

МАКСИМУМ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ КРИВЫХ МЫШЬЯКА

Н. Я. Хлопин

Молотовский Государственный Фармацевтический институт и Областная санитарно-гигиеническая лаборатория

Изучению условий восстановления мышьяка на капельно-ртутном катоде посвящено немного работ. Единство мнений по этому вопросу отсутствует: имеются указания на возможность получения полярографических волн мышьяка в щелочной среде [3]; с другой стороны, отмечается, что мышьяк восстанавливается на капельно-ртутном катоде только в кислой среде [8]. В качестве регулирующих электролитов для полярографического определения мышьяка предложены растворы: соляной кислоты [14, 16, 17], фосфорной кислоты [7] и 26% сернокислого натра [6]. Отмечаются случаи образования максимума на полярографических кривых мышьяка, причем исследователями рассмотрены только возможности его устранения [8, 17].

Нашими исследованиями установлено, что при определенных условиях явления максимума на вольт-амперных кривых мышьяка имеют вполне закономерный характер — воспроизводимы; существует линейная зависимость между концентрацией мышьяка и высотой максимума, что дает возможность использования их для практических целей определения малых концентраций этого элемента в различных объектах. Автором изучены условия образования максимума на вольт-амперных кривых мышьяка, произведены наблюдения околокатодных движений при этом процессе и сделаны предположения относительно природы максимума в рассмотренном случае.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования производились при помощи автоматического фотополярографа М-8 Укргиредмета при чувствительности гальванометра $1.423 \cdot 10^{-3}$ микроампера и визуального полярографа при чувствительности гальванометра $4.27 \cdot 10^{-3}$ микроампера при строго фиксированных расстояниях шкалы.

В качестве анода применялся внешний нормальный ртутно-каломельный электрод, соединенный с электролизером при помощи электролитического ключа. Капельно-ртутный катод применялся в модификации автора, исключая влияние каучуковых соединений на ртуть. Ртуть для капельного электрода подвергалась тщательной очистке.

В целях изучения влияния различных примесей на форму, высоту, потенциал восстановления и функциональную зависимость максимума от концентрации компонентов регулирующего раствора применялись реактивы различной степени очистки. Стандартные растворы трехвалентного мышьяка готовились из возогнанного мышьяковистого ангидрида.

В качестве основного электролита были взяты растворы сульфатов натрия, калия, магния и аммония. Было установлено, что в присутствии достаточно химически чистых солей восстановление мышьяка не имеет места. При применении менее чистых препаратов указанных солей в интервале наложен-

ных напряжений — 1.2—1.5 вольта происходит образование резко выраженного максимума, высота которого находится в пропорциональной зависимости от концентрации мышьяка. При добавке небольших количеств слабых кислот и сернокислых (или уксуснокислых) солей железа, кобальта и никеля к химически чистому основному электролиту высота максимума значительно увеличивается, сохраняя воспроизводимость и линейную зависимость от концентрации мышьяка.

Были изучены зависимость высоты максимума и потенциала выделения от концентрации: а) сульфатов натрия, калия, магния и аммония, б) слабых

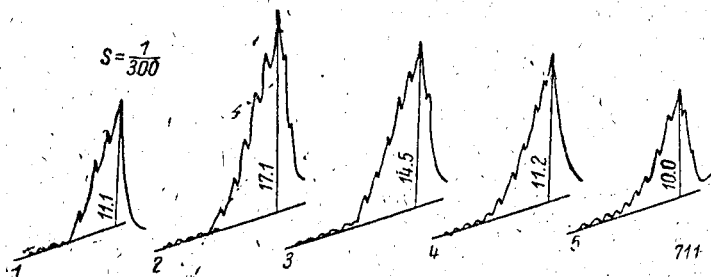


Рис. 1.

Зависимость высоты максимума на вольт-амперной кривой мышьяка от концентрации сернокислого аммония в присутствии 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимолей/л сернокислого кобальта и 0.01 миллимолей/л AS_2O_3 : 1—0.01 м/л, 2—0.1 м/л, 3—0.2 м/л, 4—0.4 м/л, 5—0.8 м/л сернокислого аммония. Время каплепадения 2 сек. Высота максимума в микроамперах (табл. 1).

кислот, в) солей железа и кобальта, г) мышьяка. Исследовано влияние pH среды и других факторов.

Зависимость максимума от концентрации сульфата. Природа соли и ее свойства оказывают некоторое влияние на высоту максимума в зависимости от ее концентрации, однако во всех случаях изменение коэффициента пропорциональности „L“ и „M“ подчиняется уравнению гиперболы: $y = ax^b$. Здесь коэффициент пропорциональности „L“ между предельной силой тока „J“ в микроамперах и концентрацией „C“ в миллимолях на литр определяется по формуле $J = LC$, где J, согласно уравнению Ильковича равно:

$$J = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} = MP,$$

причем $M = 605 n D^{1/2}$ и $P = m^{2/3} t^{1/6}$. n — число электронов, участвующих в электродном процессе; $D \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ — коэффициент диффузии; M — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы иона и состава раствора, равный $\frac{L}{P}$.

С уменьшением концентрации соли имеет место сдвиг потенциала полуволны в сторону более положительных значений, но подавления или исчезновения максимума даже при концентрации сульфата 0.01 м/л не происходит (рис. 1).

Влияние солей кобальта, никеля и железа. На фоне химически чистого сульфата даже в присутствии слабой кислоты восстановления мышьяка и образования максимума не происходит. Этот процесс имеет место только в случае добавки небольших количеств солей железа, никеля или кобальта, причем и в этом случае изменение коэффициентов пропорциональности можно выразить уравнением гиперболы: $y = ax^b$. Наиболее эффективным оказывается действие солей кобальта, значительно меньше — солей железа и никеля.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость высоты максимума и потенциала восстановления на вольт-амперной кривой мышьяка от концентрации сульфата в присутствии 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 .

С концентрация сульфата (мол/л)	J высота максимума без остаточного тока (в микроам- перах на фоне сульфата)				$L = \frac{J}{C}$				$E_{1/2}$ вольт против нормального кало- мельного элемента	
	магния	аммония	натрия	калия	магния	аммония	натрия	калия	$MgSO_4$	Na_2SO_4
0.8	7.7	10.0	13.6	8.5	9.6	12.5	17	10.6	-1.39	-1.40
0.4	9.4	11.2	16.2	9.5	23.5	28	40	23.75	-1.39	-1.35
0.2	12.8	10.5	11.1	16.2	64.0	72.5	55	81	-1.39	-1.30
0.1	13.7	17.1	6.0	17.5	137	171	69	175	-1.32	-1.20
0.01	7.7	11.1	3.4	3.4	770	1110	342	340	-1.25	-1.10

ТАБЛИЦА 2

Зависимость высоты максимума на вольт-амперной кривой мышьяка от концентрации кобальта в присутствии 0.2 моля/л сернокислого магния, 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.01 миллимоля/л As_2O_3 при характеристике калпильяра $m^{2/3} t^{1/3} = 2.165$.

С концентрация кобальта (миллимолей в литре)	J высота максимума микро-ампер	$L = \frac{J}{C}$	$M = \frac{L}{m^{2/3} t^{1/3}}$
0.05	16.2	324	150
0.10	16.5	165	76.2
0.15	16.5	110	50.7
0.20	16.5	82.5	38
0.30	16.25	54.2	25
0.40	16.0	40.0	18.4
0.60	15.8	26.3	12.4

ТАБЛИЦА 3

Функциональная зависимость между концентрацией кобальта и коэффициентом пропорциональности L^* на вольт-амперной кривой мышьяка

x концентрация кобальта	y коэффициент L	log x	log y	v_b	Δ
5	324	0.69897	2.51055	325.7	+1.7
10	165	1.00000	2.21748	163	-2.0
15	110	1.17609	2.04139	109	-1.0
20	82.5	1.30103	1.91645	81	-1.5
30	54.2	1.47712	1.73400	54.3	+0.1
40	40	1.60206	1.60206	40.7	+0.7
60	26.3	1.77815	1.41996	27	+0.7

Уравнение гиперболы $y = ax^b$, $a = 1629$; $b = -1$.

Зависимость максимума от концентрации слабых кислот. Изучалось влияние различных концентраций слабых кислот: муравьиной, уксусной, монохлоруксусной, щавелевой, малоновой, янтарной, винной, лимонной, салициловой, бензойной, ортофосфорной, молочной, антралиновой и

ТАБЛИЦА 4

Зависимость высоты максимума на вольт-амперной кривой мышьяка от концентрации муравьиной кислоты

Состав электролита: 0.2 м/л сернистого магния, 0.01 миллимоля/л As_2O_3 , 0.15 миллимоля/л сернистого кобальта, $m^{1/2}t^{1/2} = 1.8$.

С концентрация муравьиной кислоты (миллимолей в литре)	J, высота максимума без остаточного тока микроампер	$L = \frac{J}{C}$	$M = \frac{L}{m^{1/2}t^{1/2}}$	$E_{1/2}$ вольт
1	0	0	0	—
5	9	1.8	1.00	-1.25
10	15	1.5	0.83	-1.262
15	18	1.2	0.66	-1.262
20	19.8	0.99	0.55	-1.262
30	21	0.70	0.40	-1.275

борной. На фоне химически чистого сульфата с добавкой соли кобальта (железа или никеля), но в отсутствии слабой кислоты восстановления мышьяка и образования максимума не происходит. В присутствии перечисленных кислот, за исключением антралиновой и борной, в интервале наложенных напряжений от -1.2 до -1.5 вольт имеет место образование максимума. Форма и высота максимума находятся в зависимости от природы слабой кислоты. Сдвиг потенциала полуволны при изменении концентрации кислоты

ТАБЛИЦА 5

Функциональная зависимость между концентрацией муравьиной кислоты и коэффициентом пропорциональности „L“ на вольт-амперной кривой мышьяка

$$y = ax^b; a = 5.86; b = -0.65$$

x концентрация муравьиной кислоты (миллимолей в литре)	y коэффициент пропорциональности „L“	$\log x$	$\log y$	$\log b$	Δ
5	1.8	0.69897	0.25527	2.05	+0.25
10	1.5	1.00000	0.17609	1.31	-0.19
15	1.2	1.17609	0.07918	1.01	-0.19
20	0.99	1.30103	-0.00436	0.84	-0.15
30	0.70	1.47712	-0.15490	0.64	-0.06

в сторону положительных или отрицательных значений также находится в зависимости от природы кислоты. Между концентрациями слабых кислот и коэффициентами пропорциональности „L“ и „M“ имеет место функциональная зависимость, которая может быть выражена уравнением гиперболы: $y = ax^b$. Особенно типично это выражено в присутствии муравьиной кислоты (рис. 2).

Зависимость высоты максимума от концентрации мышьяка. При всех комбинациях изучавшихся составляющих регулирующего раствора между высотой максимума и концентрацией мышьяка (в интервале от

1 до 5 микрограмма AS_2O_3 на мл) имеет место линейная зависимость, которая может быть выражена уравнениями прямой:

$$y = bx \quad \text{или} \quad y = bx + a,$$

(рис. 3 и 4). Установлено постоянство отношений в течение значительных отрезков времени (до 120 часов).

ТАБЛИЦА 6

Зависимость высоты максимума от концентрации мышьяка (сила тока в микроамперах на фоне 0.2 мл сульфата магния натрия: 0.15 миллимоля/л серно-кислого кобальта (железа) 15 миллимолей/л уксусной и янтарной кислот

№ опытов	Компоненты электролита			Концентрация AS_2O_3 (микрограмм в 1 мл)					Уравнения прямой	Коэффици- циенты	
				1	2	3	4	5		b	a
1	Уксусная кислота	Магний серно-кислый	Кобальт серно-кис- лый	7.7	10.3	—	15.5	18	$y = bx + a$	2.6	5
2		Натрий серно-кислый	То же	6.8	9.4	12.0	14.6	17	$y = bx + a$	2.6	4.2
3		Магний серно-кислый	Железо сернок.	3.2	5.7	—	10.8	13.4	$y = bx + a$	2.6	0.6
4		Натрий серно-кислый	То же	4.3	8.5	12.0	13.7	15.4	$y = bx$	3.8	—
5	Янтарная кислота	Магний серно-кислый	Кобальт серно-кис- лый	3.7	7.4	—	14.5	—	$y = bx$	2.0	—
6		Натрий серно-кислый	То же	6.0	14.0	23.0	28	—	$y = bx$	7.0	—
7		Магний серно-кислый	Железо серно-кис- лос	0.71	1.43	2.28	3.0	3.57	$y = bx$	0.73	—
8		Натрий серно-кислый	То же	0.71	1.42	2.06	2.6	3.3	$y = bx$	0.68	—

Влияние pH среды на образование максимума на вольт-амперной кривой мышьяка. Общая тенденция, отмеченная в данном случае, заключается в увеличении высоты максимума при сдвиге pH в сторону кислотности. Однако для разных кислот нижний предел концентрации кислоты, а в связи с этим и pH неравноценны.

Влияние хлоридов. При определении мышьяка в объектах органического происхождения обычно требуется предварительная минерализация пробы с последующей дестилляцией мышьяка в виде треххлористого или арсина. При дестилляции мышьяка в виде треххлористого перегоняется и соляная кислота. Таким образом, необходимо было исследовать влияние хлоридов, получающихся после нейтрализации свободной соляной кислоты, на форму и высоту максимума.

Результаты исследования показали, что концентрация хлорида, в пределах 0.1—0.2 моля на литр не отражается на форме и высоте максимума; увеличение концентрации хлорида до 0.3 м/л. несколько понижает высоту максимума, но не отражается на линейной зависимости.

Влияние различных добавок к основному раствору электролита. Было исследовано влияние на форму и высоту максимума различных веществ, прибавляемых в качестве „подавителей“ максимума.

В качестве таковых были взяты растворы желатин, глюкозы, фенола, амиллового спирта, метилрот, метиленовой сини, нитратов. Оказалось, что эффект одного и того же прибавляемого вещества был неодинаков, в зависимости от того, какая из исследованных нами кислот присутствовала при этом. Большая идентичность результатов имела место для желатин, глюкозы и нитратов. В частности, 1 капля 0.5% раствора желатин на 10 мл полярографируемого раствора подавляет максимум, линейная зависимость нарушается. Такое же влияние оказывают и незначительные добавки глюкозы, нитрата, метилрот. На фоне 0.2 м/л сернокислого магния, 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л сернокислого кобальта и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 , амилловый спирт (0.0001 м/л) несколько понижает высоту максимума,

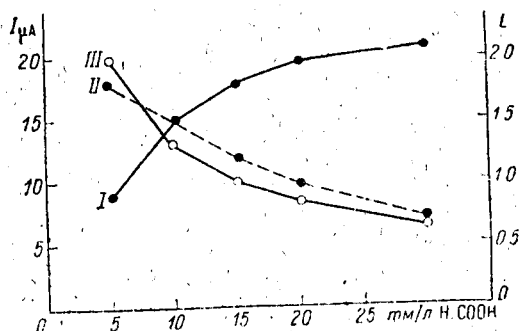


Рис. 2.

Кривые зависимости на вольтамперной кривой мышьяка в присутствии муравьиной кислоты: I — зависимость высоты максимума от концентрации муравьиной кислоты (табл. 4); II — функциональная зависимость между концентрацией муравьиной кислоты и коэффициентом пропорциональности (L); III — то же, исправленная (табл. 5).

кислоты, 0.15 миллимоля/л сернокислого кобальта и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 , амилловый спирт (0.0001 м/л) несколько понижает высоту максимума,

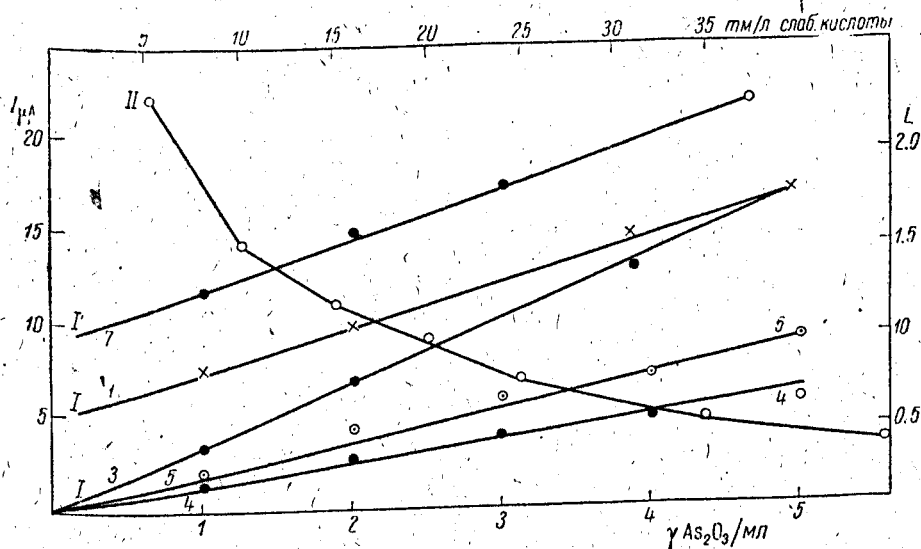


Рис. 3.

Графики функциональной зависимости: I — высоты максимума (I) от концентрации мышьяка в присутствии уксусной (1), янтарной (3), винной (4), бензойной (5), фосфорной (7) кислоты (табл. 6); II — коэффициента пропорциональности L от концентрации слабой кислоты ($L = \frac{I}{C}$).

в то время как фенол и метиленовая синь увеличивают. Однако характер влияния и этих добавок также находится в зависимости не только от природы присутствующей слабой кислоты, но и времени каплепадения. Особенно интересным оказалось влияние добавок метиленовой сини: в отсутствии слабой кислоты (при прочих равных условиях) восстановления

мышьяка и образования максимума не происходит (при добавке метиленовой сини 0.1 миллимоля на литр). В присутствии уксусной, муравьиной, монохлоруксусной, малоновой, салициловой и бензойной кислот высота максимума при добавке метиленовой сини увеличивается, в присутствии прочих слабых кислот, наоборот, волна мышьяка полностью исчезает.

Влияние времени каплепадения. Исследование было произведено на фоне 0.2 м/л сернокислого магния (химически чистого), 15 миллимолей/л

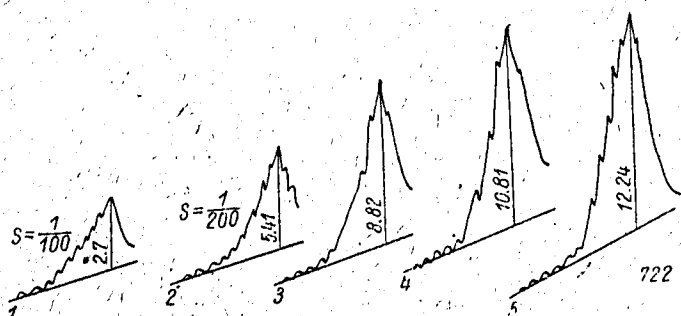


Рис. 4.

Калибровочные кривые мышьяка на фоне 0.2 моля/л сернокислого аммония, 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 моля/л хлорида аммония, 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта: 1—1 г/мл; 2—2 г/мл; 3—3 г/мл; 4—4 г/мл; 5—5 г/мл As_2O_3 . Высота максимума в микроамперах.

уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л сернокислого кобальта и 0.02 миллимоля/л As_2O_3 ; при $t = 2.15$ сек. и $S = 1/300$ высота максимума было 63—64 мм, при $t = 3.8$ сек. и той же чувствительности гальванометра — 97.5 мм. Увеличение времени каплепадения способствует образованию больших осцилляций и делает кривые неудобные для измерения.

Суммируя результаты наших наблюдений, можно считать установленным, что при соблюдении определенных условий явления максимума на вольт-амперных кривых мышьяка могут обладать постоянством и линейной зависимостью от концентрации мышьяка и, следовательно, могут быть использованы для практических целей, увеличивая чувствительность метода. Это обстоятельство, помимо задач чисто теоретического значения, требует более всестороннего исследования процесса образования максимума в условиях наших опытов.

Большое количество работ, связанных с явлениями максимума на вольт-амперных кривых, указывает, что объяснение причин образования максимума и механизма этого процесса на капельно-ртутном катоде представляет одну из трудных проблем полярографии. Установлено, что электродные реакции протекают в слое, возникающем на границе металл—раствор. Слой этот обладает сложным строением, которое определяется наличием адсорбированных ионов, атомов, а также молекул растворителя. Адсорбция заряженных и полярных частиц на границе металл—раствор приводит к образованию весьма интенсивных электрических полей, в которых градиенты потенциала достигают значительных величин [18].

Таким образом, явления максимумов на вольт-амперных кривых представляют собой сложное сочетание электрохимических и гидродинамических процессов, как это показано в ряде исследований [1, 2, 4, 5]. Кроме того, в некоторых условиях возможно искажение формы вольт-амперных кривых и появление максимумов под влиянием чисто механических факторов, не связанных с процессами восстановления на капельно-ртутном катоде. Трактовка этих явлений без учета таких посторонних влияний приводит иногда к неправильным выводам. Так, Орлеман и Кольтгоф [18, 20], изучая появление „водной“ волны, предположили, что при этом происходит восстановление

молекулы воды с образованием амальгамы водорода. Маас [19] указал на возможность искажения формы вольт-амперной кривой благодаря неправильной работе капилляра. Крюкова и Кабанов [10] показали, что эти искажения особенно увеличиваются при определенных скоростях вытекания ртути из капилляра и что сила тока в этих случаях может значительно превышать диффузионный ток. Изменение скорости движения с потенциалом приводит к искажению формы вольт-амперных кривых и образованию так называемых „ложных“ волн [9]. К интервалу наложенных напряжений (-1.2 вольт -1.6 вольт), при которых происходит образование максимума на вольт-амперной кривой мышьяка, приурочены аналогичные явления при каталитическом выделении водорода в присутствии комплексов кобальта с цистинцистеином [16] и с диметилглиоксимом [11]. Представляет интерес интерпретация этого явления, сделанная Стромбергом [11, 12]. Обязательное присутствие кобальта, никеля, железа при образовании максимума на вольт-амперных кривых мышьяка может служить поводом для предположения, что в этом случае существует аналогия в электродной реакции. Однако решение этого вопроса возможно лишь после исследования характера околокатодных явлений при образовании максимума и установления связи между компонентами электролита, наличие которых является обязательным для получения необходимого эффекта. Этим вопросам будут посвящены следующие разделы нашего исследования.

Выводы

Изучены условия образования максимума на вольт-амперных кривых мышьяка. Установлено, что на фоне сульфатов натрия, калия, аммония и магния в присутствии слабых кислот и солей кобальта, железа и никеля в интервале наложенных напряжений от -1.2 до -1.5 вольт (против нормального каломельного элемента) происходит восстановление трехвалентного мышьяка с образованием хорошо выраженного максимума, причем между высотой максимума и концентрацией мышьяка имеет место линейная зависимость, которая подчиняется уравнению прямой: $y = bx$ и $y = bx + a$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Брунс и Фрумкин, *Acta Phys. Chim.*, **1**, 232 (1934). — [2] Брунс, Фрумкин и Иофа, *Ж. Физ. Х.*, **13**, 786 (1939). — [3] Гейровский. Полярографический метод. ОНТИ (1937). — [4] Иофа, Лосев и Третьяков *Ж. Физ. Х.*, **XIX**, 7, 358 (1945). — [5] Иофа и Фрумкин, *ДАН*, **20**, 293 (1938). — [6] Крюкова, *Зав. лаб.*, **VI**, 11, 1385 (1937). — [7] Крюкова, *Зав. лаб.*, **VII**, 3, 273 (1938). — [8] Крюкова, *Зав. лаб.*, **IX**, 9 (1940). — [9] Крюкова, *Ж. Физ. Х.*, **XX**, 10, 1179 (1946). — [10] Крюкова и Кабанов, *ЖОХ*, **15**, 494 (1945). [11] Стромберг и Зелянская, *ЖОХ*, **15**, 303 (1945). — [12] Стромберг, *Ж. Физ. Х.*, **XX**, 4—5, 409 (1946). — [13] Эршлер, *Изв. АН, отд. хим. наук* **3** (1946). — [14] Vambach, *Ind. Eng. Ch., An. Ed.*, **14**, 3, 265 (1942). — [15] Brdicka, *Collect. d. Trav. Chim. Tschecoslow.*, **4**, 148—164 (1933). — [16] Hohn, *Chemische Analysen m. d. Polarographien*, Berlin (1937). — [17] См. Kolthoff a. Lingane, „Polarography“, New York (1946). — [18] Kolthoff a. Orlemann, *Ind. Eng. Ch., An. Ed.*, **14**, 4, 1331 (1942). — [19] Maas, *Collect. d. Trav. Chim. Tschecoslow.*, **X**, 1.42 (1938). — [20] Orlemann a. Kolthoff, *J. Am. Ch. Sec.*, **64**, 4, 833 (1942).

Поступило в Редакцию
31 октября 1945 г.