

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЗАДАНЫМ ТОКОМ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, В. И. БАКАНОВ

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

Вопросы вольтамперометрии с постоянным током (хронопотенциометрии) в условиях полубесконечной диффузии рассматривались в многочисленных работах. Перечень последних приводится в [1, 2]. В работах [3—7] рассматривались вопросы хронопотенциометрии с током, заданным в виде функции $t^{1/2}$, Камбара и Тацци [8] получили общее интегральное уравнение для произвольной формы изменения тока со временем; в работах [9, 10] рассматривались вопросы хронопотенциометрии с линейным изменением тока. Мюррей и Рейли провели теоретический расчет хронопотенциограмм с импульсами тока, изменявшегося со временем по закону $i = \beta t^2$ [11], а в [12] разработана теория циклической хронопотенциометрии. Мюррей [13] получил уравнения зависимости потенциала электрода от времени для хронопотенциометрии с током, заданным в виде функции $ae^{\beta t}$ для случаев восстановления одного и произвольного количества веществ, и сделал экспериментальную проверку некоторых теоретических закономерностей. Захаровым, Бакановым и Пневым рассмотрен ряд вопросов анодной амальгамной вольтамперометрии (ААВ) на ртутном пленочном и сферическом электродах [1, 2, 14, 15]. Сущность этого метода состоит в предварительном накоплении элемента в амальгамном электроде и последующем растворении амальгамы при заданной форме тока на электроде.

В настоящей работе будут получены выражения для переходного времени и для зависимости потенциала электрода от времени в анодной амальгамной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде с программированным током. Кроме того, рассмотрено применение метода в физико-химических исследованиях. Задачи будут рассмотрены при условиях, указанных в работе [1].

В анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током на ртутном пленочном электроде выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода имеет вид [16]:

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

$$I_1 = \int_0^t i(\tau) d\tau; \quad (2) \quad I_2 = \int_0^t i(\tau) \sum_{j=1}^{\infty} e^{\gamma_j(t-\tau)} d\tau; \quad (3)$$

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

где C_R^0 — концентрация атомов металла в амальгаме после накопления электролизом, $г\text{-}атом/см^3$; l — толщина ртутной пленки, $см$; t — время, $сек$; D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, $см^2/сек$; $\mu_n = n\pi$; τ — вспомогательная переменная интегрирования.

Пусть ток $i(t)$ будет задан в виде различных функций.

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

В этом случае имеем:

$$I_1 = \int_0^t bt^m d\tau = \frac{bt^{m+1}}{m+1}; \quad (5)$$

$$I_2 = b \int_0^t \sum_{j=1}^{\infty} t^m e^{-\gamma_j(t-\tau)} d\tau = \\ = \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{bt^m}{\gamma_j} + b \sum_{\kappa=1}^m (-1)^{\kappa} \frac{m(m-1) \cdots (m-\kappa+1)}{\gamma_j^{\kappa+1}} t^{m-\kappa} \right]. \quad (6)$$

Здесь t — время.

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

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

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:

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

Выражение для переходного времени (τ) получаем при условии $C_{R(l,\tau)}=0$:

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

Уравнение (10) полностью совпадает с выражением для постоянного тока, полученного в работе [1]. Уравнения зависимости потенциала электрода от времени для обратимых и необратимых процессов для этого случая получены в работе [1].

$m=1$ — случай линейного изменения тока. Из уравнения (7) получим

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

Для переходного времени имеем

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

2. $i(t) = \sin bt$. В этом случае выражения для интегралов будут иметь следующий вид:

$$I_1 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b} \cos bt; \quad (13) \quad I_2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\gamma_j \sin bt - b \cos bt + b}{\gamma_j^2 + b^2}. \quad (14)$$

Сумма второго интеграла справедлива при $\vartheta \geq 1,1$,

где
$$\vartheta = \frac{D_R t}{l^2}.$$

Подставляя (13) и (14) в (1), получим следующее выражение для распределения концентрации восстановленной формы элемента у поверхности электрода:

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{1}{bzFl} + \frac{1}{zFl} \left(\frac{1}{b} \cos bt - 2I_2 \right). \quad (15)$$

Выражение для переходного времени находится из условия

$$C_R(l, \tau) = 0.$$

3. 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:

$$I_1 = b \int_0^t e^{m\tau_s} d\tau_s = b \frac{e^{mt} - 1}{m}; \quad (13)$$

$$I_2 = b \int_0^t e^{m\tau_s} \sum_{j=1}^{\infty} e^{-\gamma_j(t-\tau_s)} d\tau_s. \quad (14)$$

При $\vartheta \geq 1,1$ (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:

$$I_2 = b \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{mt}}{m + \gamma_j}. \quad (15)$$

Делахей рекомендует проводить исследования при переходном времени порядка одной-двух минут. Поэтому отбрасываемый участок кривой $\varphi - t$ будет незначительным по сравнению со всей величиной переходного времени.

Подставляя (13) и (15) в (1), получаем выражение для концентрации восстановленной формы элемента на поверхности электрода;

$$C_{R(l,t)} = C_R^0 + \frac{b}{mzFl} - \frac{be^{mt}}{zmFl} (1 + 2\lambda), \quad (16)$$

где

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

Выражение для переходного времени τ определится из условия $C_{R(l,\tau)} = 0$

$$\tau = \frac{2,3 \lg \frac{mzFlC_R^0 + b}{b(1 + 2\lambda)}}{m}, \quad (17)$$

Если значение m выбрать менее 0,49, то при $D_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $l \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то членом 2λ в уравнении (17) с ошибкой менее 1% можно пренебречь, и выражение для переходного времени будет иметь вид:

$$\tau = \frac{2,3 \lg \frac{mzFlC_R^0 + b}{b}}{m}. \quad (18)$$

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, 18) получаем:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,31g \frac{mzFlC_R^0 + b_1}{b_1}}{m \left(\frac{zFlC_R^0}{b_2} - \frac{l^2}{3D_R} \right)}. \quad (19)$$

Результаты расчетов соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения соотношений $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ при различных m ($b_1=b_2$) $l=1 \cdot 10^{-3}$ см, $D_R=1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек

$m = 0,1$		$m = -0,1$		$m = -0,5$	
τ_1 , сек	τ_1/τ_2	τ_1	τ_1/τ_2	τ_1	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 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 окисления *) и восстановленной формы элемента у поверхности электрода, получим уравнение зависимости потенциала электрода от времени,

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(1 + 2\lambda)(e^{m\tau} - e^{mt})}{\frac{mzFlC_R^0}{b} + \frac{m^{1/2}e}{D_0^{1/2}} e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}}. \quad (20)$$

Необратимые процессы. Поскольку при выводе уравнения для $C_{R(l,t)}$ не делалось никаких предположений о кинетике электродных процессов [1], то в данном случае можно воспользоваться урав-

х) Выражение для $C_0(l,t)$ приводится в [13]:

$$C_0(l,t) = C_0^0 \frac{b}{m^{1/2}zFD_0^{1/2}} e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}.$$

нением (1). Подставляя выражение для $C_{R(l,t)}$ в уравнение ток — потенциал [1], получим зависимость потенциала электрода от времени:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{ml}{K_s(1+2\lambda)} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{(e^{m\tau} - e^{mt})}{e^{mt}}, \quad (21)$$

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

Из уравнения (21) видно, что график в координатах $\varphi, 2,3 \lg \frac{e^{m\tau} - e^{mt}}{e^{mt}}$ представляет прямую линию с тангенсом угла наклона ($\lg \alpha$), равным $-\frac{RT}{\beta z F}$. Построив по экспериментальным данным этот график, можно определить величину β .

Для определения K_s удобно получить выражение $\varphi - t$ при $t \rightarrow 0$. При $t \rightarrow 0$ можно получить следующее уравнение для $C_{R(l,t)}$:

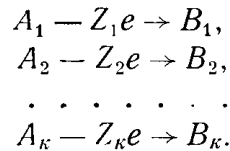
$$C_{R(l,t)} = C_R^0 - \frac{b}{m^{1/2} z F D_R^{1/2}} e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}. \quad (22)$$

Зависимость потенциала электрода от времени в этом случае будет описываться выражением:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{K_s}{D_R^{1/2} l} - \frac{RT}{\beta z F} \ln \frac{D_R^{1/2} [(1+2\lambda)e^{m\tau} - 1] - m^{1/2} b e^{mt} \operatorname{erf} \sqrt{mt}}{m e^{mt}} \quad (23)$$

Определив φ при $t = 0$, по формуле (23) при $t = 0$ и известных прочих величинах, можно вычислить K_s .

Окисление многокомпонентных амальгам. Электродохимические реакции можно представить в следующем виде:



Чтобы получить выражение для переходного времени процесса окисления компонента A_κ , нужно найти уравнение для концентраций восстановленных форм всех элементов, растворенных в амальгаме, на поверхности электрода. Для этого нужно решить краевую задачу, поставленную в работе [15]. Уравнение для концентрации восстановленной формы любого компонента сложной амальгамы на поверхности электрода, когда ток задан в виде функции $i(t) = ve^{mt}$, имеет следующий вид:

$$\sum_{\kappa=1}^{\kappa} Z_\kappa C_{R,\kappa}(l,t) = \sum_{\kappa=1}^{\kappa} z_\kappa C_{R,\kappa}^0 + \frac{b}{mFl} - \frac{be^{mt}}{mFl} (1+2\lambda_\kappa), \quad (24)$$

где

$$\lambda_\kappa = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{ml^2}{ml^2 + \mu_n^2 \sum_{\kappa=1}^{\kappa} D_{R,\kappa}}.$$

Выражение для переходного времени любого из окисляющихся компонентов амальгам, которое получается при условии $C_{R,\kappa}(l, \tau_\kappa) = 0$, будет иметь вид:

$$\exp \left[m \left(\sum_{\kappa=1}^{\kappa} \tau_\kappa \right) \right] - \exp \left[m \left(\sum_{\kappa=1}^{\kappa-1} \tau_\kappa \right) \right] = \frac{m Z_\kappa F l C_{R,\kappa}^0 + b}{b(1+2\lambda_\kappa)}, \quad (25)$$

где

$$\lambda'_k = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{ml^2}{ml^2 + \mu_n^2 D_{R,k}}.$$

Если $m \leq 0,49$, $D_{R,k} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $l \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, то с ошибкой менее 1% выражение (25) можно записать следующим образом:

$$\exp \left[m \left(\sum_{k=1}^K \tau_k \right) \right] - \exp \left[m \left(\sum_{k=1}^{K-1} \tau_k \right) \right] = \frac{m Z_k F l C_{R,k}^0}{b} + 1. \quad (26)$$

Для первого окисляющегося элемента уравнение (26) приводится к уравнению (18). Для второго элемента получим

$$e^{m\tau_1} (e^{m\tau_2} - 1) = \frac{m Z_2 F l C_{R,2}^0}{b} + 1. \quad (27)$$

Из уравнения (27) видно, что переходное время процесса окисления второго элемента зависит от концентрации ранее окисляющегося элемента, в то время как при постоянном токе [$i(t) = b$] переходное время элемента, окисляющегося вторым, не зависит от концентрации элемента в амальгаме, окисляющегося первым [15].

Представляет интерес остановиться на возможных применениях метода анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током. Выше в этой статье и в работах [14, 15] уже 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 достигается растворимость металла в ртути с увеличением концентрации элемента в растворе переходное время будет увеличиваться. В связи с тем, что величина переходного времени определяется лишь растворенной частью металла [18], то 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 (C_k^0) 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 [18] и амальгамной полярографии с накоплением [19, 20].

Подробное рассмотрение этих вопросов может быть предметом самостоятельных работ.

Выводы

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

* В [17] показано, что ААВ с постоянным током можно определять металлы в ртути в концентрациях до $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ г-атом/л}$.

Обсуждены возможные применения метода ААВ с заданным током.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Известия высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
 2. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Там же (в печати).
 3. M. Senda. *Rew. Polarog. (Japan)*, 4, 89 (1956).
 4. H. Hurwitz, L. Gierst, *I. Electroanal. Chem.*, 2, 128 (1961).
 5. H. Hurwitz. там же, 2, 142 (1961).
 6. H. Hurwitz. там же, 2, 328 (1961).
 7. W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, 32, 1509 (1960).
 8. T. Kambara, J. Tachi, *J. Phys. Chem.*, 61, 1405 (1957).
 9. R. C. Rowers, G. Ward, C. M. Wilson. *D. D. De-Ford, I. Phys. Chem.*, 65, 672 (1961).
 10. H. Hoffman, W. Jaenicke. *Z. Anal. Chem.*, 186, 93 (1962).
 11. R. W. Murray, C. N. Reilley, *I. Electroanal. Chem.*, 3, 64 (1962).
 12. R. W. Murray, C. N. Reilley. Там же, 3, 182 (1962).
 13. R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 35, 1784 (1963).
 14. М. С. Захаров, В. В. Пнев. *Ж. аналит. химии* (в печати).
 15. М. С. Захаров, В. И. Баканов. *Завод. лабор.* (в печати).
 16. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Известия высших учебных заведений, химия и хим. технология (в печати).
 17. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов. *Завод. лабор.*, (в печати).
 18. М. Т. Козловский. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1956.
 19. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. *Ж. неорганической химии*, 8, 2355 (1963).
 20. W. Kemula, Z. Galus, Z. Kublik. *Nature*, 182, 1228 (1958).
-