

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ НА РТУТНЫХ ПЛЕНОЧНОМ И СФЕРИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДАХ. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ, В. И. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В данной работе предлагается расчетный метод анодной амальгамной вольтамперометрии с постоянным током (ААВсПТ) для определения концентрации в растворе элементов, амальгамы которых окисляются обратимо.

Для обратимых электродных процессов на ртутных пленочном (при $\theta' \geq 0,35$) и сферическом (при $\theta' \geq 0,24$) электродах зависимость потенциала электрода φ от времени соответственно выражается уравнениями [1, 2]:

$$\varphi_{(t)}^{\text{пл.}} = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zE} \ln \frac{q[\theta' - \theta + \Phi(\theta)]}{C_0^0 + \frac{2q}{\pi^{1/2}} \theta^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\varphi_{(t)}^{\text{сф.}} = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zE} \ln \frac{3\lambda(\theta' - \theta) + \lambda\Phi(\theta)}{C_0^0 + \lambda(1 - \exp \theta^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc} \sqrt{\lambda} \theta)}, \quad (2)$$

где

$$q = \frac{i_0 l}{zFDS}, \quad \lambda = \frac{i_0 r_0}{zFDS}, \quad \Phi(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \theta).$$

Из уравнений (1) и (2) видно, что потенциал полуволны для обратимого процесса достигается, когда подлогарифмическое выражение равно единице. Из этого условия можно получить уравнения для вычисления времени достижения потенциала полуволны. После простых преобразований получаем:

для пленочного электрода

$$\Psi(\bar{\theta}) = q \left[\bar{\theta} + \frac{2\theta^{1/2}}{\pi^{1/2}} + \Phi(\bar{\theta}) \right] = \bar{\theta}' - C_0^0, \quad (3)$$

для сферического электрода

$$\Psi(\bar{\theta}) = \bar{\theta} + 0,333[1 - \exp \bar{\theta} \operatorname{erfc} \bar{\theta}^{1/2} - 0,333\Phi(\bar{\theta})] = \bar{\theta}' - \frac{C_0^0}{3\lambda}, \quad (4)$$

где $\bar{\theta}$ — безразмерное время достижения потенциала полуволны.

Из уравнений (3) и (4) видно, что время достижения потенциала полуволны и концентрация элемента в растворе взаимосвязаны между собой. Графики этой зависимости в координатах $\Psi(\bar{\theta}) = q\bar{\theta}' - C_0^0$, $\bar{\theta}$ (для

пленочного электрода) и $\Psi(\bar{\vartheta}) = \vartheta' - \frac{C_0^0}{3\lambda}$, $\bar{\vartheta}$ (для сферического электрода) приведены соответственно на рис. 1 и 2. Для пленочного электрода при $\bar{\vartheta} \geq 0,32$ и для сферического электрода при $\bar{\vartheta} \geq 0,4$ графики в указанных координатах являются прямыми линиями с тангенсом угла наклона, близким к единице. В этом случае можно записать:

$$\text{для пленочного электрода} \quad \vartheta' - \vartheta = \frac{C_0^0}{q}; \quad (5)$$

$$\text{для сферического электрода} \quad \vartheta' - \bar{\vartheta} = \frac{C_0^0}{3\lambda}. \quad (6)$$

Определив опытным путем величины $\bar{\vartheta}$ и ϑ' , можно, не используя метод добавок или калибровочный график, определить C_0^0 или, используя рис. 1 (для пленки) и рис. 2 (для сферы) или при любом $\bar{\vartheta}$, вычис-

Рис. 1. Зависимость величины $\vartheta' - \frac{C_0^0}{q}$ от $\bar{\vartheta}$ для ртутного пленочного электрода

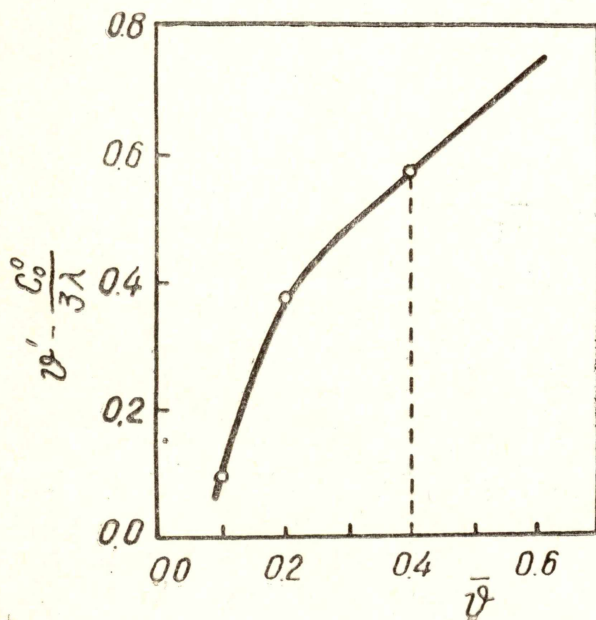
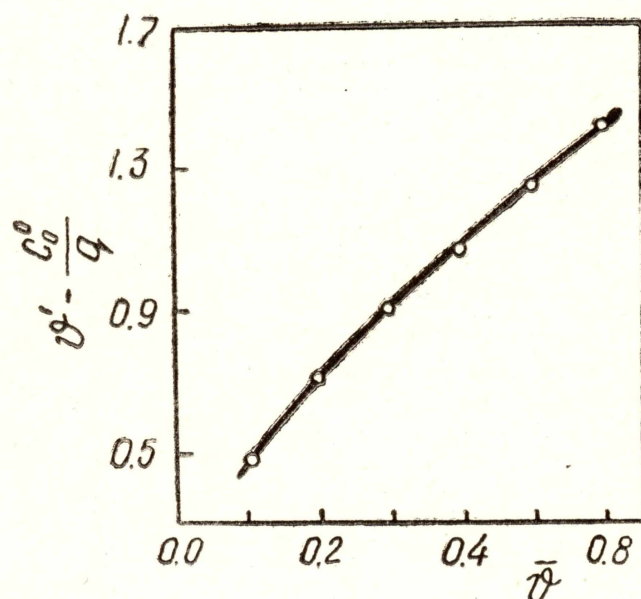


Рис. 2. Зависимость величины $\vartheta' - \frac{C_0^0}{3\lambda}$ от $\bar{\vartheta}$ для ртутного сферического электрода

лить из выражений (3) для пленки и (4) для сферы, или при $\vartheta \geq 0,32$ (для пленки) вычислить из выражения (5) и при $\vartheta \geq 0,4$ (для сферы) вычислить из выражения (6).

Выводы

Предложен расчетный метод определения концентрации растворов анодной амальгамной вольтамперометрией при постоянном токе на ртутных пленочном и сферическом электродах для амальгам, окисляющихся обратимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. И. Баканов. (Настоящий сборник).
 2. М. С. Захаров, В. В. Пнев. (Настоящий сборник).
-