

**АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ
ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА СФЕРИЧЕСКОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе будут получены уравнения для переходного времени и $\varphi-t$ -кривых для ААВ на сферическом электроде и предложен ряд применений метода.

Краевая задача.

$$C_B(r,0) = C_B^0 \quad \text{при } 0 \leq r \leq r_0, \quad (1)$$

$$C_0(r,0) = C_0^0 \quad \text{при } r_0 \leq r < \infty, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B(r,t)}{\partial r} = -\frac{q_0}{D_B} \quad \text{при } r = r_0, \quad (3)$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} \right]_{r=r_0} = D_B \left[\frac{\partial C_B(r,t)}{\partial r} \right]_{r=r_0}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_B(r,t)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} = 0, \quad (5) \quad C_0(r,t) \Big|_{r \rightarrow \infty} = C_0^0, \quad (6)$$

где $q_0 = \frac{i_0}{zFS}$; S — поверхность электрода, $см^2$. Поставленная краевая задача решается операционным методом. Для концентраций на поверхности сферического электрода получаются следующие соотношения:

$$C_0(r_0, t) = C_0^0 + \lambda_0 (1 - \exp \vartheta_0 \operatorname{erfc} \vartheta_0^{1/2})^*, \quad (7)$$

$$C_B(r_0, t) = C_B^0 + \lambda_B \left[3\vartheta_B + 0,2 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_B) \right], \quad (8)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \frac{q_0 r_0}{D_0}, \quad \lambda_B = \frac{q_B r_0}{D_B}, \quad \vartheta_0 = \frac{D_0 t}{r_0^2}, \quad \vartheta_B = \frac{D_B t}{r_0^2},$$

μ_n — корни характеристического уравнения:

$$tg \mu = \mu.$$

Выражение для переходного времени в общем случае нужно находить из уравнения:

$$C_B^0 = \lambda_B \left[3\vartheta_B' + 0,2 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_B') \right]. \quad (9')$$

* Это уравнение ранее также было получено в [5].

Уравнение (9¹) является трансцендентным относительно ϑ_B . При $\vartheta_B \geq 0,14$ (при $r_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ см и $D_B = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек $\tau \geq 35$ сек.) в выражении (9¹) с ошибкой менее 1% суммой можно пренебречь, отсюда получаем

$$\tau = \frac{zFC_B^0 r_0}{3i_0} - \frac{r_0^2}{15D_B} \quad (9)$$

Из уравнения (9) вытекает соотношение

$$i_0 \left(\vartheta_B + \frac{1}{15} \right) \frac{zFD_B C_B^0}{3r_0} = \text{const.}$$

По экспериментальным данным (i_0 , C_B^0 , r_0) можно вычислить значение коэффициента диффузии атома металла в ртути из следующих уравнений:

$$D_B = \frac{i_0 r_0^2}{5zFr_0 C_B^0 - 15i_0}, \quad D_B = \frac{r_0^2 (i_0' - i_0'')}{15(z''i_0'' - z'i_0')} \quad (10)$$

При $\vartheta_B \geq 0,14$ ($\tau \geq 35$ сек.) зависимость потенциала электрода от времени для обратимых электродных процессов выражается уравнением (при $D_0 = D_B = D$, $\vartheta_0 = \vartheta_B = \vartheta$, $\lambda_0 = \lambda_B = \lambda$).

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{3\lambda(\vartheta' - \vartheta) + \lambda \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 t)}{C_B^0 - \lambda(1 - \exp \vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\eta})} \quad (11)$$

Следует отметить, что график в координатах φ , $\lg \frac{C_B(r_0, t)}{C_0(r_0, t)}$ является прямой линией с обратной величиной коэффициента наклона $2,3 \frac{RT}{zF}$.

Зависимость потенциала электрода от времени в случае необратимых процессов при $\vartheta_B \geq 0,14$ и любом ϑ будет иметь вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{3zF} \ln \frac{q_0}{\kappa_s} - \frac{RT}{3zF} \ln \left[3\lambda_B(\vartheta_B' - \vartheta_B) - \lambda_B \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_B) \right] \quad (12)$$

График в координатах φ , $\lg C_B(r_0, t)$ является прямой линией с обратной величиной коэффициента наклона, равной $2,3 \frac{RT}{zF}$, что позволяет определять величину βz .

Величина константы скорости электродного процесса находится по величине потенциала электрода при $t=0$ из уравнения

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{3zF} \ln \frac{q_0}{\kappa_s} - \frac{RT}{3zF} \ln [\Psi(\vartheta_B, \vartheta_B')], \quad (13)$$

$$\text{где } \Psi(\vartheta_B, \vartheta_B') = 3\vartheta_B' - 0,8 + \exp \vartheta_B \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta_B} \quad (14)$$

(при $\vartheta_B' \geq 0,14$ и малом ϑ_B);

$$\Psi(\vartheta_B, \vartheta_B') = 3\vartheta_B' - 0,8 + \exp \vartheta_B \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta_B} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_B') \quad (15)$$

(при любом ϑ_B и малом ϑ_B').

Зависимость потенциала от времени (в неявном виде) для квазиобратимого электродного процесса при $\vartheta_B \geq 0,14$ и любом ϑ имеет вид

$$\frac{i_0}{zFS} = -\kappa_s \left\{ \exp \left[\frac{\beta zF}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right] \left[3\lambda_B (\vartheta'_B - \vartheta_B) + \lambda_B \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-\mu_n^2 \vartheta_B) \right] - \exp \left[-\frac{\gamma zF}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \left[C_0^0 + \lambda_0 (1 - \exp \vartheta_0 \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta_0}) \right] \right\}. \quad (16)$$

Используя уравнение (16) и экспериментальные данные, можно определить кинетические параметры квазиобратимого электродного процесса. Для этого для рассматриваемой системы по экспериментальным данным строится график $\varphi-t$. Из него определяются τ и два значения потенциала электрода φ_1 и φ_2 при t_1 и t_2 . Эти данные подставляют в выражение (16) и получают два уравнения с двумя неизвестными (κ_s и β). Значения коэффициентов диффузии атомов в ртути и ионов в растворе должны быть известны. Полученную систему двух уравнений решают и вычисляют κ_s и β .

В общем случае, если амальгама содержит несколько электроактивных компонентов, для концентраций атомов металлов на поверхности электрода получается следующее выражение:

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}(r_0, t) = \sum_{i=1}^m \left\{ z_i C_{B,i}^0 - \lambda_i \left[3\vartheta_i + 0,2 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta_i) \right] \right\}. \quad (17)$$

При $\vartheta_i \geq 0,14$ в уравнении (17) с ошибкой менее 1% последней суммой можно пренебречь:

$$\sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}(r_0, t) = \sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}^0 - \lambda_i (3\vartheta_i + 0,2).$$

При $\vartheta_i \geq 0,14$ выражение для τ имеет вид

$$\sum_{i=1}^m \left(\tau_i + \frac{r_0^2}{15D_{B,i}} \right) = \frac{r_0 F}{3i_0} \sum_{i=1}^m z_i C_{B,i}^0. \quad (19)$$

Так как

$$\sum_{i=1}^m \frac{r_0^2}{15D_{B,i}} - \sum_{i=1}^{m-1} \frac{r_0}{15D_{B,i}} = \frac{r_0^2}{15D_{B,i}},$$

то переходное время для i -го компонента выражается уравнением

$$\sum_{i=1}^m \tau_i - \sum_{i=1}^{m-1} \tau_i = \frac{z_i r_0 F C_{B,i}^0}{3i_0} - \frac{r_0^2}{15D_{B,i}}. \quad (20)$$

Для элемента, растворяющегося вторым, из уравнения (20) можно получить следующее выражение для переходного времени:

$$(\tau_1 - \tau_2) - \tau_1 = \frac{z_2 r_0 F C_{B,2}^0}{3i_0} - \frac{r_0^2}{15D_{B,2}}. \quad (21)$$

Аналогичным путем получают выражения для переходного времени и для последующих элементов.

Из уравнения (21) видно, что при $\vartheta' \geq 0,14$ и отсутствии осложняющих факторов τ_2 не зависит от концентрации элемента, который окисляется при более отрицательных потенциалах.

Экспериментальная часть

Нами были проведены исследования по оценке воспроизводимости определения переходного времени и проверке зависимости τ , $\frac{1}{i_0}$.

Схема установки для регистрации кривых анодного электрообразования амальгам в принципе не отличается от схем, используемых для регистрации катодных $\varphi-t$ -кривых [1, стр. 435]. В качестве источника постоянного напряжения применялся стабилизатор типа «Норма» (Австрия). Отбираемое от стабилизатора напряжение превосходило напряжение на электродах на 2 порядка и более. Одновременно и сопротивление цепи было выше сопротивления ячейки примерно на 2 порядка. В этих условиях ток можно полагать постоянным с ошибкой 1%.

В качестве регистрирующего прибора применялся полярограф типа ОН-101 (Венгрия) с увеличением до $1,2 \cdot 10^7$ ом входным сопротивлением. В работе использовался электролизер, описанный в [2]. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные коллоидные электроды. В работе использовались реактивы марки х.ч. Раствор во время электронакопления перемешивался газообразным азотом в течение 15 мин. Время успокоения раствора составляло 30 сек. Потенциал накопления — 1,0 вольта, концентрация в растворе $C_{Cd^{2+}} = 2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л, объем раствора 5,5 мл. Фоновым раствором служил 2 М раствор сульфата аммония. В результате большой концентрации амальгамы ошибки, вносимые окислением амальгамы кислородом и реакцией цементации [3], были малы. В табл. 1 приведены результаты изучения воспроизводимости при токе электроокисления, равном $1,07 \cdot 10^{-5}$ а.

Таблица 1

Воспроизводимость результатов измерения переходного времени

Количество замеров	τ , сек среднее	S_x	$t_{0,95}$	$\pm E$	$\pm E\%$
12	108	1,75	2,2	3,86	3,5

Здесь S_x — ср. кв. ошибка, $t_{0,95}$ — коэффициент Стьюдента [4].

Проверка воспроизводимости результатов измерения переходного времени производилась на одной ртутной капле.

Как следует из уравнения (9), график в координатах должен представлять собой прямую линию с тангенсом угла наклона, численно равным $\frac{zFC_B^0 r_0}{3}$ кул. Для проверки этого вывода проводилось 4 серии опытов при условиях, описанных выше. При каждом значении тока проводилось не менее трех опытов. Усредненные данные приведены на рис. 1. Параметры прямых на рис. 1 находились по методу наименьших квадратов [4, стр. 285]. Параметры прямых приведены в табл. 2, здесь же приведены ошибки определения величин.

На рис. 1 видно, что экспериментальные данные с удовлетворительной точностью описываются прямой линией. Более точно гипотеза линейности проверялась по значению F -критерия [4, стр. 260], используя дисперсию S_0^2 , характеризующую рассеяние значений τ относительно прямой (табл. 2) со значениями S^2 (воспроизводится в табл. 2). Сравнивая значения F (табл. 2) со значениями F для выбранного уровня значимости 0,05 и с учетом числа степеней свободы [4, стр. 374],

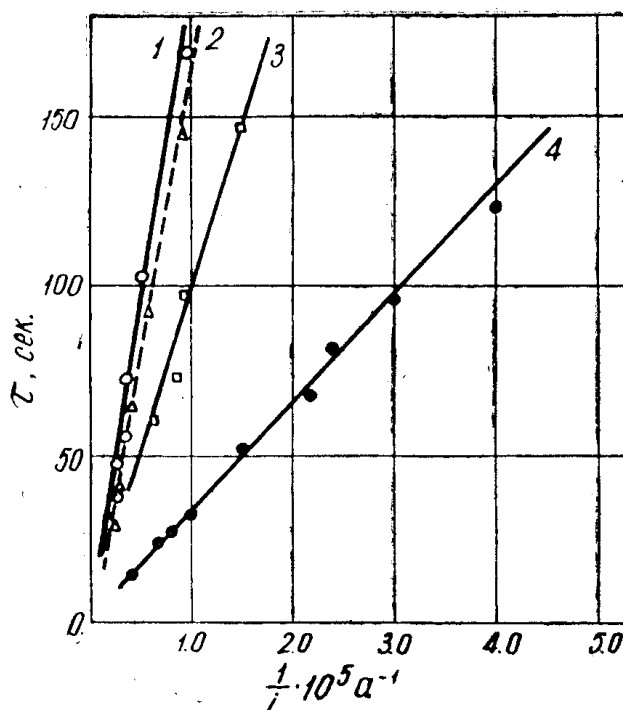


Рис. 1. Зависимость переходного времени τ , сек. от обратной величины тока $\frac{10^5}{i} \text{ a}^{-1}$.

- 1 — $q=1,8 \cdot 10^{-3}$;
- 2 — $q=1,7 \cdot 10^{-3}$;
- 3 — $q=1 \cdot 10^{-3}$;
- 4 — $q=0,3 \cdot 10^{-3}$.

убеждаемся, что они различаются незначимо. Таким образом, теоретический вывод о линейности графика $\tau, \frac{1}{i_0}$ может быть принят.

В табл. 2 приведены значения $\frac{zFSC_R^0 r_0}{3} = zFV_R C_R^0$. Из табл. 2 видно, что ошибка в определении этой величины не превышает $\pm 7\%$.

Таблица 2

Значения параметров прямых на рис. 1

№ серий опытов	$q: zFC_R^0 V_R,$ кул. $\cdot 10^3$	$\frac{1}{15} \frac{r_0^2}{D_R}, \text{ сек}$	S_0^2	$F = \frac{S_0^2}{S_{\text{воспр.}}^2}$	V_R
1	$1,8 \pm 0,11$	$7,8 \pm 4,6$	6,2	2,02	0,22
2	$1,7 \pm 0,12$	$3,2 \pm 1,9$	5,1	1,62	0,18
3	$1,0 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,8$	3,0	0,99	0,17
4	$0,34 \pm 0,02$	$4,5 \pm 1,3$	3,2	1,07	0,17

Выводы

1. Теоретическим путем получены уравнения $\phi-t$ кривых в анодной амальгамной вольтамперометрии при заданном токе со сферическим электродом для обратимых, необратимых и квазиобратимых процессов.

2. Показана возможность применения рассматриваемого метода для аналитических целей и изучения кинетики электродных процессов.

3. Получено уравнение для переходного времени в рассматриваемом методе при окислении сложной амальгамы.

4. При $\phi' \geq 0,14$ переходное время для процессов окисления электроположительного элемента не зависит от концентрации более электроотрицательного элемента; эта закономерность очень удобна для аналитического применения метода.

5. Изучена воспроизводимость измерения величины переходного времени в методе ААВ с ПТ на примере кадмия, концентрация которого в растворе была $2,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Воспроизводимость результатов $\pm 3,5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. Издательство, М., 1957.
 2. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. «Химические методы анализа», вып. 5—6. Изд. ИРЕА, М., 1963.
 3. H. A. Wincent, E. N. Wise, I. Electroanal. Chem., 11, 54 (1966).
 4. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, М., 1960.
 5. H. Hurwitz, I. Electroanal. Chem., 7, 368, 1964
-