

**О МИНИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ,
ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ МЕТОДОМ АНОДНОЙ
АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С ПОСТОЯННЫМ
ПОТЕНЦИАЛОМ ЭЛЕКТРОДА**

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В методе ААВ с постоянным потенциалом электрода анодный ток электрорастворения амальгамы лучше регистрировать не в момент наложения на электрод потенциала, а через некоторое время. При использовании достаточно концентрированных электролитов ($1=2M$) двойной электрический слой успевает зарядиться через $3 \cdot 10^{-4}$ сек [1], следовательно, для определения содержания элемента в амальгаме ток нужно регистрировать спустя это время. При таком малом времени [2] на ртутных пленочном и сферическом электродах электрорастворение амальгамы будет происходить в условиях линейной полубесконечной диффузии. В связи с этим для оценки минимально определяемых концентраций методом анодной амальгамной вольтамперометрии с постоянным потенциалом (ААВ \cup с \cup ПП) нужно воспользоваться уравнением $i-t$ -кривой для линейной полубесконечной диффузии [3].

$$i(t) = zFS C_R^0 K_s \exp \left[\frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}), \quad (1)$$

где φ — потенциал электрода, при котором происходит электрорастворение амальгамы.

$$Q = \frac{k_f}{D_o^{1/2}} + \frac{k_b}{D_R^{1/2}}, \quad (2)$$

k_f и k_b — константы скорости процессов электровосстановления и электроокисления при любом потенциале электрода.

Минимальная величина анодного тока (i_m) для измерения ее с заданной точностью (например, 10% отн.) связана с чувствительностью прибора (i_x) следующим соотношением [4]:

$$i_m = h_m i_x, \quad (3)$$

где h_m — величина анодного тока, которая может быть замерена с заданной точностью.

Из уравнений (1) и (3) можно получить выражение для оценки минимальной концентрации ($C_{R,m}^0$) атомов металла в амальгаме методом ААВ \cup с \cup ПП.

$$C_{R,m}^0 = \frac{i_x h_m}{zFS K_s \exp \left[\frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2})}. \quad (4)$$

Учитывая известное соотношение между концентрацией атомов металла в амальгаме и концентрацией ионов в растворе [4], можно получить уравнение для оценки минимальной концентрации в растворе $C_{o,m}^0$, которую можно определить методом ААВ с ПП.

$$C_{o,m}^0 = \frac{v i_x h_m}{z F \gamma V S K_s \exp \left[\frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Q t^{1/2})} \quad (5)$$

Используя известные соотношения между концентрацией ионов примесей в растворе и содержанием примеси (a , вес %) в навеске (g) материала [4], получим выражение для теоретической оценки минимального содержания примеси (a_m , %).

$$a_m, \% = \frac{A v i_x h_m}{10 z F g \gamma S K_s \exp \left[\frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Q t^{1/2})} \quad (6)$$

Оценим минимально определяемые концентрации методом ААВ с ПП на сферическом ртутном электроде при различных чувствительностях регистрирующего прибора и различных значениях перенапряжения при следующих условиях:

$$r_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \quad \alpha = \beta = 0,5; \quad D_R = D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}; \\ z = 2; \quad h_m = 10 \text{ мм}; \quad A = 100; \quad g = 1 \text{ г}; \quad \gamma = 0,63;$$

$V = 1$ мл. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Из нее видно, что элементы, амальгамы которых окисляются обратимо, можно опреде-

Таблица 1

Минимально определяемые концентрации методом ААВ с ПП

$i_x, \text{ а/мм}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$\frac{k_s}{\text{см/сек.}}; \frac{\Delta\varphi}{b}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,04	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	$1 \cdot 10^{-4}$	0,04	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1
$C_{R,m}^0 \frac{\text{г-атом}}{\text{л}}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
$C_{o,m}^0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$a_m, \% \text{ вес}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$

лять в концентрациях до $3 \cdot 10^{-11} \%$ при использовании навески анализируемого образца в 1 г.

Не следует, по-видимому, полагать, что с увеличением чувствительности прибора прямо пропорционально будет и понижаться минимально определяемая концентрация. По всей вероятности, при увеличении чувствительности прибора все при большем времени будет сказываться влияние помех, обусловленных емкостным током. Следовательно, для устранения искажения анодного фарадеевского тока емкостным током первый нужно будет регистрировать при большем времени от момента наложения потенциала на электрод. Последнее будет приводить к уменьшению члена знаменателя

$$\exp \left[\frac{\beta z F}{RT} (\varphi - \varphi^0) \right] \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Q t^{1/2}),$$

что повлечет к отставанию уменьшения минимально определяемой концентрации от увеличения чувствительности регистрирующего прибора.

Выводы

1. Получены теоретические уравнения для оценки минимально-определяемой концентрации методом анодной амальгамной вольтамперометрии с постоянным потенциалом.

2. Сделана численная оценка минимально определяемой концентрации данным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд. МГУ, 1965, стр. 33.
 2. М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
 3. Т. Камбага, I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 1135, 1952.
 4. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, 128, 13, 1964.
 5. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
-