причем величина поверхности S должна быть при этом минимально возможной, а величина $\kappa_1 \frac{\tau}{V}$ должна быть максимально возможной.

Сделаем оценку минимального значения a_m , которое можно получить при следующих численных значениях величин: $g = 1g$; $V = 1 \text{ мл}$; $A = 100$; $z = 2$; $\delta/\omega = 0,12 \text{ вольт}$; $\nu = 1,4$; $m = 1$; $j = C_y \omega = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$ ($C_y = 20 \cdot 10^{-6} \text{ фарад/см}^2$ — емкость двойного слоя; $\omega = 7 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/сек}$); $S = \frac{2}{3} 4\pi r^2 = 0,01 \text{ см}^2$ ($r = 0,04 \text{ см}$ —

радиус ртутной капли; считаем 1/3 поверхности ртутной капли экранированной концом стеклянной трубки); $\gamma = 0,63$. Подставляя эти численные значения величин в формулу (13), получим

$$a_m = 2,7 \cdot 10^{-9} \% ; \quad C_m = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л.}$$

По формуле (2) оценим время τ , необходимое для получения $\gamma = 0,63$ ($b = 1$) в указанных условиях и при $\kappa_1 = 10^3$. Получим $\tau = 2 \cdot 10^4 \text{ сек} = 5,5 \text{ часов}$.

На практике минимальное содержание примесей, определяемое с капельным электродом, обычно оказывается на два-три порядка ниже, так как время электролиза применяется менее продолжительное, а остаточный ток превышает емкостный ток. При значении этих величин; $\tau = 10 \text{ мин}$ ($\gamma = 0,03$) и $i = 10 \times C_y \omega = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ получим (при тех же значениях других величин).

$$a_m = 5 \cdot 10^{-7} \% ; \quad C_m = 5 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л.}$$

Если имеем $g = 0,2 \text{ г}$; $V = 5 \text{ мл}$ ($\gamma = 0,006$), то величина a_m увеличится еще в 125 раз.

Очевидно, для повышения чувствительности метода (уменьшения a_m) при работе с данным электродом нужно, в первую очередь, уменьшать остаточный ток i до величины емкостного тока, а также устранять емкостный ток (например, используя вектор — полярограф) и усиливать перемешивание раствора для увеличения коэффициента κ_1 , чтобы достигнуть значительного истощения раствора ($\gamma = 0,63$) при практически приемлемых значениях времени электролиза τ и объема раствора V и при минимальном значении поверхности электрода S (см. формулу (2)).

Сравним теперь минимально-определяемое содержание примеси a_m на ртутном пленочном и висячем ртутном капельном электродах при прочих одинаковых условиях. Тогда из формулы (13) получим

$$\frac{a'_m}{a_m} = \frac{S'}{S} \frac{\gamma}{\gamma'} \frac{\nu'}{\nu} \frac{\delta'}{\delta} \frac{m'}{m} \frac{j'}{j} \quad (18)$$

(значком штрих (') обозначены величины в опыте с пленочным электродом).

Предположим, что поверхности обоих электродов одинаковы; тогда $S = S'$ и $\gamma = \gamma'$ (κ_1 , τ , V в формуле (2) также считаем одинаковыми). Легко видеть, что если увеличить поверхность пленочного электрода до величины, при которой $\gamma = 0,63$ ($S' = 1,7 \text{ см}^2$ при $\tau = 10 \text{ мин}$), то величина a'_m увеличится, так как

$$\frac{S'}{S} \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{0,7}{0,01} \frac{0,03}{0,63} \approx 8.$$

Таким образом, путем увеличения поверхности электрода нельзя достигнуть повышения чувствительности метода, как это видно ясно из кривой 2, рис. 1.

Из формулы (9) следует, что

$$\frac{\delta'}{\delta} = \frac{\nu}{\nu'} \frac{\kappa_2}{\kappa_2'} \frac{3d}{r} \quad (19)$$

$$((\nu/S)') = d; \quad (\nu/S) = \frac{r}{3};$$

d — толщина ртутной пленки на пленочном электроде).

Если бы для обоих электродов константы $\kappa_2 = \kappa_2'$, то при численных значениях $d = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $r = 0,04 \text{ см}$ и $\nu/\nu' = 1,2$ мы получили бы из формулы (19) $\delta'/\delta = 1/28$. Но опыт дает, что это отношение получается только около 1/3. Это означает, что ширина пленочного электрода только в 3 раза уже капельного, а не в 28 раз, как это следует из тео-

рии в предположении $\kappa_2 = \kappa'_2$. Отсюда следует, что отношение $\kappa_2/\kappa'_2 \simeq 10$. Следовательно, высказанное нами ранее [5] предположение о влиянии увеличения отношения v/S у электрода для повышения чувствительности метода оправдывается, но влияние этого фактора ослабляется из-за уменьшения константы κ_2 для пленочного электрода.

Для величины отношения m'/m мы не имеем в настоящее время точных опытных данных. Полуколичественные опыты, проведенные нами, показывают, что для пленочного электрода величина $m' < m$. Эти опытные данные можно подкрепить некоторыми теоретическими соображениями, взятыми из теории «шумов» в измерительных приборах. Известно [6], что при сужении диапазона частот (полосы пропускания), в котором определяется шум, его величина уменьшается. Точно так же, очевидно, следует ожидать по аналогии, что при сужении в три раза анодного зубца на пленочном электроде мешающее влияние остаточного тока должно уменьшаться. Примем ориентировочно $m'/m = 1/3$.

Если остаточный ток на висячей ртутной капле превышает в 10—15 раз емкостный ток из-за наличия следов кислорода в растворе, то на пленочном электроде, как показывает опыт, влияние кислорода, проявляется слабее и отношение $j'/j < 1$. Опыт дает, что $j'/j =$ от $1/3$ до $1/6$. Причина этого явления нам не вполне ясна. Примем $j'/j = 1/3$.

На основе проведенного анализа получаем из формулы (18)

$$\frac{a'_m}{a_m} \simeq \frac{1}{30}.$$

Опыт показывает, что применение пленочного электрода позволяет более, чем на порядок повысить чувствительность метода АПН. Кроме того, большим преимуществом пленочного электрода является значительное повышение разрешающей способности метода АПН из-за сужения анодных зубцов в два-три раза.

Таким образом, применение пленочного электрода даже в условиях, рассмотренных выше, для висячего капельного электрода позволяет решить задачу определения 10^{-7} — $10^{-8}\%$ примесей в материалах высокой чистоты.

Повышение интенсивности перемешивания раствора, глубокая очистка азота и раствора от кислорода и выбор оптимальных значений других величин в формуле (13) позволят еще более повысить чувствительность метода АПН. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. К вопросу влияния времени электролиза, объема раствора и радиуса ртутной капли на глубину анодного зубца в амальгамной полярографии. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг. О повышении чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением на стационарной ртутной капле. Заводская лаборатория, XXXIX, 387, 1963.
3. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Высокочувствительный метод полярографического анализа с предварительным накоплением на стационарном ртутном пленочном электроде. Сборник «Методы анализа химических реактивов и препаратов», Изд. ИРЕА, вып. 5—6, 29, 1963.
4. В. А. Иголинский. Исследования в области полярографии и амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном пленочном электроде. Диссертация. Томский политехнический институт, г. Томск, 1963.
5. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. О максимальной чувствительности метода амальгамной полярографии с предварительным накоплением на стационарном электроде и пути ее повышения. Заводская лаборатория, XXX, № 4, 1964.
6. Ю. И. Грибанов. Измерение слабых токов, зарядов и больших сопротивлений. Госэнергоиздат, стр. 6, 1962.