

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА АПН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. А. КАПЛИН, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Ранее нами теоретически рассмотрены два варианта повышения чувствительности метода АПН до 10^{-9} — $10^{-12}\%$: увеличение константы электролиза до 10^5 — 10^6 а.см/г-ион^{-1} или уменьшение объема рабочего раствора [1—3]. Показано, что для висячего ртутного капельного электрода уменьшение объема до оптимального сводится к созданию в ртутной капле постоянной при всех чувствительностях полярографа концентрации атомов металла.

Целью данной работы является оценка минимальной чувствительности определения на пленочном амальгамированном электроде при оптимальной поверхности электрода и объеме раствора, разработка конструкции электролизера и одного из приемов работы для экспериментальной проверки выведенных соотношений.

Количество вещества (Q, r), выделившееся на электроде в процессе накопления, связано с площадью под анодным зубцом (q , кулон) при полном выходе металла из амальгамы соотношением:

$$Q = \alpha q \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где α — электрохимический эквивалент определяемого элемента, мг/а.сек. . Полное содержание элемента в растворе определяется выражением

$$Q = \frac{\alpha \cdot q \cdot 10^{-3}}{\gamma_*}, \quad (2)$$

где γ_* — оптимальная степень истощения раствора после накопления. Процентное содержание примеси ($\alpha \%$) при навеске g , г:

$$\alpha = \frac{\alpha \cdot q \cdot 10^{-3}}{\gamma_* \cdot g} \cdot 100 = \frac{0,1 \cdot \alpha \cdot q}{\gamma_* \cdot g}. \quad (3)$$

Примем [1—2]

$$q = I_a \cdot \frac{\delta}{W} \nu, \quad (4)$$

где δ — ширина полузубца, в ; W — скорость изменения потенциала; в/сек ; ν — коэффициент, зависящий от формы ртутного электрода $\nu = 1,1$; I_a — глубина анодного зубца, а .

При чувствительности полярографа i_* , а/мм

$$I_a = h \cdot i_*. \quad (5)$$

Из выражений (3) — (4) и (5) получим для минимально-определяемого на данной чувствительности прибора содержание примеси

$$a = \frac{0,1 \cdot \alpha \cdot \delta \cdot h_{\min} \cdot i_* \cdot v}{W \cdot g \cdot \gamma_*} \quad (7)$$

Минимальный анодный ток на пленочном электроде при полном истощении раствора можно выразить как

$$I_{\min} = h_{\min} \cdot i_* = K_2 \cdot Q_{\min} \cdot \frac{s_*}{v_*} [8], \quad (8)$$

где s — поверхность (см^2) и v_* — объем электрода, см^3 ; K_2 ¹⁾ — константа анодного тока.

Вместе с тем минимальная глубина анодного зубца связана с плотностью остаточного тока ($j = pc_y w$) соотношением:

$$I_m = ms_* pc_y W, \quad (9)$$

где m — коэффициент, величина которого обусловлена требованиями измерения глубины зубца с заданной точностью, например, $\pm 10\%$; p — коэффициент, показывающий, во сколько раз плотность остаточного тока больше плотности емкостного тока ($c_y W$); c_y — средняя емкость двойного электрического слоя, мкф/см^2 .

Из (8) и (9) следует, что минимальное количество вещества в электроде, необходимое для получения анодного зубца $h_{\min}$, регистрируемого с заданной точностью,

$$Q_{\min}^* = \frac{mpc_y W}{K_2} \quad v = \frac{mpc_y \cdot W}{K'_2} \quad (10)$$

Оценим величину a_* по формуле (7). Примем следующие значения величин: $\delta = 0,04 \text{ в}$; $w = 7 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$; $h_{\min} = 10 \text{ мм}$; $g = 1$ и $\alpha = 0,7$ (например, для висмута). Тогда

$$a_* = 4 \cdot \frac{i_*}{\gamma_*} \quad (11)$$

Величина a_* не зависит от объема раствора (v_p , мл) поверхности электрода (s , см^2) в явном виде. Однако оптимальная степень истощения γ_* согласно [1]

$$\gamma = 1 - e^{-b} \quad (12)$$

и

$$b = \frac{K_1}{zF} s \frac{\tau}{v_p} \quad (13)$$

где K_1 — константа электролиза, а.см/г-ион ; τ — время электролиза, сек. Отсюда оптимальная величина объема раствора

$$v_* = \frac{K_1 s_* \tau_*}{b_* zF} \quad (14)$$

Оптимальная величина поверхности электрода определяется из выражения (9) в зависимости от плотности остаточного тока ($pc_y W$) и требуемой точности измерения зубцов на данной чувствительности полярографа

$$s_* = \frac{I_{\min}}{mpc_y W} = \frac{h_{\min} i_*}{mpc_y W} \quad (15)$$

Тогда приняв $c_y = 20 \text{ мкф/см}^2$, $\tau_* = 30 \text{ мин} = 1800 \text{ сек}$; $z = 3$, $b = 3$ (пак-

¹⁾ Чувствительность определения $2:10^{11}$ г является пока, по-видимому, максимальной, достигнутой методом АПН.

тически полное истощение раствора, $\gamma = 0,95$), $K_{1*} = 10^4 \text{ а} \cdot \text{см/г-ион}$, $m = p = 1$, получим

$$s_* = 7,1 \cdot i_* \quad (16)$$

и

$$v_* = 1,4 \cdot 10^{-9} i_* \quad (17)$$

Из соотношений (11), (16) и (17) получим для минимально-определяемого содержания примеси (a_*) в материале высокой чистоты при работе на заданной чувствительности полярографа (i_*) и для соответствующих оптимального объема раствора (v_*) и поверхности электрода (s_*) значения, приведенные в табл. 1, $K_1 = 1 \cdot 10^4 \text{ а} \cdot \text{см/г-ион}$; $\tau = 30 \text{ мин}$.

Таблица 1

$K_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см/г-ион}^{-1}$; $\tau = 30 \text{ мин}$			
$i_*, \text{ а/мм}$	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
$a_*, \text{ вес \%}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
$v_*, \text{ мл}$	1,4	0,14	0,014
$s_*, \text{ см}^2$	0,07	0,007	0,0007

Из данных табл. 1 следует, что для достижения более высоких чувствительностей определения (a , %) необходимо использовать более высокие чувствительности полярографа. Одновременно надо уменьшать поверхность электрода и объем раствора с тем, чтобы независимо от чувствительности полярографа выделить на электроде количество вещества Q [см. (10)], необходимое для регистрации с заданной точностью анодного зубца высотой $h_{\min}$. расчеты, приведенные выше и сделанные в работе [3], предполагают для повышения чувствительности определения использование рабочих объемов раствора 0,01—0,3 мл. В методе АПН до настоящего времени объемы растворов составляют 2÷3 мл и выше. Ячейка на 0,3 ÷ 0,5 мл описана Ундеркопфером и Шейном [4]. Ранее [5] ряд определений проводился нами из объема 0,1 мл в уменьшенной модели электролизера с вставными кварцевыми стаканчиками [6]. Две конструкции микроячеек для рабочих объемов 0,03—0,06 мл, в которых доставка вещества к электроду осуществляется только диффузией $K_1 = 100 \text{ г а} \cdot \text{см/г-ион}$, описана в работе [7]. Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к микроячейкам, является возможность достижения в малых объемах достаточно высоких значений константы K_1 , свидетельствующих об интенсивной доставке вещества к электроду. Перемешивание раствора магнитной мешалкой и пропусканием газообразного азота практически неприменимо при работе с объемами менее 0,3—0,5 мл. Для повышения чувствительности метода АПН, в частности для достижения значений константы электролиза (2000 ÷ 3000) $\text{г а} \cdot \text{см/г-ион}$,¹⁾ нами предлагается конструкция вращающейся микроячейки (рис. 1). Преимуществом вращающейся ячейки перед вращающимися электродами является более простое соединение контактов. Корпус ячейки 1 изготовлен из фторопласта. Внутри корпуса — сквозное круглое отверстие диаметром 2—3 мм. Снизу в отверстие плотно входит фторопластовая трубка 2, заполненная агар-агаром и служащая для контакта с нас. к. э. через переходное колено 3 с чистым фоновым электролитом. Пространство над трубкой является рабочим объемом ячейки

¹⁾ При перемешивании раствора газообразным азотом или магнитной мешалкой ($n = 600 \text{ об/мин}$) в объеме раствора 2 мл значение константы электролиза (500—800) $\text{г а} \cdot \text{см/г-ион}$.

На стеклянный цилиндр 4 диаметром 12 мм и длиной 35 мм надевается фторопластовая крышка 5, в которую вставляется трубочка для пропускания газообразного азота и катод-стеклянная трубка с впаянной серебряной проволочкой необходимого диаметра (от 0,02 мм до 1 мм) и длины. Величина оптимальной поверхности электрода рассчитывается, исходя из величины остаточного тока, заданной чувствительности регистрирующего устройства и требуемой точности измерения анодного тока (см. 15). В качестве катода используется также серебряная проволочка, сточенная под торец и амальгамированная, или ртутная капля, наращиваемая на такой проволочке. Электрод несколько смещен относительно центра для более эффективного перемешивания. Выточенный в фторопластовом корпусе цилиндрический канал 6, заполняемый водой или ртутью

(при небольших скоростях вращения), после опускания в него цилиндра служит затвором. Нижняя часть ячейки расточена под подшипник, который так же, как и крышка с цилиндром 4, крепится на штативе. Вращение ячейки осуществляется непосредственно валом мотора 8. Число оборотов мотора (до 4000 об/мин) регулируется трансформатором и измеряется стробо-

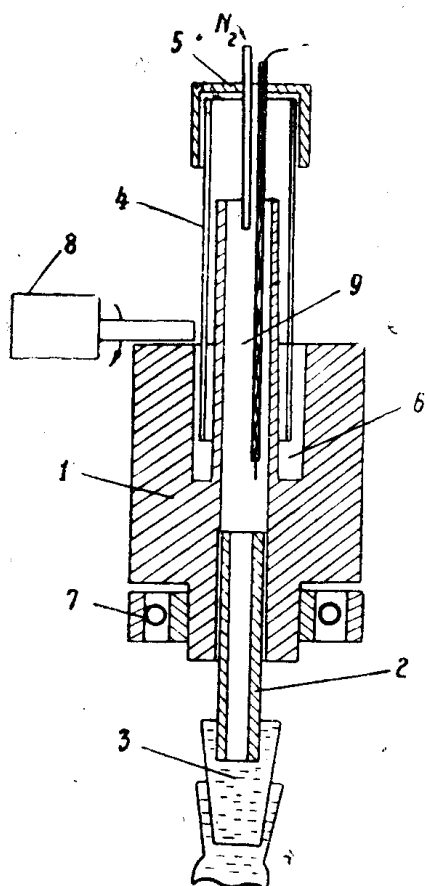


Рис. 1. Вращающаяся микроячейка. Обозначения в тексте.

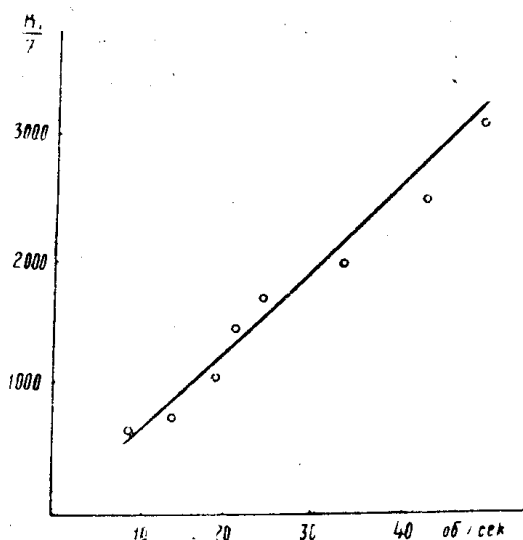


Рис. 2. Зависимость константы электролиза от числа оборотов ячейки. Условия опытов: $Vl(+3)$; $0,25\text{ N. HCl}$; $c=10^{-6}\text{ г/мл}$; $v=0,05\text{ мл}$; $\tau=3\text{ мцн}$; $s=3\cdot 10^{-4}\text{ см}^2$; $\varphi_H=-0,5\text{ в (отн. н. к. э.)}$.

скопом (тип 2371/В, Венгрия). Рабочий раствор (от 0,03 до 0,3 мл) вносится в ячейку градуированными пипетками.

Сделано сравнение величины константы электролиза на электродах различных типов: пленочном амальгамированном цилиндрическом электроде, электроде в виде сточенного под торец и амальгамированного диска, электроде с торцом, направленным навстречу вращающемуся потоку жидкости, электроде со спиралевидным торцом. Наибольшее значение K_1 достигнуто на электродах с торцом, направленным навстречу вращающемуся потоку жидкости ($K_1 = 3000\text{ з а.см/г-ион}$). Зависимость константы электролиза K_1 от числа оборотов n ячейки в интервале (10 ÷ 50) об/сек носит прямолинейный характер (рис. 2). Во вращающей-

ся микроячейке получены анодные зубцы висмута на солянокислом фоне в концентрации $5 \cdot 10^{-10}$ м/л. Условия опытов: $v = 0,2$ мл; $\tau = 40$ мин; $s = 7 \cdot 10^{-3}$ см²; $i_* = 3,6 \cdot 10^{-10}$ а/мм. Использование в микроячейке в 10÷20 раз меньших поверхностей электродов по сравнению с обычно применяемыми позволяет регистрировать анодные зубцы при максимальных чувствительностях прибора $(3,6 \div 7,2) \cdot 10^{-11}$ а/мм. вместо $(1 \div 3) \cdot 10^{-9}$ а/мм, из-за уменьшения помехи — остаточного тока. Одновременно ввиду малого объема раствора и сравнительно высоких значений K_1 достигается практически полное истощение раствора ($v \cong 3$). Однако использование микроячеек затруднено из-за сложности перевода навески в микрообъем фонового электролита.

Нами предлагается прием ступенчатого электрохимического концентрирования, позволяющий в некоторой степени устранить эти затруднения. Сущность приема состоит в следующем. Обработка пробы проводится обычным путем в кварцевых стаканчиках в объеме 1-2 мл [6]. Затем в электролизере с вставными стаканчиками проводится накопление определяемых ионов на электроде с большой поверхностью (0,2—0,6) см² при перемешивании раствора азотом или магнитной мешалкой до практически полного истощения раствора. Электрод со сконцентрированными примесями вынимается из ячейки при наложенном потенциале накопления и переносится в микроячейку, где амальгама металла анодно растворяется. Затем электрод убирается из микроячейки, вставляется электрод с малой оптимальной поверхностью. Вновь проводится процесс накопления и регистрируется анодный пик в оптимальных условиях (s_* ; v_* ; i_*). Проведены предварительные опыты с висмутом (+3) на солянокислом фоне в концентрации 10^{-6} г/мл. Выяснена возможность определения висмута после переноса электрода со сконцентрированным висмутом на воздухе из электролизера с объемом 2 мл в микроячейку объемом 0,04 мл. Снимались анодные полярограммы висмута

Таблица 2

Условия опытов: 10^{-6} г/мл Bi^{+3} , 0,25 НСl;
 $v = 2$ мл; $\varphi_{\text{н}} = -0,45$ в (нас. к. э.); $i_* = 6 \cdot 10^{-7}$ а/мм;
 $\tau = 3$ мин; $s = 0,15$ см²

t , сек	0	15	60	240
h , мм	48	48	47	48
	50	46	50	50
	54	50	46	48

а) h — глубина анодного зубца, снятого после выдержки электрода со сконцентрированным металлом на воздухе в течение t сек при разомкнутой цепи.

на электроде с поверхностью $3 \cdot 10^{-4}$ см². После анодного растворения висмута с электрода большой поверхности ($s = 0,15$ см²) вновь регистрировались зубцы на микроэлектроде. Эффективную константу элект-

после процесса накопления в электролизере без выноса на воздух и после повторного накопления с выносом на воздух на 15, 60, 240 сек при разомкнутой цепи (табл. 2). Из табл. 2 следует, что за время переноса электрода (20-30 сек) глубина зубца висмута остается постоянной в пределах ошибки опыта²⁾. Далее сконцентрированный в объеме 2 мл висмут переносился в микроячейку ($V = 0,04$ мл) (где предварительно регистрировался анодный зубец висмута также в концентрации 10^{-6} г/мл

¹⁾ Чувствительность определения $2 \cdot 10^{-11}$ г является пока, по-видимому, максимальной, достигнутой методами АПН.

²⁾ В отличие от опытов, описанных на стр. 8, ионы металла, образовавшиеся за счет окисления амальгамы воздухом, также переводятся в микрообъем, из которого затем полностью высаживаются на микроэлектроде.

ролиза в микроячейке можно оценить следующим образом. В отсутствие истощения раствора (только в опытах по оценке константы K_1)

$$K_1 = \frac{q_1}{s_1 c_1 \tau_1} \quad (18)$$

После переноса и повторного накопления в электролизере и переноса в микроячейку при повторном определении K_1 в микроячейке:

$$K_{1\text{эф}} = \frac{q_2}{s_1 c_1 (\tau_1 + \tau_2)} \quad (19)$$

где τ_1 — время накопления в микроячейке и τ_2 — в электролизере, сек;
 q_2 — увеличенная за счет ступенчатого концентрирования площадь под анодным зубцом в микроячейке, кулон.

Из выражений (18) и (19) следует:

$$K_{1\text{эф}} = K_1 \cdot \frac{q_2}{q_1} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} \quad (20)$$

На основании полученных опытных данных (ртутная капля в микроячейке) эффективная константа электролиза составляет $(20 \div 25) K_1$ и равна $(25 \div 30) \text{ г а} \cdot \text{см/г-ион}$. В выражении (19) в явном виде не учитывается поверхность электрода, используемого для накопления в электролизере. Величина этой поверхности ограничивается размером рабочего пространства в микроячейке (рис. 1-9). Оптимальный объем раствора в электролизере рассчитывается из выражения (14).

Выводы

1. Выведены теоретические выражения для оптимального объема раствора, поверхности электрода и оптимального количества вещества в пленочном электроде, позволяющие выбирать условия для достижения более высоких чувствительностей определения. Показана возможность определения 10^{-9} — $10^{-11}\%$ примесей путем выбора оптимальных условий.

2. Для экспериментальной проверки выведенных соотношений разработана конструкция вращающейся микроячейки для рабочих объемов 0,03-0,3 мл с константой электролиза $3000 \text{ г а} \cdot \text{см/г-ион}$.

3. Получены анодные зубцы висмута при содержании $2 \cdot 10^{-11} \text{ г}$ в ячейке.

4. Предложен прием ступенчатого электрохимического концентрирования, позволяющий в $20 \div 25$ раз повысить эффективную константу электролиза и использовать микрообъемы при анализе материалов высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., XXXI, 10, 1175, 1965.
2. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, т. 128, 1964.
3. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. ЖАХ XX, 10, 1043, 1966.
4. S. Underkoffler, I. Schein. Anal. Chem., 33, 1962.
5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Завод. лабор., XXX, 5, 1964.
6. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, ИРЕА, М., 1963.
7. А. А. Каплин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1966.
8. В. А. Иголинский. Диссертация. Томский политехнический институт, Томск, 1963.