

## АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА РТУТНОМ СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ. РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТОДА

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В предыдущих работах показано, что анодная амальгамная вольтамперометрия (ААВ) при постоянном токе может быть использована для анализа сложных амальгам, если равновесные потенциалы амальгам достаточно далеко отстоят друг от друга. Естественно, если равновесные потенциалы амальгам лежат близко друг к другу, то будет наблюдаться наложение хронопотенциограмм, и отдельное определение элементов будет невозможным. В связи с этим в данной работе будет обсужден вопрос о разрешающей способности ААВ с постоянным током.

Из рис. 1 видно, что отдельную хронопотенциограмму более электроположительного элемента можно получить, если потенциал начала окисления амальгамы (равновесный потенциал) этого элемента, по крайней мере, не меньше потенциала, при котором достигается переходное время ( $\tau$ ) более электроотрицательного элемента. Мы предлагаем под разрешающей способностью метода ААВ с постоянным током понимать разность между потенциалом ( $\Delta\phi$ ) электрода при достижении переходного времени и равновесным потенциалом амальгамы данного элемента. Чем меньше ( $\Delta\phi$ ), тем больше будет разрешающая способность метода и тем больше элементов можно будет определить из одной хронопотенциограммы (вольтамперограммы).

Выражение для вычисления  $\Delta\phi$  теоретическим путем можно получить из уравнения хронопотенциограммы.

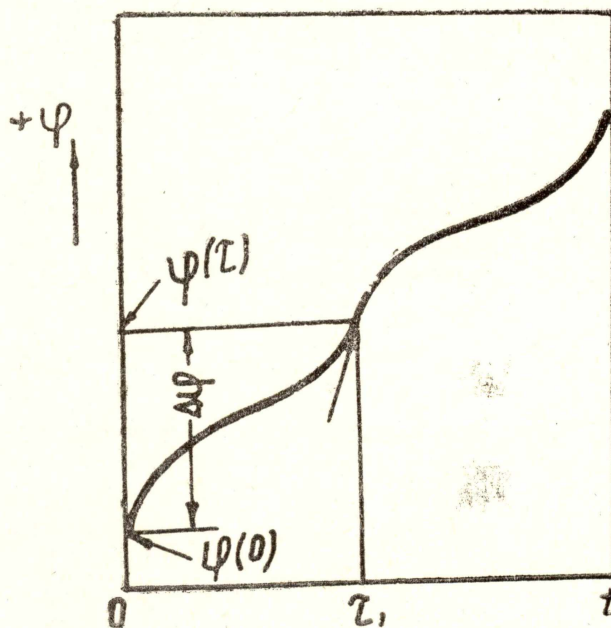


Рис. 1. Схематический график хронопотенциограммы.  $\tau_1$  — переходное время окисления 1-го элемента из амальгамы

Из уравнения (12) работы [1] можно получить следующие выражения для  $\Delta\varphi$  при  $\vartheta^1 \geq 0,14$ :

$$\Delta\varphi = \varphi(\tau) - \varphi(0) = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg \frac{3\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta^1)}, \quad (1)$$

где  $\varphi(0)$  и  $\varphi(\tau)$  — потенциалы электродов при  $t=0$  и при достижении  $\tau$ ;

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} = 0,2.$$

Из формулы (1) видно, что разрешающая способность ААВ при постоянном токе для обратимых процессов является функцией следующих величин:

$$\Delta\varphi = f(T, z, \beta, \vartheta^1). \quad (2)$$

Путем простых преобразований уравнения (11) работы [1] можно получить следующие выражения для  $\Delta\varphi$  для обратимых процессов при  $\vartheta \geq 0,14$ :

$$\Delta\varphi = \varphi(\tau) - \varphi(0) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left( 3\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \right) [C_0^0 + \lambda (+\lambda(1 - \exp \vartheta^1 \operatorname{erf} c\sqrt{\vartheta^1})]}{C_0^0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \vartheta^1)}. \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что разрешающая способность ААВ при постоянном токе для обратимых процессов является функцией следующих величин:

$$\Delta\varphi = f(T, z, \vartheta^1, C_0^0, \lambda). \quad (4)$$

Нами при  $20^\circ \text{C}$  при различных значениях  $\vartheta^1$  были вычислены величины  $\Delta\varphi$  для необратимых и обратимых процессов. При расчетах для обратимых процессов нужно иметь в виду, что  $\lambda$  и  $\vartheta^1$  связаны с величиной  $i$  следующими соотношениями [1]:

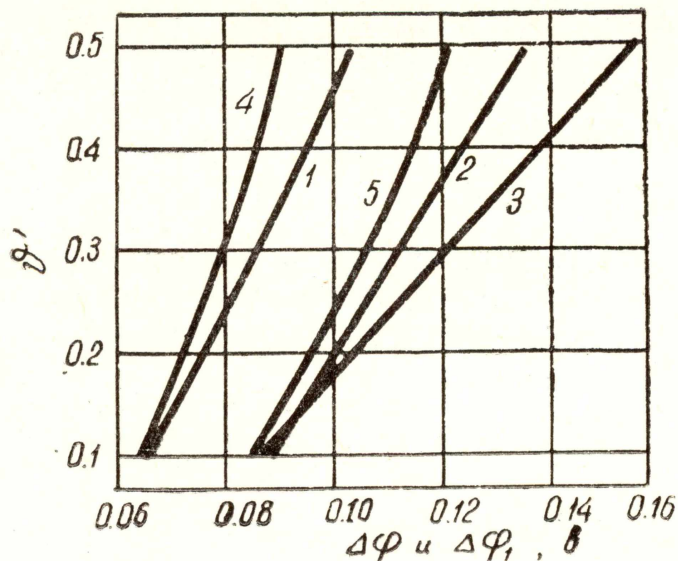
$$\lambda = \frac{i_0}{4\pi z F \Gamma_0 D_B}; \quad i_0 \vartheta^1 + \frac{1}{15} = \text{const}. \quad (5)$$

Поэтому при заданном  $\vartheta^1$  значение  $\lambda$  нельзя задавать произвольно; оно вычисляется с учетом выражения (5).

Результаты вычислений приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что как для необратимых, так и для обратимых процессов с увеличением  $\vartheta^1$  разрешающая способность метода ААВ при постоянном токе на ртутном сферическом электроде уменьшается ( $\Delta\varphi$  увеличивается). Для обратимых процессов разрешающая способность метода уменьшается и с уменьшением концентрации окисленной формы элемента в растворе.

Представляет интерес оценить в ААВ с постоянным током величину  $\Delta\varphi_1 = \varphi(0,99\tau) - \varphi(0,01\tau)$ . Путем простых преобразований уравнения (12) работы [1] для необратимых процессов получаем

Рис. 2. Зависимость  $\Delta\varphi$  от  $\vartheta'$ :  
 1) для обратимых процессов — кривая 1 при  $C_0^0=1 \cdot 10^{-9}$  м/см<sup>3</sup>  
 кривая 2 при  $C_0^0=1 \cdot 10^{-11}$  м/см<sup>3</sup>; 2) для необратимых процессов: кривая 3. Зависимость  $\Delta\varphi$  от  $\vartheta'$ : 1) для обратимых процессов при  $C_0^0=1 \cdot 10^{-9}$  м/см<sup>3</sup>—кривая 4; 2) для необратимых процессов — кривая 5.



$$\Delta\varphi_1 = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg \frac{2,97\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-0,01\vartheta^1 \mu_n^2)}{0,03\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-0,99\vartheta^1 \mu_n^2)} \quad (6)$$

Из уравнения (11) работы [1] для обратимых процессов можно получить следующее соотношение:

$$\Delta\varphi_1 = \frac{2,3RT}{zF} \lg \left\{ \frac{\left[ 2,97\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-0,01\vartheta^1 \mu_n^2) \right]}{\left[ C_0^0 + \lambda (1 - \exp 0,01\vartheta^1 \operatorname{erfc} \sqrt{0,01\vartheta^1}) \right]} \times \right. \\ \left. \times \frac{\left[ C_0^0 + \lambda (1 + \exp 0,99\vartheta^1 \operatorname{erfc} \sqrt{0,99\vartheta^1}) \right]}{\left[ 0,03\vartheta^1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-0,99\vartheta^1 \mu_n^2) \right]} \right\} \quad (7)$$

По уравнениям (6, 7) нами были вычислены значения  $\Delta\varphi_1$ . Результаты вычислений представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что  $\Delta\varphi_1$  при одном и том же  $\vartheta'$  значительно меньше (в 1,5—2 раза)  $\Delta\varphi$  для необратимых процессов и несколько меньше для обратимых процессов.

Следует отметить, что вне интервала  $\Delta\varphi_1$  хронопотенциограмма идет почти параллельно оси потенциалов электрода, и поэтому практически за разрешающую способность ААВ с постоянным током можно принимать не  $\Delta\varphi$ , а  $\Delta\varphi_1$ .

#### Выводы

Получены выражения для вычисления разрешающей способности ( $\Delta\varphi$  и  $\Delta\varphi_1$ ) в методе ААВ при постоянном токе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Изв. ТПИ (Настоящий сборник).