

**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 $\theta^1 \geq 0,14$ имеет следующий вид [1]:

$$\tau = \frac{zFC_B^0 r_0}{3i_0} - \frac{r_0^2}{15D_B} \quad (1)$$

Емкостный ток искажает хронопотенциограммы и снижает аналитические возможности метода. Приемлемые для практических измерений значения τ [2] при заданных C_B^0 подбираются изменением тока i_0 . Чем больше при данной C_B^0 ток, тем будет больше и скорость изменения потенциала, а следовательно, и больше тока пойдет на зарядку двойного слоя. Влияние двойного слоя на аналитические возможности хронопотенциометрии можно приближенно оценить по Гирсту [3]. Приближенно количество электричества, расходуемого на процесс зарядки 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

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

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

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

Если принять $r_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см; $C_d = 20$ мкф; $\Delta\varphi_1 = 0,06$ в [4];

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

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

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 $\theta' = 0,50$ ($\theta^1 = \frac{D_B \tau}{r_0^2}$). При заданных D_B и r_0 $\tau = 40$ сек. При этом τ и других приведенных величинах из уравнения (1) получим

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

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

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

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):

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

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_B 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).
6. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 29, 387 (1963).
7. А. Г. Стромберг. Там же, 31, 1175 (1965).
8. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Ж. аналит. химии, 20, 769 (1965).
9. Э. К. Спирин. Там же, 20, 781 (1965).
10. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Там же, 20, 1043 (1965).