

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ПРОГРАММИРОВАННЫМ ТОКОМ НА РТУТНОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории физико-химических
методов анализа)

Метод вольтамперометрии с заданным током находит применение в решении ряда физико-химических и аналитических вопросов. До последнего времени в литературе освещались лишь вопросы метода в условиях полубесконечной диффузии [1—12]. Только несколько работ посвящено рассмотрению вольтамперометрии в условиях ограниченной диффузии [13—16].

В данной работе мы рассмотрим некоторые теоретические вопросы метода ААВ с программированным током. Здесь доставка электроактивного компонента к реакционной поверхности протекает в условиях ограниченной диффузии. В работе [18] в условиях ограниченной диффузии для случая одной электродной реакции, не осложненной кинетическими эффектами для произвольной формы тока, получены следующие соотношения для распределения концентраций окисленной (C_0) и восстановленной (C_R) форм элемента на поверхности электрода:

$$C_R(y_0, t) - C_R^0 = -\frac{1}{y_0} \int_0^t q(\tau_s) \left\{ (2\gamma + 2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\mu_n^2 D_R}{y_0^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (t - \tau_s) \right] \right\} d\tau_s \equiv I_1; \quad (1)$$

$$C_0(y_0, t) - C_0^0 = \frac{1}{\pi^{1/2} D_0} \int_0^t q(\tau_s) \left\{ \frac{1}{\sqrt{t - \tau_s}} - \frac{a\pi^{1/2} D_0^{1/2}}{y_0} + \frac{2a^2 \sqrt{t - \tau_s} - D_0}{y_0^2} - \right. \\ \left. - \frac{a^3 (t - \tau_s) D_0^{3/2}}{\pi^{1/2} y_0^3} + \dots \right\} d\tau_s \equiv Y_2, \quad (2)$$

где C_0^0 и C_R^0 — начальные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм элемента; D_0 и D_R — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм элемента; $y_0 = r_0$ — радиус для сферического электрода; $y_0 = l$ — толщина ртутной пленки для пленочного электрода; $a = \gamma + \frac{1}{2}$; $\gamma = -1/2$ — для пленочного электрода;

$\gamma = 1/2$ — для сферического электрода; $q(t) = \frac{i(t)}{zF}$ — плотность потока на поверхности электрода; $\mu_n = \text{tg} \mu_n$ — для сферического электрода; $\mu_n = n\pi$ — для ртутного пленочного электрода; τ_s — вспомогательная переменная.

Рассмотрим ААВ при изменении тока на электроде по закону $i_0(t) = \beta t^m$, где β — коэффициент пропорциональности; t — время, сек; i_0 — плотность тока, a/cm^2 ; $m \geq 0$. В этом случае

$$I_1 = - \frac{\beta}{zFy_0} \left[2(\gamma_R + 2) \frac{t^{m+1}}{m+1} + \frac{2t^m}{\gamma_R} \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^2 + 2\psi(t) \right], \quad (3)$$

где

$$\gamma_R = \frac{D_R}{y_0^2}; \quad \psi(t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\kappa=1}^m b(-1)^\kappa \frac{m(m-1)\dots(m-\kappa+1)}{(\gamma_R \mu_n^2)^{\kappa+1}} t^{m-\kappa}.$$

Из общего выражения (3) можно получить ряд частных уравнений при различных значениях показателя m .

а) $m = 0$. Для пленочного электрода выражение для поверхностной концентрации восстановленной формы элемента будет иметь вид:

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{\beta t}{zFl} - \frac{\beta l}{3zFD_R}. \quad (4)$$

Уравнение (4) было ранее получено в работах [13, 17]. Там же было получено и уравнение для переходного времени. Для сферического электрода аналогичное выражение запишется следующим образом:

$$C_R(r_0, t) = C_R^0 - \frac{3\beta t}{zFr_0} - \frac{\beta r_0}{5zFD_R}. \quad (5)$$

Уравнение (5) другим путем было получено и проанализировано в работе [15]. Там же получено и выражение для переходного времени.

б) $m = 1$ — ток меняется по линейному закону. В этом случае для пленочного электрода из уравнения (3) с учетом уравнения (1) получается:

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{\beta}{zFl} \left[\frac{t^2}{2} + 2 \frac{l^2 t}{D_R} \cdot \frac{\xi(2)}{\pi^2} - \frac{2l^4}{D_R^4} \frac{\xi(4)}{\pi^2} \right], \quad (6)$$

где $\xi(\rho)$ — дзета-функция Римана [19, стр. 368]. Так как $\xi(2) = \frac{\pi^2}{6}$;

$\alpha \xi(4) = \frac{\pi^4}{90}$, то

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{\beta}{zFl} \left[\frac{t^2}{2} + \frac{l^2 t}{3D_R} - 0,22 \frac{l^4}{D_R^4} \right]. \quad (7)$$

Выражение для переходного времени получится при условии $C_R(l, \tau) = 0$

$$C_R^0 = \frac{\beta}{zFl} \left[\frac{\tau^2}{2} + \frac{l^2 \tau}{3D_R} - 0,22 \frac{l^4}{D_R^4} \right]. \quad (8)$$

При $\frac{l^2}{D_R} \leq 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $\tau \geq 6,7 \text{ сек}$ выражение (8) с ошибкой менее 1% можно привести к виду:

$$\tau^2 = \frac{2zFIC_R^0}{\beta} \quad (9)$$

Аналогичным путем для сферического электрода можно получить следующее соотношение для переходного времени:

$$C_R^0 = \frac{\beta}{zFr_0} \left(1,5\tau^2 + 0,2 \frac{r_0^2 \tau}{D_R} - 0,06 \frac{r_0^4}{D_R^2} \right). \quad (10)$$

Для сферического электрода $\frac{r_0^2}{D_R} \gg 1$, поэтому простой зависимости типа (9) здесь нельзя получить.

в) $m = n$, где $n > 2$.

В этих случаях относительно τ получаются выражения $n + 1$ степени, которые можно решить лишь графически, поэтому мы их здесь не приводим.

Электроокисление сложных амальгам при наложении на электрод постоянного тока рассмотрено в работах [14, 16]. В работе [17] рассмотрено электроокисление сложных амальгам из пленочного электрода при наложении на электрод тока, меняющегося по закону e^{mt} . Здесь рассмотрим электроокисление сложной амальгамы при линейно-меняющемся токе электрода.

Следуя методике рассмотрения вопроса электроокисления сложных амальгам, предложенной Мюрреем и Рейли [6], для пленочного электрода при $\frac{l^2}{D_R} \leq 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $\tau \geq 6,7 \text{ сек}$ можно записать следующее соотношение:

$$\left(\sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 = \frac{2Fl}{\beta} \sum_{m=1}^m z_m C_{R,m}^0. \quad (11)$$

Выражение для переходного времени при электроокислении из сложной амальгамы m -го компонента будет иметь вид

$$\left(\sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 - \left(\sum_{m=1}^{m-1} \tau_m \right)^2 = \frac{2Fl}{\beta} z_m C_{R,m}^0. \quad (12)$$

Для элемента, окисляющегося вторым, из формулы (12) можно получить следующее соотношение:

$$(\tau_1 + \tau_2)^2 - \tau_1^2 = \frac{zFl}{\beta} z_2 C_{R,2}^0, \quad (13)$$

где τ_1 и τ_2 — переходное время окисления первого и второго металлов, сек; $C_{R,2}^0$ — концентрация второго металла в амальгаме, z -атом/мл.

При электроокислении сложной амальгамы из сферического электрода выражение для переходного времени запишется следующим образом:

$$1,5 \left(\sum_{m=1}^m \tau_m \right)^2 + 0,2 \frac{r_0^2}{D_R} \sum_{m=1}^m \tau_m = \frac{Fr_0}{\beta} \sum_{m=1}^m z_m C_{R,m}^0 - \frac{0,06r_0^4}{D_R}. \quad (14)$$

Здесь принято $D_{R,m} = D_R$. Из уравнений (12—14) видно, что в ААВ с линейно-меняющимся током переходное время процесса окисления электроположительного металла из сложной амальгамы зависит от концентрации через τ_1 более электроотрицательного металла.

При линейно-меняющемся токе электрода уравнение (2) для распределения концентрации окисленной формы элемента у поверхности электрода приводится к виду:

$$I_2 \equiv \frac{\beta l^{3/2}}{zFD_0^{1/2}} \left\{ \frac{4}{3\pi^{1/2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{D_0 t}{r_0^2} \right)^{1/2} + \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_0 t}{r_0^2} \right) - \frac{1}{24} \left(\frac{D_0 t}{r_0^2} \right)^{3/2} + \right.$$

$$+ \frac{16}{105\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_0 t}{r_0^2} \right)^2 - \dots \} \quad (15)$$

Подставляя в уравнение Нернста вместо $C_R(r_0, t)$ и $C_0(r_0, t)$ их значения из уравнений (1—2) с учетом (10, 15) и выражая C_R^0 из уравнения (11), получится следующая зависимость потенциала электрода от времени для обратимых процессов при линейно-меняющемся токе сферического электрода:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\beta}{zFr_0} \frac{[1,5(\tau^2 - t^2) + 0,2\gamma_R(\tau - t)]}{(C_0^0 + I_2')}, \quad (16)$$

где $\varphi_{1/2}$ — потенциал полувольты обратимой полярографической волны.

Найдя из хронопотенциограммы время достижения потенциала полувольты, можно рассчитать и концентрацию ионов в растворе, аналогично тому, как это сделано в работах [14, 16]:

$$C_0^0 = \frac{\beta}{zFr_0} \left[1,5(\tau^2 - t_1^2) + 0,2\gamma_R(\tau - t_1) \right] - \frac{\beta t_1^{3/2}}{zFD_0^{1/2}} \times \left[\frac{4}{3\pi^{1/2}} - 0,5 \left(\frac{D_0 t_1}{r_0^2} \right)^{1/2} + \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_0 t_1}{r_0^2} \right) - \frac{1}{24} \left(\frac{D_0 t_1}{r_0^2} \right)^{3/2} + \dots \right], \quad (17)$$

где t_1 — время достижения потенциала полувольты.

Для полностью необратимых процессов зависимость потенциала электрода от времени будет иметь вид:

$$\varphi = \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{r_0}{\kappa_s} + \ln \frac{t}{1,5(\tau^2 - t^2) + 0,2\gamma_R(\tau - t)}. \quad (18)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sende. Rev. Polarog. (Japan), 4, 89 (1956).
2. W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 32, 1509 (1960).
3. H. Hurwitz, L. Gierst, J. Electroanal. Chem., 2, 128 (1961).
4. R. C. Bowers, G. Ward, C. M. Wilson, D. D. De-Ford, J. Phys. Chem., 65, 672 (1961).
5. R. W. Murray, S. E.—S. W. Regional Am. Chem. Soc. Meeting, New Orleans, Дец., (1961).
6. R. W. Murray, C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 3, 64 (1962).
7. T. Kambara, J. Tachi, J. Phys. Chem., 61, 1405 (1957).
8. I. Takemori, T. Kambara, M. Senda, I. Tecchi, J. Phys. Chem., 61, 968 (1957).
9. H. Hurwitz, J. Electroanal. Chem., 2, 142 (1961).
10. H. Hurwitz. Там же, 2, 328 (1961).
11. R. W. Murray, C. N. Reilley. Там же, 3, 182 (1962).
12. H. Hurwitz. Там же, 7, 368 (1964).
13. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Изв. высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
14. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Завод. лабор. (в печати).
15. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Изв. высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
16. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Ж. аналит. химии (в печати).
17. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Ж. общей химии (в печати).
18. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
19. Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций с формулами и кривыми, Огиз, Гостехиздат, М.—Л., 47, 1948.