

**ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

А. Г. СТРОМБЕРГ

Развитие многих отраслей новой техники (полупроводниковая техника, атомная промышленность, ракетная техника, квантовые генераторы и др.) требует материалов особенно высокой чистоты с содержанием примесей меньше миллионных долей процента. В связи с этим перед аналитической химией ставится задача разработать методы определения таких ничтожных (нанограммовых) количеств вещества. Эта задача решается в аналитической химии с помощью различных физических и физико-химических методов анализа. Среди физико-химических методов анализа одним из наиболее перспективных является метод амальгамной полярографии с накоплением (АПН) [30, 32]. Однако чувствительность методик АПН, достигнутых в настоящее время, еще не соответствует возможностям этого метода.

Решение проблемы повышения чувствительности метода АПН возможно на основе развития теории этого метода, т. е. на основе развития теории влияния различных факторов на максимальный ток электрорасстворения металла из амальгамы (сокращенно: на ток анодного пика). К сожалению, строгая теория АПН является достаточно сложной, что затрудняет использование строгих теоретических выражений для решения практической задачи выявления оптимальных условий проведения анализа и путей повышения чувствительности метода. Поэтому нами в течение ряда лет (с 1961 года) развивается приближенная параметрическая теория метода АПН.

Задачей этой статьи является подведение итогов наших работ по развитию параметрической теории амальгамной полярографии с накоплением и ее экспериментальной проверке.

Ранее нами (1) рассмотрены два соотношения, содержащие два коэффициента, которые должны быть найдены из эксперимента. Если мы вначале предположим, что предварительный электролиз проводится при потенциале, при котором уже достигнут предельный ток, что раствор перемешивается (т. е. процесс стационарный) и в нем имеется избыток индифферентного электролита (фона), то мы можем написать соотношение:

$$I_e = K_e S C_i', \quad (1)$$

где  $I_e$  и  $C_i'$  — ток, ампер, и концентрация ионов металла в растворе, г-ион/см<sup>3</sup>, в данный момент времени предварительного электролиза;



$S$  — поверхность электрода,  $\text{см}^2$ ;  $K_e$  — коэффициент электролиза<sup>1)</sup>. Этот коэффициент не зависит от поверхности электрода и концентрации ионов в растворе, но зависит от скорости доставки ионов металла из раствора к поверхности раствора, т. е. от температуры, от вязкости раствора, от интенсивности перемешивания раствора, от коэффициента диффузии ионов металла в растворе и от зарядности ионов металла. Второе соотношение предполагается в форме:

$$I_a = K_a S C_a,$$

где  $I_a$  — ток анодного пика, ампер;  $C_a$  — средняя концентрация атомов металла в амальгаме,  $\text{г-атом/см}^3$ , к концу электролиза и перед анодным растворением металла из амальгамы<sup>2)</sup>;  $K_a$  — коэффициент анодного пика. Этот коэффициент не зависит от концентрации атомов металла в амальгаме, но зависит от формы ртутного электрода (капля или пленка), от коэффициента диффузии металла в ртути, от обратимости электродного процесса, от температуры и от интенсивности перемешивания раствора амальгамы. Вначале мы примем, что  $K_a$  приближенно не зависит от размера ртутной капли.

Коэффициенты  $K_e$  и  $K_a$  должны быть найдены непосредственно из результатов опытов по амальгамной полярографии с накоплением. Зная коэффициенты  $K_a$  и  $K_e$ , можно получить ряд важных соотношений для зависимости тока анодного пика от различных факторов. В отличие параметрической теории преимущественно к ртутному, капельному и ртутному пленочному электроду. Для конкретности мы рассмотрим применение параметрической теории преимущественно к ртутному, капельному электроду.

Принимая во внимание очевидные соотношения

$$C_a v = \gamma C_i V; \quad S/v = 3/\psi, \quad (2)$$

мы получим

$$I_a = a\gamma; \quad a = 3K_a C_i \frac{V}{\psi}, \quad (3)$$

$$\gamma = 1 - C_i'/C_i; \quad (4a)$$

где  $V$  и  $v$  — соответственно объем раствора и объем амальгамы,  $\text{см}^3$ ;  $r$  — радиус капли амальгамы,  $\text{см}$ ;  $C_i$  — начальная концентрация ионов металла в растворе,  $\text{г-ион/см}^3$ ;  $\gamma$  — степень истощения раствора к концу электролиза. Выражение для степени истощения  $\gamma$  раствора можно получить, подставляя в формулу (4a) значение  $C_i'/C_i$ , найденное из сравнения правых частей выражений (1) и (5a) для тока электролиза:

$$I_e = -ZF \frac{d(C_i'V)}{dt}, \quad (5a)$$

$$\gamma = 1 - e^{-B}; \quad B = \frac{4\pi K_e r^2 t}{F Z V} \quad (5)$$

( $t$  — продолжительность электролиза).

Из (7) видно, что при полном истощении раствора ток анодного пика  $I_a$ :

<sup>1)</sup> Из сравнения с уравнением Фика для стационарного процесса конвективной диффузии следует, что  $K_e = ZF \frac{D}{\delta}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии;  $Z$  — зарядность ионов металла;  $\delta$  — эффективная толщина диффузионного слоя, которая зависит от интенсивности перемешивания раствора, температуры, коэффициента диффузии, вязкости раствора и других факторов.

<sup>2)</sup> После 5-10 минут электролиза распределение металла в капле ртути становится практически равномерным и поэтому  $C_a$  является средней концентрацией металла в амальгаме [2, 3].



$$I_a = 3K_a C_i \frac{V}{r} \left(1 - e^{-\frac{4\pi K_e r^2 t}{FzV}}\right), \quad (6)$$

Из выражения (6) сразу следует пропорциональность между током  $I_a$  анодного пика и начальной концентрацией  $C_i$  ионов металла в растворе.

Зависимость  $I_a$  от  $t$ ,  $V$  и  $r$  более сложная. Сначала рассмотрим два предельных случая. При почти полном истощении раствора получаем из формулы (6):

$$\text{при } B \geq 3; \gamma \geq 0,95; I_a = a = 3K_a C_i \frac{V}{r}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что при полном истощении раствора ток анодного пика пропорционален объему раствора, обратно пропорционален радиусу капли амальгамы и не зависит от продолжительности предварительного электролиза. Если данное количество металла находится в разных объемах раствора, то в уравнениях (6) и (7) произведение  $C_i V = \text{const}$  и из формулы (7) следует, что  $I_a$  не зависит от объема раствора, в котором растворено данное количество определяемого элемента.

При практическом отсутствии истощения раствора мы имеем из (6):

$$\text{при } B \leq 0,05; \gamma \approx B; I_a = aB = \frac{12\pi}{F} K_a K_e C_i r t. \quad (8)$$

Из (8) видно, что при отсутствии истощения раствора ток анодного пика пропорционален радиусу капли амальгамы и времени предварительного электролиза и не зависит от объема раствора.

Целесообразно получить графики зависимости тока анодного пика  $I_a$  от факторов  $t$ ,  $V$  и  $r$  в безразмерной форме. Легко видеть, что если

в качестве переменного фактора рассматривается время  $t$  электролиза, то график целесообразно представить в безразмерных координатах  $y_t = \frac{I_a}{a}$ ,  $x = B$  (рис. 1, кривая 1);

если в качестве переменного фактора рассматривается объем  $V$  раствора, то график нужно представить в координатах  $y_V = \frac{I_a}{aB}$ ,

$x = \frac{1}{B}$  (рис. 1, кривая 2; и если

переменной величиной является радиус  $r$  ртутной капли, то в координатах  $y_r = \frac{I_a}{aB^{1/2}}$ ,  $x = B^{1/2}$  (рис. 1, кривая 3).

Из графика (рис. 1) видно, что безразмерный ток анодного пика увеличивается с ростом продолжительности предварительного электролиза и объема раствора и достигает предельного значения единицы (кривые 1 и 2). С ростом радиуса капли амальгамы кривая 3 проходит через максимум при  $x_m = 1,12$ ;  $B_m = x_m^2 = 1,26$ ;  $y_m = 0,638$ .

Численные значения коэффициентов  $K_e$  и  $K_a$  могут быть легко найдены из кривой  $I_a$ ,  $t$  с помощью следующего приема [4]. Выбирают

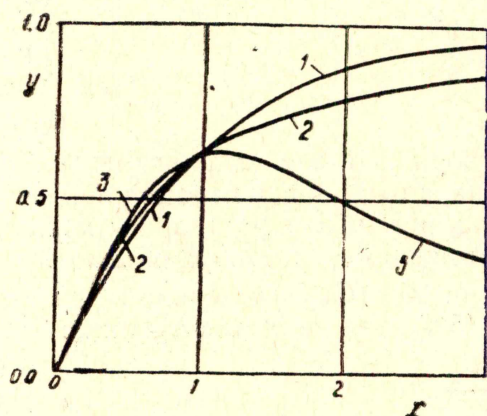


Рис. 1. Теоретический график зависимости тока анодного пика от времени электролиза в безразмерных координатах  $\frac{I_a}{a} > B$  (кривая 1), от

объема раствора в координатах  $\frac{I_a}{aB}$ ,  $\frac{1}{B}$  (кривая 2) и от радиуса ртутной капли в координатах  $\frac{I_a}{aB^{1/2}}$ ,  $B^{1/2}$

в соответствии с формулой (7)



на оси абсцисс графика  $I_a$ ,  $t$  две точки, соответствующие времени электролиза, равному  $t_1$  и  $2t_1$ . При этом получаем:

$$a = \frac{I_1}{2 - I_2/I_1}; B_1 = -2,3 \lg(1 - I_1/a) = B_1 t_1, \quad (9)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — высота анодного пика соответственно при времени электролиза  $t_1$  и  $2t_1$ . Из (4) и (5) находим

$$K_a = \frac{1}{3} \frac{r}{C_i V} \cdot a; \quad \frac{1}{Z} K_e = \frac{F}{4\pi} \frac{V}{r^2 t_1} \cdot B_1. \quad (10)$$

Формулу (6) можно представить в виде:

$$-\lg(1 - I_a/a) = 0,434 B. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что опытные точки на графике в координатах  $-\lg(1 - I_a/a)$ ,  $B$  для всех трех зависимостей ( $I_a$ ,  $t$ ;  $I_a$ ,  $V$ ;  $I_a$ ,  $r$ ) должны располагаться на одной и той же прямой, проходящей через начало координат и имеющей угловой коэффициент, равный 0,434.

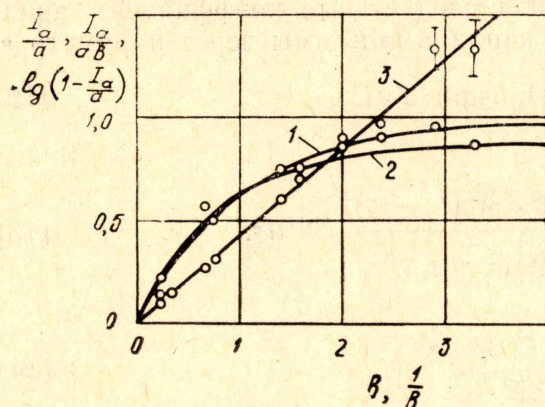


Рис. 2. Сравнение теории с опытом для зависимости тока анодного пика от времени электролиза в координатах  $\frac{I_a}{a}$ ,  $B$  (кривая 1) и от объема раствора в координатах  $\frac{I_a}{aB}$ ,  $\frac{1}{B}$  (кривая 2). Кривая 3 — универсальная прямая для обеих зависимостей в координатах  $-\lg(1 - \frac{I_a}{a})$ ,  $B$  с угловым коэффициентом 0,434 (см. формулы (7) и (14)). Условия опытов для зависимости  $I_a$  от  $t$ :  $5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л  $Pb^{+2}$ ; МКоп  $V = 0,5$  мл;  $r = 0,04$  см;  $K_e = 2000$  а·см/г-экв;  $K_a = 90$  а·см/г-экв;  $25^\circ C$ ;  $t$  от 3 до 50 мин. Условия опытов для зависимости  $I_a$  от  $v$ :  $5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л  $Pb^{+2}$  + 0,1 М КОН;  $t = 1800$  сек;  $r = 0,04$  см;  $K_e = 800$  а·см/г-экв;  $K_a = 90$  а·см/г-экв;  $25^\circ C$ ;  $V$  от 0,1 до 3,0 мл

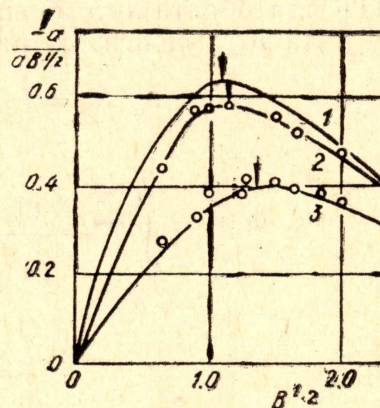


Рис. 3. Зависимость тока анодного пика кадмия от радиуса ртутной капли. Состав раствора:  $5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л  $Cd^{2+}$  + 0,5 М  $Na_2SO_4$ . Кривые 1, 2 и 3 — в координатах  $j_a B^{1/2}$  при различных значениях скорости изменения потенциала: 1 —  $W \rightarrow \infty$ ; 2 —  $W = 1$  в/сек; 3 —  $W = 0,016$  в/сек = 1000 мв/мин. Сплошные линии для кривых 1, 2 и 3 вычислены по формуле (18) при  $E = 0$ . Условия опытов:  $V = 0,1$  мл;  $t = 1200$  сек;  $25^\circ C$ ;  $r$  от 0,02 до 0,065 см. Опытные значения параметров:  $K_e = 550$  а·см/г-экв;  $K_a = 850 W^{1/2} / (1 + 1,15 \epsilon)$  а·см/г-атом

Зависимость тока анодного пика от времени электролиза и от объема раствора, предсказываемая параметрической теорией, находится в хорошем согласии с опытом. На рис. 2 (кривая 1 и 3) представлены опытные данные для зависимости тока анодного пика свинца,



от времени электролиза в безразмерных координатах  $\frac{I_a}{a}$ ,  $B$  и  $-\lg(1 - \frac{I_a}{a})$ ,  $B$ . На кривых 2 и 3 представлены опытные данные зависимости тока анодного зубца свинца от объема раствора в безразмерных координатах  $\frac{I_a}{a}$ ,  $\frac{1}{B}$  и  $-\lg(1 - \frac{I_a}{a})$ ,  $B$  [4]. Линии на кривых 1, 2 и 3 являются теоретическими кривыми, вычисленными по формулам (6) и (11). Условия опытов указаны в подписи к рис. 2.

Более сложным является вопрос о влиянии на ток анодного пика радиуса капли амальгамы. Из рис. 3 видно, что теоретическая кривая 1 на графике в координатах  $\frac{I_a}{aB^{1/2}}$ ,  $B^{1/2}$ , вычисленная из выражения (6), плохо согласуется с опытными данными по зависимости высоты анодного пика таллия от радиуса капли амальгамы.

Причиной этого расхождения теории и опытных данных является то, что в формуле (6) не учитывалась зависимость коэффициента анодного пика от размера капли амальгамы. Из теоретических расчетов [6-11] для обратимого анодного пика следует, что коэффициент анодного пика  $K_a$  зависит от радиуса капли амальгамы через параметр  $\varepsilon$ :

$$K_a/K_0 = 7,03 \varepsilon \Phi(\varepsilon); \text{ (при } 25^\circ\text{C)}, \quad (12)$$

где

$$\Phi(\varepsilon) = \int_{t_0}^{t_p} \frac{\sum \exp[-(n\pi\varepsilon)^2 ZW(t_p - \tau)]}{ch^2 \frac{F}{2RT} ZW(\tau - t_0)} ZW d\tau; \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{r} \left( \frac{D}{ZW} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где  $t_p$  — время достижения анодного пика;  $t_0$  — время достижения потенциала полуволны;  $D$  — коэффициент диффузии металла в ртути,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $K_0$  — предельное значение  $K_a$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

На графике в координатах  $K_a/K_0$ ,  $1/\varepsilon$  зависимость, вычисленная по уравнению (12) методом численного интегрирования, изображается кривой линией, проходящей через начало координат и приближающейся к предельному значению единицы при  $1/\varepsilon \rightarrow \infty$ . При практической работе на регистрирующем полярографе  $\varepsilon = 0,9 \div 1,1$  и  $\frac{K_a}{K_0} = 0,4 \div 0,6$  (для ртутной капли).

График теоретической зависимости  $K_a/K_0$  от  $1/\varepsilon$  может быть удовлетворительно представлен с помощью интерполяционной формулы:

$$\frac{K_a}{K_0} = \frac{1}{1 + \sigma\varepsilon} = \frac{1/\varepsilon}{1/\varepsilon + \sigma} \quad (15)$$

( $\sigma$  — опытный коэффициент, равный около 1,2 для изученных металлов). При  $1/\varepsilon \rightarrow 0$   $K_a/K_0 \rightarrow 0$  и при  $\varepsilon \rightarrow 0$   $K_a/K_0 \rightarrow 1$  в согласии с теоретической формулой (12). Формула (12) выведена для случая обратимого электродного процесса. Можно предполагать, что соотношения (12) и (15) будут приближенно описывать зависимость  $K_a$  от  $\varepsilon$  также для необратимых электродных процессов.



Зависимость коэффициента анодного пика от радиуса ртутной капли получается из выражения (15) с учетом выражения  $\varepsilon$  через  $r$ :

$$K_a = K_0 \frac{r}{r + \sigma \varepsilon_*}; \quad \varepsilon_* = \left( \frac{D}{ZW} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Подставляя выражение для  $K_a$  из (15) в (4), получим:

$$a = 3K_a C_i \frac{V}{r} = \frac{a'_*}{r + \sigma \varepsilon_*}; \quad a'_* = 3K_0 C_i V. \quad (17)$$

И для тока анодного пика в безразмерных координатах получим выражение

$$y_r = \frac{I_a}{aB^{1/2}} = \frac{1 - e^{-B}}{B^{1/2} + E}; \quad E = B^{1/2} \sigma \varepsilon. \quad (18)$$

Из условия максимума для функции  $y_r$  ( $dy_r/dB = 0$ ) получаем соотношение между параметрами  $E$  и  $B$  в максимуме кривой  $y_r$ ,  $B_m$ :

$$2B_m + 2B_m^{1/2} E = e^{B_m} - 1. \quad (19)$$

Интерполяционная формула для этого трансцендентного уравнения может быть представлена в форме (при  $E$  от 0 до 2):

$$B_m = 1,26 + 0,80 E^{0,70}. \quad (20)$$

Из формулы (20) следует, что с ростом  $E$  от 0 до 1,5 значение  $B_m$  в максимуме кривой сдвигается от 1,26 до 2,3; при этом высота анодного пика (относительная величина) уменьшается от 0,64 до 0,30. Значение радиуса капли амальгамы, при котором достигается максимум на кривой  $I_a$ ,  $r$  в данных условиях, находится из соотношения

$$r_m = \left( \frac{B_m}{B_*} \right)^{1/2} = \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon_m}. \quad (21)$$

Как видно из рис. 3, при учете зависимости коэффициента анодного пика от размера капли амальгамы получается согласие параметрической теории с опытными данными по зависимости высоты анодного пика от радиуса капли амальгамы [11].

Теоретическая зависимость коэффициента анодного пика от параметра  $\varepsilon$  позволяет также объяснить с помощью параметрической теории влияние скорости изменения потенциала на высоту анодного пика [9, 10, 12]. Из формулы (15) получаем:

$$\frac{K_0}{K_a} - 1 = \sigma \varepsilon; \quad K_a = \frac{ZFrI_a}{3q}; \quad q = ZFVC_a \quad (22)$$

( $q$  — площадь под анодным пиком, кулон). Из уравнения (15) мы получаем далее зависимость коэффициента анодного пика от скорости изменения потенциала:

$$K_a = \frac{K_* W}{W^{1/2} + H_*}; \quad K_* = \frac{K_0}{W^{1/2}}; \quad H_* = \frac{\sigma \varepsilon}{W^{1/2}} = \frac{\sigma}{r} \left( \frac{D}{Z} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

Заметим, что интерполяционная формула (23) правильно описывает предельные случаи: линейную зависимость  $K_a$  от  $W$  при малых  $W$  и корневую зависимость при больших  $W$ .

Подставляя выражения для  $K_a$  из (23), мы получим выражение для зависимости тока анодного пика от скорости изменения потенциала электрода:

$$I_a = a_* \frac{W}{W^{1/2} + H_*}; \quad a_* = 3K_* C_i \frac{V}{r}. \quad (24)$$



И в безразмерных координатах:

$$y_w = \frac{\omega}{1 + \omega^{1/2}}; \text{ или } \frac{\omega}{y_w} = 1 + \omega^{1/2}, \quad (25)$$

где

$$\omega = \frac{W}{H^2} = (\sigma\varepsilon)^{-2}; \quad y_w = \frac{I_a}{a_{\#}H_{\#}\gamma}. \quad (26)$$

В согласии с формулой (25) опытные точки для галлия на графике в координатах  $\frac{\omega}{y_w}$ ,  $\omega^{1/2}$  (рис. 4) удовлетворительно располагаются на прямой линии с угловым коэффициентом, равным единице, и проходящей через точку с координатами (0; 1).

Рассмотрим далее некоторые случаи влияния потенциала электролиза на ток анодного пика. Простейшим случаем является необратимый электродный процесс без истощения раствора [13]. В этом случае простые качественные соображения приводят к выводу, что ток электролиза и ток анодного пика должны зависеть от потенциала электролиза (при потенциале положительнее потенциала достижения предельного тока) также, как ток от потенциала для полярографической волны. Эти качественные соображения можно выразить с помощью следующих соотношений (в безразмерной форме):

$$\left. \begin{aligned} j_a = j_e = j_p = \frac{\theta}{\theta + 1}; \quad j_a = \frac{i_a}{I_a}; \quad j_e = \frac{i_e}{I_e}; \quad j_p = \frac{i_p}{I_p}; \\ \lg \frac{j_a}{1 - j_a} = \lg \frac{j_e}{1 - j_e} = \lg \frac{j_p}{1 - j_p} = \lg \theta, \\ 59 \lg \theta = \alpha Z (\varphi_{1/2} - \varphi_e), \text{ мВ (при } 25^\circ\text{C).} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

( $j_a$ ,  $j_e$ ,  $j_p$  — соответственно ток анодного пика, ток электролиза и полярографический ток в безразмерном виде;  $\varphi_e$  — потенциал электролиза;  $\varphi_{1/2}$  — потенциал полуволны). Эти соотношения согласуются с опытом.

Зависимость тока необратимого анодного пика от потенциала электролиза при наличии истощения раствора при электролизе имеет более сложную форму. Можно показать, что в этом случае коэффициент электролиза и параметр В зависят от потенциала электролиза следующим образом [14]:

$$K_{e\theta} = K_e \frac{\theta}{\theta + 1}; \quad B_{\theta} = B \frac{\theta}{\theta + 1}. \quad (28)$$

Отсюда для зависимости тока электролиза и тока анодного пика от потенциала электролиза получаем выражения:

$$i_e = \frac{\theta}{\theta + 1} K_e S C_i e^{-B \frac{\theta}{\theta + 1}}; \quad i_a = a (1 - e^{-B \frac{\theta}{\theta + 1}}). \quad (29)$$

Из формул (29) и (6) получаем

$$j_a = \frac{i_a}{I_a} = \frac{1 - e^{-B \frac{\theta}{\theta + 1}}}{1 - e^{-B}}. \quad (30)$$

При  $B > 3$  мы можем принять знаменатель в формуле (30) равным единице. При этом:

$$j_a = 1 - e^{-B \frac{\theta}{\theta + 1}}. \quad (31)$$



При  $j_a = 0,5 B > 3$  получим:

$$\alpha Z (\varphi_{1/2} - \varphi_{e/2}) = 59 \lg \theta_{1/2} = 59 \lg \frac{0,69}{B_{1/2} - 0,69}. \quad (32)$$

( $\varphi_{e/2}$  — потенциал середины кривой на графике в координатах  $j_a$ ,  $\varphi_e$  при  $j_a = 0,5$ ).

Из формулы (32) и графика (рис. 5) следует, что при больших значениях  $B$  ( $B = 3 \div 10$ ) кривая  $j_a$ ,  $\varphi_e$  должна заметно сдвигаться в сторону более положительных значений потенциала по сравнению с полярографической волной. Это предсказание теории подтверждается опытными данными [14] по влиянию потенциала электролиза на ток анодного пика цинка при большой степени истощения раствора (рис. 5). Из рисунка видно, что при большой степени истощения раствора кривая  $j_a$ ,  $\varphi_e$  смещается в сторону более положительных потенциалов по

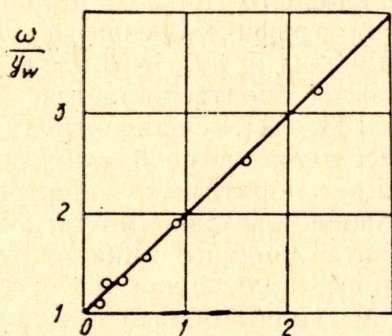


Рис. 4. Зависимость тока анодного пика таллия от скорости изменения потенциала электрода (формула 26). Состав раствора:  $10^{-5}$  г-ион/л  $Tl^+$  +  $0,5M KNO_3$ . Условия опытов:  $t=600$  сек;  $V=5$  мл;  $r=0,04$  см;  $\tau=20^\circ C$ ;  $W$  от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5$  в/сек. Опытные значения коэффициентов:  $K_e = 950$  а · см/г-ион;  $K_a = 850$  а · см · сек $^{1/2}$  г  $B^{1/2}$ ;  $H_w = 0,092$  в $^{1/2}$  сек $^{1/2}$

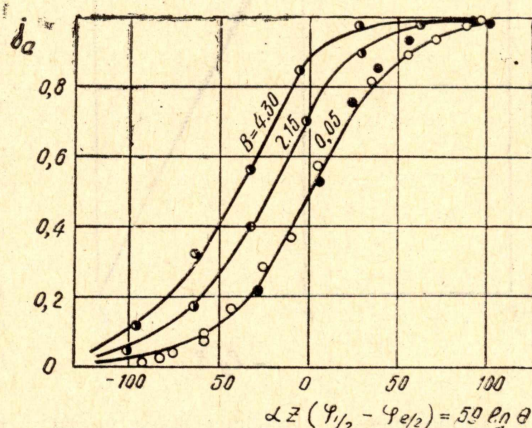


Рис. 5. Зависимость тока анодного пика от потенциала электролиза для необратимого электродного процесса при наличии истощения раствора во время электролиза. Сплошные линии — теоретические кривые, вычисленные из формулы (30) при различных значениях параметра  $B$ . Условия опытов:  $6 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л  $Zn^{2+}$  +  $0,5 M KOH$ ;  $V=5$  мл для кривой при  $B=0,1$ ;  $V=0,5$  мл для кривых при  $B=2,15$  и  $4,30$ . Электрод — ртутный пленочный:  $S=0,38$  см $^2$ ,  $l=5,3 \cdot 10^{-4}$  см;  $S$  — поверхность электрода;  $l$  — толщина пленки ртути;  $W=0,016$  в/сек;  $=25^\circ C$

сравнению с полярографической волной, причем наблюдается количественное согласие теории с опытом.

Зависимость тока анодного пика от температуры можно получить, если учесть зависимость от температуры коэффициентов электролиза  $K_e$  и анодного пика  $K_a$

$$K_e = K_e^* e^{-\frac{E_e}{RT}}; K_a = K_a^* e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (33)$$

где  $E_e$  и  $E_a$  — эффективные энергии активации суммарного процесса электролиза и анодного растворения металла из амальгамы;  $K_e^*$ ,  $K_a^*$  — предэкспоненциальные множители, которые приближенно можно считать независимыми от температуры.

Подставляя значения  $K_e$  и  $K_a$  из формулы (33) в (6), получим выражение для зависимости тока анодного пика от температуры

$$I_a = a_* e^{-\frac{E_e}{RT}} (1 - e^{-B_* e^{-\frac{E_e}{RT}}}), \quad (34)$$



где  $a_*$ ,  $B_*$  — не зависят (приближенно) от температуры.

В безразмерном виде зависимость тока анодного пика  $y_T$  от температуры  $B$  дается выражением

$$y_T = B^{\alpha} \gamma = B^{\alpha} (1 - e^{-B}), \quad (35)$$

где

$$y_T = \frac{I_a B^{\alpha}}{a}; \quad \alpha = \frac{E_a}{E_e}.$$

При малых значениях параметра  $B$  ( $B \leq 0,5$ ) имеем  $\lg y_T = (1 + \sigma) \lg B$ ; при больших значениях  $B$  ( $B \geq 3$ )  $\lg y_T = \sigma \lg B$ ; при средних значениях  $B$  ( $0,05 < B < 3$ )  $\lg y_T = \sigma \lg B + \lg(1 - e^{-B})$ . На рис. 6 представлена теоретическая зависимость анодного пика от температуры на графике в безразмерных координатах  $\lg y_T$ ,  $\lg B$ . Эта зависимость подтверждается на опыте [33—34], если электродный процесс является необратимым.

Для обратимых электродных процессов зависимость коэффициента анодного пика от температуры, полученная на основе строгой теории обратимых анодных пиков, имеет вид [35]: для ртутного пленочного электрода

$$K_a = K_{a,T} \frac{T^{-1/2} e^{-\rho x}}{d + T e^{-2\rho x}}; \quad (36)$$

Рис. 6. Теоретический график зависимости тока анодного пика от температуры в безразмерных координатах  $\lg \frac{I_a B^{\alpha}}{a}$ ,  $\lg B$

в соответствии с формулой (35)

для стационарного ртутного капельного электрода

$$K_a = m \frac{T^{-1/2}}{n + e^{-\rho x}}, \quad \text{где} \quad (37)$$

$$K_{a,T} = 0,248 \frac{Z^{5/2} F^{5/2}}{R^{3/2}} \cdot \frac{l^2 \omega^{3/2}}{D_{R,T}^{1/2}}, \quad (38)$$

$$d = 0,556 \frac{ZF}{R} \cdot \frac{l^2 \omega}{D_{R,T}}, \quad (39)$$

$$m = 0,446 \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2}} \omega^{1/2} D_{R,T}^{-1}, \quad (40)$$

$$n = 66,9 \frac{R^{1/2}}{z^{1/2} F^{1/2}} \cdot \frac{1}{r \omega^{1/2}} \cdot D_{R,T}^{-1}, \quad (41)$$

$$x = \frac{E_{D_0}}{2RT}, \quad (42)$$

$$\frac{E_{D_R}}{E_{D_0}} = \rho. \quad (43)$$

В (42) и (43)  $E_{D_0}$  и  $E_{D_R}$  — энергии активации процесса диффузии ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме.



Учитывая (36) и (37), для зависимости высоты обратимого анодного пика от температуры в широком интервале скорости изменения потенциала и размеров электрода, можно записать: для ртутного пленочного электрода

$$\gamma' = \frac{I_a'}{a_T} = \frac{T^{-1/2} e^{-\rho x} (1 - e^{-B_x})}{d + T e^{-2\rho x}}; \quad (44)$$

для стационарного ртутного капельного электрода

$$\gamma = \frac{I_a}{a_T} = \frac{T^{-1/2} (1 - e^{-B_x})}{n + e^{-\rho x}}, \quad (45)$$

где

$$a_T' = K_{a, T} \cdot \frac{s}{v} \cdot C_i V, \quad (46)$$

$$a_T = m \cdot \frac{3}{r} C_i V, \quad (47)$$

$$B_x = \frac{K_{e, T}}{zF} s \frac{t}{V}. \quad (48)$$

Выражения (44) и (45) были подвергнуты опытной проверке [35], которая показала хорошее согласие с теорией.

На основе параметрической теории АПН нами развиты теоретические соображения [15—21] о предельной чувствительности АПН и путях достижения этой чувствительности, позволившие повысить чувствительность АПН на несколько порядков [22—27]. Развиты также теоретические соображения о разрешающей способности метода АПН [28—29].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. I. Shain, J. Lewinson. *Analyt. Chem.*, **33**, 187, 1961.
3. Л. Н. Васильева, Е. Н. Виноградова. «Завод. лабор.», **27**, 1079, 1961.
4. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, **164**, 128, Томск, 1967.
5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. «Завод. лабор.», **30**, 525, 1964.
6. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, **128**, 3, Томск, 1964.
7. В. Е. Городовых, Б. Ф. Назаров. То же, **164**, 7, 1967.
8. В. Е. Городовых. То же, **164**, 11, 1967.
9. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. То же, **164**, стр. 15.
10. А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров, В. Е. Городовых. То же, **164**, стр. 20.
11. А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. То же, **164**, стр. 25, 1967.
12. В. Е. Городовых. То же, **164**, стр. 30.
13. М. С. Захаров, «Завод. лабор.», **30**, 14, 1964.
14. А. Г. Стромберг, Л. Г. Балецкая. «Электрохимия», **5**, 20, 1969.
15. А. Г. Стромберг. «Завод. лабор.», **29**, 387, 1963.
16. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. «Завод. лабор.», **30**, 656, 1964.
17. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Ж. аналит. химии, **20**, 1043, 1965.
18. А. Г. Стромберг. «Завод. лабор.», **31**, 1175, 1965.
19. А. А. Каплин, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, **164**, 108, Томск, 1967.
20. А. Г. Стромберг, М. Н. Потапов. То же, стр. 114.
21. А. А. Каплин, Л. Ф. Трушина. То же, стр. 119.
22. А. Г. Стромберг, В. И. Кулешов, А. В. Конькова. То же, стр. 133.
23. А. А. Каплин, В. М. Пичугина. То же, стр. 137.
24. А. В. Конькова, А. Г. Стромберг. То же, стр. 147.
25. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Ж. аналит. химия, **20**, 769, 1965.
26. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин и др. Сб. «Применение полярографии в химии и технологии полимеров». ИРЕА, вып. 5 (11), 109, М., 1966.
27. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. То же, стр. 230.



28. А. Г. Стромберг, В. Ф. Янкаускас. Изв. ТПИ, 164, 99, Томск, 1967.
  29. В. Е. Городовых. То же, стр. 104.
  30. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. «Завод. лабор.», 27, 1, 1961.
  31. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. «Завод. лабор.», 30, 261, 1964.
  32. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Сб. «Современные методы анализа материалов», «Металлургия», 1969.
  33. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова. «Завод. лабор.», 6, 257, 1970.
  34. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг, С. Н. Карбаинова. Известия вузов, «Химия и химич. технология», 6, 345, 1970.
  35. Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова, А. Г. Стромберг. «Электрoхимия», 7, 1409, 1971.
-