

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ПРОГРАММИРОВАННЫМ ТОКОМ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В настоящей работе будут получены выражения для переходного времени и для зависимости потенциала электролиза от времени в анодной амальгамной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде с программированным током. Кроме того, будут рассмотрены некоторые применения метода в физико-химических исследованиях.

В анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током на ртутном пленочном электроде выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода имеет вид [1]:

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{1}{zFl} (I_1 + 2I_2), \quad (1)$$

$$I_1 = \int_0^t i(\tau') d\tau', \quad (2)$$

$$I_2 = \int_0^t i(\tau') \sum_{j=1}^{\infty} e^{\gamma_j(t-\tau')} d\tau', \quad (3)$$

$$\gamma_j = \nu_n^2 \frac{D_R}{l^2}, \quad (4)$$

где C_R^0 — концентрация атомов металла в амальгаме после накопления электролизом, $г\text{-атом}/\text{см}^3$; l — толщина ртутной пленки, см ; t — время, сек ; D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, $\text{см}^2/\text{сек}$; $\nu_n = n\pi$; τ' — вспомогательная переменная интегрирования.

Пусть ток i будет задан в виде различных функций.

1. $i(t) = bt^m$.

В этом случае имеем

$$I_1 = \int_0^t bt^m d\tau' = \frac{bt^{m+1}}{m+1}, \quad (5)$$

$$I_2 = \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{bt^m}{\gamma_j} + b \sum_{\kappa=1}^m (-1)^\kappa \frac{m(m-1)\dots(m-\kappa-1)}{\gamma_j^{(\kappa+1)}} t^{m-\kappa} \right]. \quad (6)$$

Здесь t — время.

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{1}{zFl} \left[\frac{bt^{m+1}}{m+1} + \frac{1}{3} \frac{bl^2}{D_R} t^m + 2\Phi(t) \right], \quad (7)$$

где

$$\Phi(t) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\kappa=1}^m b (-1)^\kappa \frac{m(m-1)\dots(m-\kappa+1)}{\gamma_j^{(\kappa+1)}} t^{(m-\kappa)}. \quad (8)$$

Рассмотрение общего случая приводит к сложным зависимостям, поэтому рассмотрим некоторые частные случаи.

а) $m=0$ — постоянный ток.

Выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода будет иметь вид:

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{bt}{zFl} - \frac{1}{3} \frac{bl}{zFD_R}. \quad (9)$$

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

$$\tau = \frac{zFlC_R^0}{b} - \frac{1}{3} \frac{l^2}{D_R}. \quad (10)$$

Уравнение (10) полностью совпадает с выражением для постоянного тока, полученного в работе [2]. Уравнения зависимости потенциала электрода от времени для обратимых и необратимых процессов для этого случая получены в работе [4].

б) $m=1$ — случай линейного изменения тока.

Из уравнения (7) получим

$$C_R(l, t) = C_R^0 - \frac{b}{zFl} \left[\frac{t^2}{2} + \frac{1}{3} \frac{l^2}{D_R} t - 0,022 \frac{l^4}{D_R^2} \right]. \quad (11)$$

Для переходного времени имеем

$$\frac{\tau^2}{2} + \frac{l^2}{3D_R} \tau = \frac{zFlC_R^0}{b} + 0,022 \frac{l^4}{D_R^2}. \quad (12)$$

2. Наиболее простые уравнения для переходного времени и зависимости $\varphi-t$ получаются, когда ток задан в виде функции $i(t) = be^{mt}$. В связи с этим этот случай рассмотрим более подробно.

Выражения для интегралов будут иметь вид:

$$I_1 = b \int_0^t e^{m\tau'} d\tau' = b \frac{e^{mt} - 1}{m}, \quad (16)$$

$$I_2 = b \int_0^t e^{m\tau'} \sum_{j=1}^{\infty} e^{-\gamma_j(t-\tau')} d\tau'. \quad (17)$$

При $\theta \geq 1,1$ (если $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то $t \geq 0,11 \text{ сек}$), выражение (14) с ошибкой менее 1% приводится к виду:

$$I_2 = b \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{mt}}{m + \gamma_j}. \quad (18)$$

Делахей рекомендует проводить исследования при переходном времени порядка одной—двух минут. Поэтому отбрасываемый участо-

кривой $\varphi - t$ будет незначителен по сравнению со всей величиной переходного времени.

Подставляя (16) и (18) в (1), получаем выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода:

$$C_R(l, t) = C_R^{\bar{0}} + \frac{b}{mzFl} - \frac{be^{mt}}{mzFl} (1 + 2\lambda), \quad (19)$$

где

$$\lambda = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{\gamma_j}{m}}.$$

Выражение для переходного времени имеет вид:

$$\tau = \frac{2,3 \lg \frac{mzFlC_R^{\bar{0}} + b}{b(1 + 2\lambda)}}{m} \quad (20)$$

Если значение m выбрать менее 0,49, то при $D_R \geq 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $l \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ членом 2λ в уравнении (20) с ошибкой менее 1 % можно пренебречь и выражение для переходного времени приводится к виду:

$$\tau = \frac{2,3}{m} \lg \frac{mzFlC_R^{\bar{0}} + b}{b}. \quad (21)$$

Представляет интерес сопоставить величину переходного времени при одинаковой концентрации амальгамы для хронопотенциометрии с постоянным током τ_2 и с током, заданным в виде функции $i(t) = be^{mt}$, τ_1 . Из уравнений (10, 21) получаем

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,3 \lg \left(\frac{mzFlC_R^{\bar{0}}}{b_1} + 1 \right)}{m \left(\frac{zFlC_R^{\bar{0}}}{b_2} - \frac{l^2}{3D_R} \right)}. \quad (22)$$

Результаты расчетов соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m приведены в таблице.

Из таблицы видно, что при τ около 1 сек. переходное время в обоих видах хронопотенциометрии почти одинаково при различных значениях m . Для $\tau > 1$ сек. при $m > 0$ для аналитических целей следует применять хронопотенциометрию с постоянным током, а при $m < 0$ следует применять хронопотенциометрию с током, заданным в виде функции $i(t) = be^{mt}$.

Обратимые процессы. Подставляя в уравнение Нернста выражения для концентраций окисленной^x) и восстановленной форм элемента, у поверхности электрода получим уравнение зависимости потенциала электрода от времени:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(1 + 2\lambda) (e^{m\tau} - e^{mt})}{\frac{mzFlC_0^{\bar{0}}}{b} + \frac{m^{1/2}l}{D_0^{1/2}} \exp mt \operatorname{erf} (mt)^{1/2}}. \quad (23)$$

Необратимые процессы. Поскольку при выводе уравнения для $C_R(l, t)$ не делалось никаких предположений о кинетике электрод-

^x) Выражение для $C_0(l, t)$ приводится в работе [3].

ных процессов [2], то в данном случае можно воспользоваться уравнением (19). Подставляя выражение для $C_R(l, t)$ в уравнение токопотенциал [2], получим зависимость потенциала электрода от времени:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{ml}{\kappa_s(1+2\lambda)} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{e^{m\tau} - e^{mt}}{e^{mt}}, \quad (24)$$

где κ_s — константа скорости электродного процесса при стандартном потенциале электрода φ^0 ; β — коэффициент переноса.

Таблица

Значения соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m $b_1=b^2$, $D_R = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

$$l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$$

$m = 0,1$		$m = -0,1$		$m = -0,5$	
τ_1 , сек	τ_1/τ_2	τ_1 , сек	τ_1/τ_2	τ_1 , сек	τ_1/τ_2
0,5	1,07	1	1,03	1	1,3
1	1,03	10	1,57	10	5,3
10	0,61	20	2,3	20	10,1
20	0,27	30	3,2	30	15
30	0,17	40	4,0	40	20
40	0,074	60	6,0	60	30
60	0,015	80	8,0	120	60
80	0,0027	120	12,0		

Из уравнения (21) видно, что график в координатах $\varphi - 2,3 \lg \frac{\exp(m\tau) - \exp(mt)}{\exp(mt)}$ представляет прямую линию с танген-

сом угла наклона $\text{tg } \alpha$, равным $\frac{RT}{\beta z F}$. Построив по экспериментальным данным этот график, можно определить величину β .

Представляет интерес остановиться на возможных применениях метода анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током. Выше в этой статье указывалось, что рассматриваемый метод может быть применен для аналитических целей, определения коэффициентов диффузии металлов в ртути и изучения кинетики электродных процессов.

Кроме того ААВ с заданным током может быть применена для определения растворимости труднорастворимых металлов в ртути. Суть определения состоит в следующем. При различных концентрациях элемента (растворимость которого в ртути определяется) в растворе проводится предварительный электролиз в течение одного и того же промежутка времени, и каждый раз снимаются хронопотенциограммы. Пока не достигнется растворимость металла в ртути C_R^0 , с увеличением концентрации элемента в растворе переходное время будет увеличиваться. В связи с тем, что величина переходного времени определяется лишь растворенной частью металла [5], после достижения растворимости с увеличением концентрации элемента в растворе (а следовательно, и в амальгаме) увеличение переходного времени прекратится. По предельному значению переходного времени, например по формуле [10], зная все остальные величины, можно вычислить растворимость металла в ртути.

Рассматриваемый метод может быть применен и для изучения интерметаллических соединений в ртути. Эти исследования в сущности аналогичны подобным исследованиям методами классической амальгамной полярографии [5] и амальгамной полярографии с накоплением [6, 7].

Подробное рассмотрение этих вопросов может быть предметом самостоятельных работ.

Выводы

1. Получены уравнения для переходного времени из зависимости потенциала электрода от времени в ААВ с током, заданным в виде различных функций.

2. Обсуждены возможные применения метода ААВ с программированным током.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. И. Баканов, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
2. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов. Электрохимия (в печати).
3. R. W. Muggau. *Ap. Chem.*, 35, 1784 (1963).
4. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Изв. ТПИ (в печати).
5. М. Т. Козловский. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1956.
6. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. *Ж. неорганической химии*, 8, 2355 (1963).
7. W. Kemula, Z. Galus, Z. Kublik. *Nature*, 182, 1228 (1958).