

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА СФЕРИЧЕСКОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. О МИНИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе будут получены выражения для оценки минимально определяемого содержания примеси рассматриваемым методом.

Концентрация примеси в амальгаме характеризуется величиной переходного времени, выражение для которого на ртутном сферическом электроде при $\phi^1 \geq 0,14$ имеет следующий вид [1]:

$$\tau = \frac{zFC_R^0 r_0}{3i_0} - \frac{r_0^2}{15D_R}. \quad (1)$$

Емкостный ток искажает хронопотенциограммы и снижает аналитические возможности метода. Приемлемые для практических измерений значения τ [2] при заданных C_R^0 подбираются изменением тока i_0 . Чем больше при данной C_R^0 ток, тем будет больше и скорость изменения потенциала, а следовательно, и больше тока пойдет на заряджение двойного слоя. Влияние двойного слоя на аналитические возможности хронопотенциометрии можно приближенно оценить по Гирсту [3]. Приближенно количество электричества, расходуемого на процесс заряджения двойного слоя, можно оценить по формуле $Q_c = C_d \Delta \varphi$, а количество электричества, расходуемого на электрохимическую реакцию — по формуле $Q_\phi = i_0 \tau$. Ошибка, обусловленная наличием емкостного тока, определяется из соотношения

$$\frac{Q_c}{Q_\phi} = \frac{C_d \Delta \varphi}{i_0 \tau}. \quad (2)$$

С учетом выражения (1) уравнение (2) можно привести к виду

$$\frac{Q_c}{Q_\phi} = \frac{C_d \Delta \varphi}{\frac{zFC_R^0 r_0}{3} - \frac{i_0 r_0^2}{15D_R}}. \quad (3)$$

При ошибке, вносимой емкостным током, менее одного процента из уравнения (3) получим:

$$\frac{i_0 r_0}{5FD_R} + \frac{300C_d \Delta \varphi}{r_0 F} \leq zC_R^0. \quad (4)$$

Если принять $r_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см; $C_d = 20$ мкф; $\Delta \varphi = 0,06$ в [4];

$D_R = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, то должно выполняться следующее соотношение:

$$zC_R^0 \geq 0,0041 i_0 + 0,93 \cdot 10^{-7} \quad (5)$$

При оценке минимально определяемой концентрации при указанных условиях i_0 произвольно задавать нельзя, так как от i_0 зависит $\Delta\varphi_1$ (через τ). Из рис. 2 работы [4] следует, что при $\Delta\varphi_1 = 0,06$ в для необратимого процесса $\vartheta' = 0,50 \left(\vartheta^1 = \frac{D_R \tau}{r_0^2} \right)$. При заданных D_R и r_0 $\tau = 40$ сек. При этом τ и других приведенных величинах из уравнения (1) получим

$$i_0 = \frac{C_R^0}{0,0174}.$$

Подставляя (6) в (5), получим $C_{R, \min}^0 = 6 \cdot 10^{-8}$ г-атом/мл. = $6 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л. Концентрация элемента в амальгаме (C_R^0) связана с концентрацией ионов в растворе соотношением [5]:

$$C_R^0 = \frac{\gamma C_o^0 V}{v}, \quad (6)$$

где γ — коэффициент истощения раствора во время предэлектролиза [5]; V — объем раствора, см³; ϑ — объем ртутного электрода, см³.

Выражение для минимально-определяемой концентрации ионов в растворе можно получить преобразованием уравнений (4) и (6):

$$C_{o, \min}^0 = \frac{v}{\gamma \vartheta} \left(\frac{i_0 r_0}{5zFD_R} + \frac{300C_d \Delta\varphi}{zFr_0} \right), \quad (7)$$

Используя формулу (15) работы [6], можно получить следующее выражение для минимально определяемой концентрации примеси в % (a , % вес) в анализируемом материале, которая может быть определена методом ААВ с постоянным током на ртутном сферическом электроде с заданной ошибкой, вносимой емкостным током:

$$a_{\min} = C_{o, \min}^0 \frac{A V}{10g}, \quad (8)$$

где A — атомный вес элемента.

Сделаем численную оценку a_{\min} , % и $C_{o, \min}^0$ при следующих условиях опыта: ошибка, вносимая емкостным током, равна 1%; $z=2$; $g=1$; $A=100$; $\gamma=0,63$ [5]; $V=1$ мл; значения r_0 , $\Delta\varphi_1$, C_d , D_R приведены выше. Расчет дает: $C_{o, \min}^0 = 2,6 \cdot 10^{-8}$ М; $a_{\min} = 2,6 \cdot 10^{-7}$ %.

Выводы

Получены выражения для оценки минимально определяемого содержания примеси в амальгаме и растворе методом ААВ с постоянным током на сферическом ртутном электроде. Сделана численная оценка минимально-определяемой концентрации элемента в амальгаме и в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Электрохимия (в печати).
2. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., М., 1957.
3. L. Gierst. Диссертация, Брюссельский университет, 1952. Цит. по П. Делахей, ИЛ., М., 1957.
4. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Изв. ТПИ. (Настоящий сборник).
5. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76 (1962).
- А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 29, 387 (1963).
- А. Г. Стромберг. Там же, 31, 1175 (1965).
- Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Ж. аналит. химии, 20, 769 (1965).
- Э. К. Спирин. Там же, 20, 781 (1965).
6. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Там же, 20, 1043 (1965).