

**К ТЕОРИИ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
МЕТОДА АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ НА РТУТНОМ
ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. Ф. ЯНКАУСКАС

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Ртутный пленочный электрод [1, 2] находит себе все более широкое применение в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН) благодаря его более высокой чувствительности и разрешающей способности по сравнению со стационарной ртутной каплей.

Под разрешающей способностью (j) метода АПН при данной разнице потенциалов ($\Delta\phi_{12}$) обоих элементов следует понимать отношение максимального тока анодного растворения (тока пика, I_1) мешающего элемента к току пика (I_2) определяемого элемента при заданной ошибке (g), получающейся из-за наложения тока пика (I_1) определяемого элемента на ток (i_1) нисходящей ветви тока анодного растворения мешающего элемента, если мешающий элемент является более электроположительным, или на ток восходящей ветви тока анодного растворения мешающего элемента, если мешающий элемент является более электроотрицательным элементом (по сравнению с определяемым элементом). Отсюда:

$$J = \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{i_1}{i_1} = \frac{I_1}{i_1} \cdot \frac{i_1}{I_2} = P \cdot g. \quad (1)$$

$$P = \frac{I_1}{i_1}; \quad g = \frac{i_1}{I_2}, \quad (2)$$

где P — коэффициент разрешающей способности.

Таким образом, задача теоретического вычисления разрешающей способности j сводится к выводу математического соотношения для зависимости коэффициента разрешающей способности P от разницы потенциалов пиков $\Delta\phi_{12}$ обоих элементов и от других факторов. Для этого надо знать теоретические выражения для тока пика и тока нисходящей ветви на ртутном пленочном электроде.

В настоящее время строгое выражение для тока анодного растворения металла из пленки амальгамы получено только в интегральной форме [1, 3, 4], а численные расчеты сделаны только для тока пика [3, 4]. Поэтому в данной статье будет рассмотрен предельный случай необратимого электродного процесса, для которого можно получить сравнительно простое аналитическое выражение, когда растворение металла из пленки амальгамы лимитируется только скоростью электрохимической реакции. При этом концентрацию атомов металла на поверхности амальгамы можно принять приблизительно равной концентрации металла внутри пленки амальгамы. А распределение ионов

металла в растворе при полностью необратимом процессе не будет влиять на кинетику электродного процесса. Для рассматриваемого случая можно, очевидно, написать

$$i = z \cdot F \cdot S \cdot K_b \cdot C_a^s; \quad K_b = K_s e^x; \quad C_a^s = C_a = \frac{q}{z \cdot F \cdot v}; \quad (3)$$

$$x = \frac{\beta}{b^1} (\varphi - \varphi^\circ) = \frac{\beta}{b^1} Wt; \quad b^1 = \frac{RT}{zF}, \quad (4)$$

где K_b , K_s — константы скорости электрохимической реакции соответственно при потенциалах $\varphi=0$ и $\varphi=\varphi^\circ$; φ° — стандартный потенциал; C_a^s — концентрация атомов металла по поверхности амальгамы, z -атом/см³, равная в рассматриваемом случае средней концентрации C_a металла в амальгаме; q — количество электричества, соответствующее количеству металла, которое еще осталось в амальгаме к моменту времени t ; t — время анодного растворения металла при линейном изменении потенциала, отсчитываемое от стандартного потенциала; v , S — объем и поверхность ртути в пленочном электроде; β — коэффициент переноса заряда при анодном процессе; W — скорость изменения потенциала, вольт/сек; z — число электронов, участвующих в электродном процессе, на один атом металла; F , R , T — имеют обычное значение.

Учитывая, что $i = -dq/dt$ и $v/S = l$, получим из (3) и (4)

$$\frac{dq}{q} = -N e^{-x} dx; \quad N = \frac{RT}{F} \frac{1}{l \cdot W} \cdot \frac{K_s}{z \cdot \beta} \quad (5)$$

(l — толщина пленки амальгамы). Интегрирование уравнения (5) дает

$$q = q_0 e^{-N(e^x - 1)}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (3), получим*

$$\left. \begin{aligned} i &= M \exp[x - N(e^x - 1)]; & M &= \frac{K_s}{l} q_0, \\ \ln i &= \ln M + x - N(e^x - 1). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Уравнение (7) дает выражение для нисходящей ветви тока анодного растворения металла из пленки амальгамы при $\varphi > \varphi_n$ и выражение восходящей ветви при $\varphi < \varphi_n$ (φ_n — потенциал анодного пика). Для того, чтобы найти значение $\varphi = \varphi_n$, приравняем нулю производную $\partial \ln i / \partial x = 0$. При этом получим

$$e^{x_n} = \frac{1}{N}; \quad x_n = -\ln N. \quad (8)$$

Выражение для тока пика получим, подставляя формулу (8) в (7) и выражая M и N из соотношений (5) и (7):

$$\ln I = \ln \frac{M}{eN} + N; \quad I = \frac{M}{eN} e^N \quad (9)$$

$$I = \frac{F}{RT} \frac{\beta \cdot z \cdot W}{e} q_0 \exp \left[\frac{RT}{F} \frac{1}{l \cdot W} \cdot \frac{K_s}{z \cdot \beta} \right]. \quad (10)$$

Площадь q_0 под кривой i , φ при анодном растворении металла, которая входит в формулу (10), можно выразить при отсутствии истощения с помощью очевидных соотношений

$$q_0 = z \cdot F \cdot C_a \cdot t = z \cdot F \cdot C_a \cdot V \cdot B = i_e t_e = K_e \cdot S \cdot C_u \cdot t_e \quad (11)$$

* Аналогичное уравнение в другом виде и другим путем получили Брайнина [5] для тонких твердых пленок в предположении, что активность металла в пленке пропорциональна количеству металла в тонкой пленке, и Иголинский [6] для пленки ртути.

или при наличии истощения раствора в процессе предварительного электролиза [7]:

$$\left. \begin{aligned} q_0 &= z \cdot F \cdot C_a \cdot v = z \cdot F \cdot C_a \cdot V \cdot \gamma = \int_0^{t_e} i_e dt \\ \gamma &= 1 - e^{-B}; \quad B = \frac{K_e}{z \cdot F} \cdot \frac{St_e}{V} \end{aligned} \right\}, \quad (12)$$

где γ — степень истощения раствора; B — безразмерный параметр, характеризующий степень истощения раствора; i_e — ток электролиза из перемешиваемого раствора при постоянном потенциале, соответствующем предельному току катодного выделения металла; K_e — коэффициент тока электролиза; V — объем раствора; C_a — концентрация ионов в растворе, z -ион/см³; t_e — продолжительность электролиза, сек.

Учитывая соотношение (8), преобразуем формулу (9):

$$\ln I = \ln M + x_n - Ne^{-x_n}. \quad (13)$$

Из формул (7) и (14) с учетом (4) получим выражение для коэффициента разрешающей способности

$$\lg P = \lg \frac{I}{i} = 0,434 \exp \left[\frac{F}{RT} y \right] - \frac{F}{2,3RT} \cdot y - 0,434, \quad (14)$$

где $y = \beta \cdot z \cdot \Delta\varphi_{12} = \beta z (\varphi_{n2} - \varphi_{m1}) > 1$.

Из формулы (15) видно, что коэффициент разрешающей способности при данной температуре зависит только от одного параметра y , т. е. от разницы потенциалов пиков, коэффициента ионизации β и от числа электронов z (от зарядности ионов металла). Интересно отметить, что в рассматриваемом предельном случае, в отличие от ртутной капли, коэффициент P не зависит от параметра $\epsilon = (D/z \cdot W \cdot l^2)^{1/2}$, т. е. не зависит от коэффициента диффузии металла в ртути D , скорости изменения потенциала W и толщины пленки ртути l .

Вычисляя из формулы (14) коэффициент разрешающей способности P при данных β , z и $\Delta\varphi_{12}$ (т. е. при данном y), можно по формуле (1) оценить разрешающую способность метода амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде.

Выводы

Для предельного случая тонкой ртутной пленки и медленного линейного изменения потенциала при необратимом электродном процессе получено теоретическое выражение для разрешающей способности метода амальгамной полярографии с накоплением.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иголинский. Диссертация. ТПИ, Томск, 1963.
2. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Сб «Методы анализа хим. реактивов». Всес. НИИ химреактивов и особо чистых веществ, вып. 5—6, М., 1963.
3. W. De-Vries, E. van Dalen. J. Electroanal. Chem. 8, 366, 1964.
4. W. De-Vries, J. Electroanal. Chem., 9, 448, 1965.
5. Х. З. Брайнина, Е. М. Ройзенблат, В. Б. Белявская. Завод. лабор., 28, 1047, 1962.
6. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ (в печати).
7. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН, № 5, 76, 1963.