

Э. А. Айказян

Твердый электрод с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины в осциллографической полярографии

В полярографической практике наиболее широко применяется капельный ртутный электрод. По сравнению с другими электродами, предложенными для полярографических целей (твердые микроэлектроды), он имеет ряд преимуществ, самым важным из которых является постоянное обновление поверхности капли, благодаря чему полученные результаты отличаются хорошей воспроизводимостью.

По этой причине капельный ртутный электрод нашел широкое применение также в осциллографической полярографии [1], несмотря на то, что в этом случае постоянное изменение величины поверхности электрода за время жизни капли вызывает большие осложнения. Как известно, в осциллографическом методе электрод подвергается поляризации с большой скоростью, вследствие чего емкостное составляющее тока, протекающего через электроды, оказывается весьма ощутимым. Оно особенно велико в случае, когда электрод поляризуется переменным током частоты 50—60 герц (осциллографическая полярография переменным током).

В этом случае размеры и форма кривой $dE/dt = f(E)$ (E — потенциал электрода, t — время) с изменением поверхности, а следовательно, и емкости капельного электрода все время меняются, что значительно затрудняет точное измерение потенциала минимумов на экране осциллоскопа.

Другое неудобство, связанное с применением капельного ртутного электрода в осциллографической полярографии, заключается в том, что при измерениях током большой величины (в несколько миллиампер) ртуть вместо капания начинает течь из капилляра раздробленной струей. В таких случаях производить какие-либо измерения практически становится невозможным.

Ряд авторов предложил использовать в осциллографической полярографии неподвижные электроды в виде висящей ртутной капли [2] или амальгамированной серебряной проволоочки [3].

Общим недостатком электродов в виде висящей ртутной капли является то, что их поверхность не обновляется, а следовательно, такие электроды могут быть использованы лишь в весьма ограниченном числе случаев, когда реакция протекает полностью обратимо, а также отсутствует какая-либо адсорбция исходных веществ или продуктов реакции на поверхности электрода. Другим недостатком таких электродов

является срыв капли при относительно высоких плотностях тока. Большие плотности тока можно реализовать в случае неподвижного амальгмированного серебряного электрода. Однако поверхность этих электродов, подобно висящей капле, не обновляется, что в большинстве случаев не дает удовлетворительной воспроизводимости результатов.

Золотовский предложил для полярографических целей твердый электрод с обновляемой поверхностью в виде протягиваемой через электролит проволоки [4]. Однако конструкция этого электрода не позволяет достигнуть воспроизводимости состояния поверхности электрода, а также строгого постоянства его величины. Не привели к успеху попытки обновления поверхности электрода скоблением алмазной бритвой [5].

Вопрос постоянства величины поверхности электрода в принципе разрешен в случае струйчатого ртутного электрода. Однако этот электрод по ряду причин не нашел заметного распространения в осциллографической практике. Так, при работе со струйчатым электродом

приходится иметь дело с огромным количеством ртути, кроме того, весьма затруднительно необходимое поддержание постоянной длины и скорости струи в растворе электролита [6].

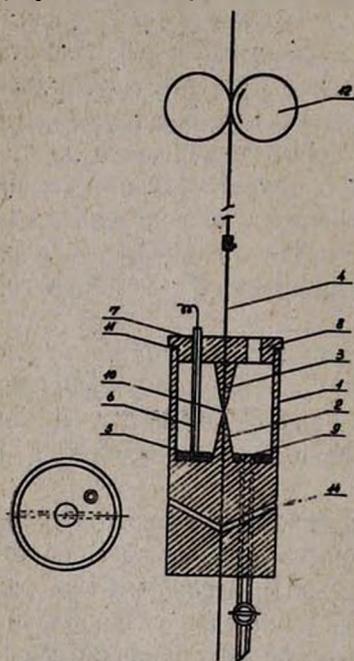
В настоящей работе для осциллополярографических целей разработан новый вид твердого электрода — непрерывнодвигающийся серебряный амальгмированный электрод с обновляющейся поверхностью постоянной величины. Такой электрод лишен недостатков капельного ртутного электрода.

Схема электролитической ячейки с электродом изображена на рисунке 1. Ячейка представляет собой стакан (1) с толстостенным дном, изготовленный из фторопласта. На дне и на крышке с внутренней стороны имеются два конических отростка (2, 3), расположенных концентрично в середине стакана. По

Рис. 1. Схема электрода с ячейкой.

центру ячейки через конические отростки просверлено капиллярное продольное отверстие с диаметром 3—5 мм, куда вставляется служащая в качестве электрода амальгмированная серебряная проволока (4) такого же диаметра.

Вспомогательным электродом является слой ртути (5) на дне ячейки. Для контакта применяется платиновая проволока, впаянная в стеклянную трубку (6), которая погружается в ртуть через специальное отверстие (7), имеющееся на крышке ячейки. Второе отверстие



(8) на крышке служит для солевого мостика в случае необходимости измерения потенциала против некоторого электрода сравнения.

Дно ячейки снабжено сливной трубкой с краном, торец (9) которой выступает над дном ячейки на 2—3 мм. Это позволяет сливать из ячейки растворы электролита, сохраняя неизменным слой ртути на дне.

Рабочей поверхностью электрода служит соприкасающийся с раствором электролита участок (10) амальгамированной серебряной проволоки. Длина этого участка ограничивается расстоянием между двумя коническими отростками, которое устанавливается помещением шайбы определенной толщины между крышкой и ячейкой.

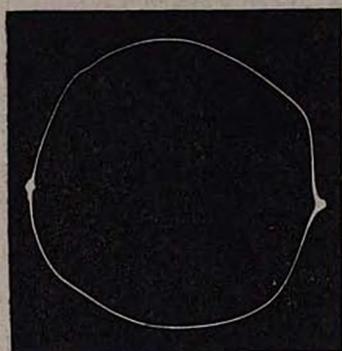
Для обновления поверхности электрода серебряная амальгамированная проволока движется с некоторой скоростью по капиллярной трубке снизу вверх.

Таким образом, при постоянной величине поверхности электрода в раствор из отверстия данного конического отростка (2) все время поступает свежая, не поляризованная поверхность амальгамированной серебряной проволоки.

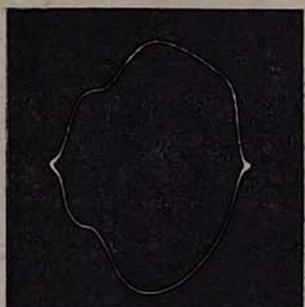
Движение электрода в капилляре осуществляется следующим образом. Амальгамированная серебряная проволока своим верхним концом крепится к вспомогательной медной проволоке при помощи контактного винта (13). Медной проволоке сообщается движение специальным устройством (12)—двумя фрикционными металлическими валиками, покрытыми твердой резиной (рис. 1). В случае электрода с диаметром 0,5 и длиной 1 мм скорость его движения равнялась 20 мм/мин. Непрерывно движущийся электрод с таким режимом обновления поверхности примерно соответствует капельному ртутному электроду с периодом капания $t = 3,8$ сек и массой $m = 1$ мг/сек⁻¹.

С целью покрытия поверхности электрода свежим слоем амальгамы непосредственно перед поляризацией в отверстие (14) наливается несколько капель ртути, которая собирается у оси ячейки. Предварительно амальгамированная серебряная проволока, двигаясь снизу вверх, все время смачивается ртутью и таким образом покрывается свежим слоем амальгамы.

Описанный прибор очень прост в эксплуатации. Небольшой отрезок серебряной проволоки нужного диаметра после предварительного амальгамирования вставляется в капиллярное отверстие ячейки. На дно ячейки наливается слой ртути, куда погружается контактная платиновая проволока со стеклянным кожухом. Ячейка наполняется исследуемым раствором и через 1—1,5 минуты после включения движущего устройства производятся измерения. На рисунках 2 и 3 приведен ряд осциллополюрограмм, полученных на поляроскопе Р-576 методом переменного тока. Сравнивая их с кривыми, полученными в тех же условиях на капельном ртутном электроде [1], можно легко убедиться, что они совпадают с большой точностью как по форме, так и по потенциалам минимумов. Отличие заключается лишь в том,



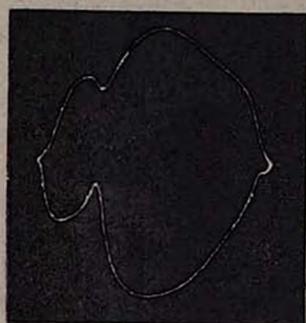
а



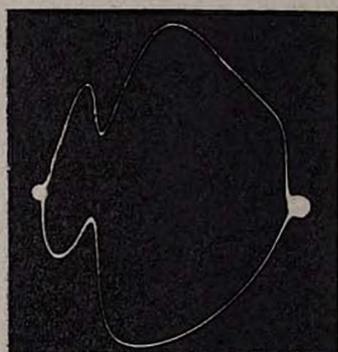
б



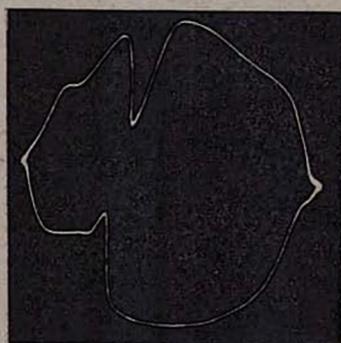
в



г



д



е

Рис. 2. Осциллополярграфические кривые зависимости, полученные на амальгированном серебряном электроде с непрерывно обновляющейся поверхностью в растворах. а. 1 н. КОН, б. 1 н. КСl, в. 1 н. LiCl, г. $2 \cdot 10^{-4}$ н. $Ti^{+} + 1$ н. КОН, д. $2 \cdot 10^{-4}$ н. $Ti^{+} + 1$ н. LiCl, е. $2 \cdot 10^{-4}$ н. $Cd^{++} + 1$ н. LiCl.

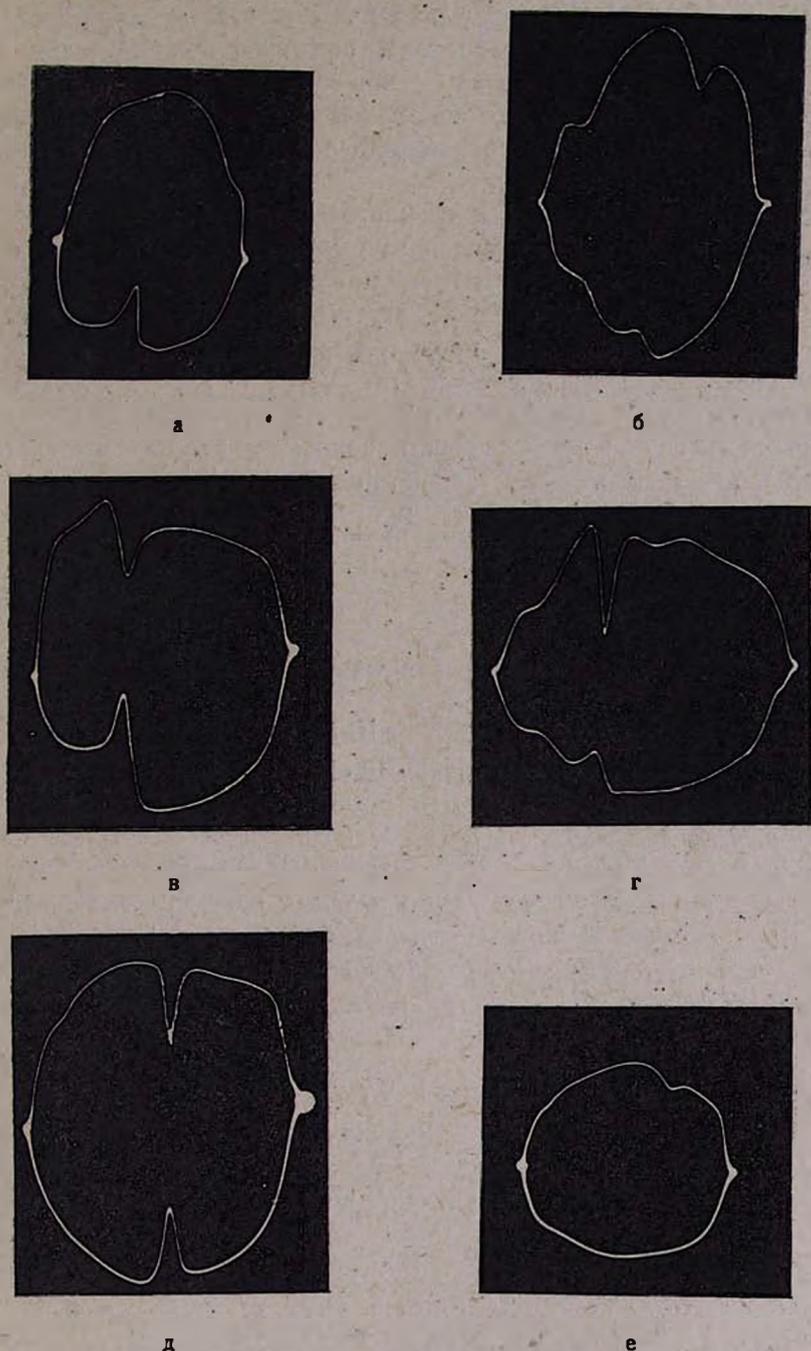


Рис. 3. Осциллополярграфические кривые зависимости, полученные на амальгмированном серебряном электроде с непрерывно обновляющейся поверхностью в растворах. а. $2 \cdot 10^{-4}$ н. Zn^{++} + 1 н. КОН, б. $2 \cdot 10^{-4}$ н. Zn^{++} + 1 н. КСI, в. $2 \cdot 10^{-4}$ н. Pb^{++} + 1 н. КОН. г. $2 \cdot 10^{-4}$ м. бензил + 1 н. КОН, д. $2 \cdot 10^{-4}$ м. дибензил + 1 н. КОН, е. $2 \cdot 10^{-4}$ м. наркотин + 1 н. КОН.

что в случае описанного непрерывно движущегося электрода кривые, полученные на экране осциллоскопа, совершенно неподвижны и не испытывают каких-либо изменений во времени. Это обстоятельство очень важно как для точного измерения потенциалов минимумов непосредственно на экране, так и для фотографирования кривых с экрана осциллографа.

К числу преимуществ описанного электрода следует отнести также и то, что количество используемой в работе ртути ничтожно мало. При необходимости электрод может быть использован и при полном отсутствии металлической ртути. В этом случае достаточно амальгамировать серебряную проволоку электрохимическим путем в водных растворах азотнокислой ртути.

Автор выражает благодарность инженеру Л. Молнару, любезно предоставившему возможность провести некоторые работы по испытанию электрода в руководимой им лаборатории Химического института САН г. Братиславы.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 II 1963

Է. Յ. Հայկազյան

ԱՆՆԵՂԱՏ ԻՈՐԱՑՎՈՂ, ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՄԵԾՈՒՅՅԱՆ ՄԱԿԵՐԵՍ ՈՒՆԵՑՈՂ ՊՒՆԴ ԷԼԵԿՏՐՈԴ ՕՍՑԻԼԼՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԴՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱՅՈՒՄ

Առաջարկված է անընդհատ նորացվող, հաստատուն մեծության մակերես ունեցող արծաթե ամալգամված էլեկտրոդ օսցիլոգրաֆիական պոլարոգրաֆիայում կիրառելու համար ծուլց է տրված, որ առաջարկված նոր էլեկտրոդը հաջողությամբ կարող է փոխարինել ներկայումս լայն շահով կիրառվող, սակայն օսցիլոգրաֆիական պոլարոգրաֆիայի համար շատ դեպքերում անհարմար սնդիկե կաթիլային և շիթային էլեկտրոդներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Heyrovsky, R. Kalvoda, *Oszillografische Polarografie mit Wechselstrom*. Berlin, 1960.
2. W. Kemula, Z. Kublik, *Anal. Chim. Acta* **18**, 104 (1958); *Rocz. Chem.* **30**, 1005 (1956); K. Micka, *Chem. Listy* **55**, 475 (1961); *Chem. zvesti Slovensk. A. V.* **18**, 242 (1962).
3. D. Papousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **20**, 253 (1955).
4. J. Zolotowski, *Rocz. Chem.* **14**, 640 (1934).
5. J. Gillis, J. Swenden, *Rec. Trav. Chim.* **54**, 219 (1935).
6. Т. А. Крюкова, С. Н. Сунякова, Т. В. Арефьева, *Полярографический анализ*. Госхимиздат, Москва, 1959, 142.