

К ВОПРОСУ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА В МЕТОДЕ АПН

А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Проведенное нами математическое исследование [1, 2, 3] вопроса о путях повышения чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) показало, что одним из важных резервов повышения чувствительности является увеличение константы электролиза.

Целью данной работы является систематизация методов вычисления константы электролиза и их сравнительная характеристика, а также разработка некоторых новых методов расчета.

Основной определяющей формулой для константы электролиза K в методе АПН в перемешиваемом растворе является выражение

$$K = \frac{i}{sc}, \quad (1)$$

где i и c — ток электролиза (a) и концентрация (z -ион/ мл) ионов металла в растворе в момент времени t (сек); s — поверхность электрода (см^2). Таким образом, размерность константы электролиза $a \cdot \text{см} \cdot z\text{-ион}^{-1}$. Эта формула справедлива как при наличии, так и при отсутствии истощения раствора при электролизе. Поэтому расчет константы электролиза не представляет никаких затруднений, если знать ток электролиза, концентрацию ионов металла в растворе и поверхность электрода в определенный момент времени электролиза.

Наиболее простым случаем является проведение предварительного электролиза в методе АПН в условиях практического отсутствия истощения раствора (например, меньше 5%), когда безразмерный параметр

$$b = \frac{K}{zF} s \frac{t}{V} \quad (2)$$

меньше 0,1 (V — объем раствора, мл ; z — число электронов, участвующее в электродном процессе, на один ион; F — постоянная Фарадея). На практическое отсутствие истощения указывает также постоянство тока электролиза. При этом вместо (1) можем написать:

$$K = \frac{i_0}{sc_0}, \quad (3)$$

где i_0 и c_0 — ток электролиза и концентрация раствора в данный момент электролиза, практически равные начальному току i_0 и начальной концентрации раствора c_0 , если отсутствует истощение раствора.

Вместо тока электролиза можно измерять количество протекшего через электрод электричества, которое при отсутствии истощения раствора можно выразить формулой

$$q = i_0 t. \quad (4)$$

При этом из (3) и (4) получаем

$$K = \frac{q}{sc_0 t}. \quad (5)$$

Вместо формулы (4) количество электричества можно определять по площади под анодным зубцом при условии 100%-го выхода металла из капли в процессе анодного растворения металла из амальгамы при снятии анодной полярограммы с помощью обычной процедуры, применяемой в методе АПН*. Для получения 100%-го выхода металла из капли целесообразно применять прием остановки потенциала, предложенный Иголинским [4] и Захаровой [5].

Этот прием состоит в том, что после достижения анодного предельного тока (на несколько сотых вольта положительнее анодного зубца; больше на $34/z$ мВ для обратимого анодного зубца) изменение потенциала останавливается, и далее на ленте самописца записывается кривая спада предельного тока практически до нулевого значения. Остановка потенциала влияет на площадь под анодным зубцом, так как предельный ток не зависит от потенциала электролиза.

При наличии истощения раствора константу электролиза можно вычислить по току электролиза из соотношения (6), (7) и (2):

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c}{c_0} = e^{-b}. \quad (6)$$

Из (6) и (2) выражение легко получить выражение:

$$\lg i = \lg i_0 - \frac{K}{2,3 z F} \frac{s}{V} t, \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что на графике в координатах ($\lg i, t$) должна получиться прямая линия из углового коэффициента $\lg \alpha$, которой определяется константа электролиза:

$$K = 2,3 z F \frac{V}{s} \lg \alpha. \quad (8)$$

Заметим также, что отрезок на оси ординат при $t = 0$ (полученный экстраполяцией прямой на графике) дает в соответствии с формулой (7) величину $\lg i_0$, где i_0 — начальный ток электролиза. Зная i_0 и c_0 , можно вычислить константу электролиза также по формуле (1).

Описанные выше формулы для вычисления константы электролиза по току электролиза не очень удобны на практике, так как в условиях практической работы в методе АПН концентрации изучаемых ионов в растворе очень малы. Поэтому токи электролиза также очень малы, сравнимы (или меньше) с остаточным током и обычно не могут быть измерены с достаточной точностью.

Однако ток электролиза, необходимый для расчета константы электролиза по формуле (7), можно не измерять непосредственно, а вы-

* То есть при линейном со временем изменении потенциала со скоростью 400—600 мВ/мин.

числять его по зависимости площади под анодным зубцом q или глубины анодного зубца I от времени из соотношений

$$i = \frac{dq}{dt}; i = \left(\frac{q}{I} \right) \cdot \frac{dI}{dt}. \quad (9)$$

Из соотношений (9) видно, что ток электролиза можно вычислить из кривой на графике в координатах q, t по тангенсу угла касательной в данной точке кривой или из кривой на графике в координатах I, t по тангенсу угла касательной этой кривой, умноженному на постоянный коэффициент q/I , который не зависит от времени электролиза и концентрации ионов в растворе и может быть определен по одному из анодных зубцов.

Удобной формулой для вычисления константы электролиза является выражение (5), но оно применимо только при отсутствии истощения раствора, и, кроме того, нужно знать концентрацию ионов в растворе. Поэтому далее мы рассмотрим способы вычисления константы электролиза при наличии истощения раствора, которые не требуют измерения тока электролиза и не требуют знания концентрации вещества в растворе.

Исходной формулой в этих расчетах является выражение для степени истощения раствора [6]:

$$\gamma = 1 - e^{-b}. \quad (10)$$

С учетом формулы (2) получаем отсюда основное выражение для вычисления константы электролиза при наличии истощения раствора:

$$K = \frac{2,3 z F}{t} \frac{V}{s} \lg \frac{1}{1 - \gamma}. \quad (11)$$

Для практических расчетов это выражение удобно переписать в таком виде:

$$\lg \frac{1}{1 - \gamma} = \frac{K}{2,3 z F} \frac{s}{V} t. \quad (12)$$

Если знать степень истощения раствора γ в момент времени t , то константу электролиза легко рассчитать по формуле (11). Если известны степени истощения в разные промежутки времени, то на графике в координатах $\left(\lg \frac{1}{1 - \gamma}, t \right)$ должна получиться прямая линия (выходящая из начала координат), из углового коэффициента которой определяется константа электролиза по формуле, тождественной с формулой (9).

Заметим еще, что для висящей ртутной капли $\frac{V}{s} = \frac{r}{3}$ (где r — радиус капли) и для ртутного пленочного электрода $\frac{V}{s} = L$ (где L — толщина пленки ртути).

В дальнейшем мы рассмотрим способы вычисления степени истощения γ раствора, значение которой нужно знать для вычисления константы электролиза по формулам (11) и (12).

Из формул (6), (7) и (10) получается выражение

$$\gamma = 1 - \frac{i}{i_0}, \quad (13)$$

которое позволяет вычислить степень истощения раствора, зная ток электролиза в данный момент электролиза. Но токи электролиза в усло-

виях метода АПН измерять неудобно, и поэтому мы на этом способе измерения γ не будем останавливаться.

Количество электричества, затраченное на выделение металла в амальгаму (при 100%-ном выходе по току), связано со степенью истощения раствора очевидным соотношением:

$$q = zF\gamma c_0 V. \quad (14)$$

Отсюда

$$\gamma = \frac{q}{zF c_0 V}. \quad (15)$$

На практике для определения q вычисляют площадь под анодным зубцом.

Если дополнительно известна площадь под анодным зубцом q_∞ при полном истощении раствора ($\gamma = 1$), то степень истощения можно вычислить из формулы

$$\gamma = \frac{q}{q_\infty}, \quad (16)$$

которая является следствием формулы (15). Учитывая пропорциональность между площадью под анодным зубцом и глубиной анодного зубца, можно вместо (16) написать выражение

$$\gamma = \frac{I}{I_\infty}, \quad (17)$$

где I_∞ — глубина анодного зубца при условии полного истощения раствора во время предварительного электролиза.

Если известно время $t_{1/2}$, когда глубина анодного зубца в два раза меньше его глубины при полном истощении ($I = \frac{1}{2}I_\infty$ и $\gamma = 0,5$), то из (11) для вычисления константы электролиза получаем выражение $\left(\lg \frac{1}{1-\gamma} = 0,3, \right)$

$$K = \frac{0,69 zF}{t_{1/2}} \frac{V}{s}. \quad (18)$$

Практическим неудобством формул (16), (17) и (18) является то, что проведение электролиза до полного истощения раствора (необходимое для определения I_∞ или q_∞) занимает обычно очень много времени.

Ниже мы изложим сравнительно простой способ для вычисления величины I_∞ из кривой зависимости глубины анодного зубца от времени t , которую (кривую) очень легко получить на опыте.

Обратим внимание, что в формуле (11) правая часть не зависит от времени электролиза, то есть:

$$\frac{1}{t} \lg \frac{1}{1-\gamma} = \text{const.} \quad (19)$$

Рассмотрим на графике (I, t) две точки для времени электролиза t_1 и t_2 , причем $t_2 = 2t_1$. Тогда из (19) получим:

$$(1 - \gamma_1)^2 = 1 - \gamma_2. \quad (20)$$

Это выражение легко преобразовывается к виду

$$\gamma_1 = 2 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \quad (21)$$

Учитывая (17), получим

$$\gamma_1 = 2 - \frac{I_2}{I_1}. \quad (22)$$

Из формулы (22) непосредственно вычисляется величина γ в формуле (11).

Из формулы (22) с учетом (17) можно вычислить I_∞ :

$$I_\infty = \frac{I_1}{2 - \frac{I_2}{I_1}}. \quad (23)$$

Более точные результаты дает графический расчет, если на графике (I, t) выбрать несколько пар значений времени, удовлетворяющих условию $t_2 = 2t_1$, и для каждой пары вычислить значение γ по формуле (22) и затем построить график в координатах (γ, I) . Из формулы (17) видно, что этот график должен изображаться прямой линией, выходящей из начала координат с угловым коэффициентом: $\operatorname{ctg} \alpha = I_\infty$. Выбирая затем на этой прямой некоторую точку (при γ_1, I_1, t_1), вычисляем K по формуле (11).

В заключение заметим, что если в условиях истощения вычислять константу электролиза по формуле (5), то полученное ошибочное значение K_* будет отличаться от истинного на величину

$$\frac{K}{K_*} = \frac{2,3}{\gamma} \lg \frac{1}{1 - \gamma} \quad (24)$$

Это выражение получается, (если разделить (5) на (11) и учесть (14) и (16)).

Например, если $\gamma = 0,5$, то расчет по формуле (5) дает $K_* = 0,7 K$, т. е. вычисленная по формуле (5) константа электролиза получится на 30% ниже истинного значения.

Выводы

1. Рассмотрены выражения для вычисления константы электролиза по току электролиза и по площади под анодным зубцом при отсутствии и при наличии истощения раствора.

2. Предложен новый метод расчета константы электролиза, в условиях заметного истощения раствора, при котором нужно знать только опытную зависимость глубины анодного зубца от времени и не нужно знать концентрацию вещества в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, 128, 13, 1965.
2. А. Г. Стромберг. Заводская лаборатория, 31, 1175, 1965.
3. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Ж. анал. хим., 20, 1043, 1965.
4. В. А. Иголинский. Диссертация. Томский политехнический институт, Томск, 1963.
5. Э. А. Захарова. Диссертация. Томский госуниверситет, Томск, 1965. Настоящий сборник, стр. 196.
6. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН, № 5, 76, 1962.