

К ВОПРОСУ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЫСОТЫ ОБРАТИМОГО АНОДНОГО ПИКА НА СТАЦИОНАРНОМ РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В МЕТОДЕ АПН

Ю. А. КАРБАИНОВ, С. Н. КАРБАИНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Изучение влияния температуры на скорость электродного процесса в методе амальгамной полярографии с накоплением (методе АПН) представляет большой интерес в связи с тем, что результаты такого изучения дают возможность получить ценные сведения о закономерностях процесса анодного растворения металла из амальгамы. В настоящей работе получены определенные математические соотношения по зависимости высоты обратимого анодного пика от температуры на стационарном ртутном капельном электроде (стац.р.к.э.) с учетом скорости изменения потенциала (ω) и размеров электрода (r) для различных случаев истощения раствора в процессе предварительного электролиза.

Предполагая, что зависимость высоты анодного пика (I_a) от температуры (T) определяется практически только температурной зависимостью коэффициента анодного пика (K_a) и коэффициента электролиза (K_e), мы получили:

$$Y = \frac{I_a}{a_T} = \frac{\alpha^{1/2} (1 - e^{-B\alpha})}{G_T + e^{\rho\alpha}}; \quad (1) \quad \alpha = \frac{E_{D_0}}{2RT}; \quad (2) \quad \rho = \frac{E_{DR}}{E_{D_0}}; \quad (3)$$

$$B_x = \frac{K_{R,T}}{zF} \cdot S \cdot \frac{\tau}{V} \cdot e^{-z}; \quad (4) \quad \sigma_T = 66,9 \cdot D_{R,T}^{1/2} \frac{R^{1/2}}{z^{1/2} \cdot F^{1/2}} \cdot \frac{1}{r \cdot \omega^{1/2}}; \quad (5)$$

$$a_T = \frac{0,446 \cdot z^{3/2} \cdot F^{3/2} \omega^{1/2} \cdot D_{R,T}^{1/2} \cdot S \cdot C_0 \cdot Y}{R^{1/2} \cdot \Theta^{1/2} \cdot v}; \quad (6) \quad \Theta = \frac{E_{D_0}}{2R}. \quad (7)$$

Здесь E_{D_0} и E_{DR} — энергии активации процессов диффузии ионов в растворе и атомов металла в амальгаме соответственно; K_{RT} , D_{RT} — постоянные, не зависящие от температуры; z — число электронов, участвующих в электродном процессе; S — поверхность электрода; v — объем электрода; V — объем раствора; τ — время электролиза; F — постоянная Фарадея.

Соотношение (1) дает общий характер зависимости относительной высоты обратимого анодного пика (Y) от температуры на стац.р.к.э. в широком интервале изменений r и ω .

Для случая, когда $r \ll 1$ и $\omega \ll 1$, $\sigma_T \gg e^{\rho\alpha}$, тогда из (1) имеем

$$Y^{**} = \frac{I_a \sigma_T}{a_T} = \alpha^{1/2} (1 - e^{-B\alpha}). \quad (8)$$

В другом предельном случае, в условиях линейной полубесконечной диффузии, когда $\sigma_T \ll e^{\rho\alpha}$, вместо (1) можно записать

$$Y^{**} = \alpha^{1/2} \cdot e^{-\rho\alpha} (1 - e^{-B\alpha}). \quad (9)$$

Проанализируем выражение (1) в зависимости от величины V_x . Для случая, когда $V_x \ll 0,05$, т. е. истощение раствора в процессе предварительного электролиза отсутствует, из (1) получаем

$$Y_1 = \frac{x^{1/2} e^{-x}}{\sigma_T + e^{fx}} \quad (10); \quad \text{где } Y_1 = \frac{I_a}{a_T \cdot V_T} \quad (11); \quad V_T = \frac{K_{L,T}}{z \cdot F} \cdot S \cdot \tau \cdot V. \quad (12)$$

Из (10) вытекают два частных соотношения для относительной высоты обратимого анодного пика на стац.р.к.э.:

а) если температура анализируемого раствора изменяется только в стадии электролиза, из (10) имеем:

$$Y_{1,e} = \frac{I_a}{a_T \cdot V_T} = e^{-x}; \quad (13)$$

б) если температура раствора изменяется только в стадии анодного растворения амальгамы, то

$$Y_{1,0} = \frac{I_a}{a_T \cdot V} = \frac{x^{1/2}}{\sigma_T + e^{fx}}. \quad (14)$$

Когда $V_x \gg 3$, т. е. имеет место практически полное истощение раствора в процессе электролиза, из (1) получим:

$$Y_2 = \frac{x^{1/2}}{\sigma_T + e^{fx}} \quad (15).$$

Высота обратимого анодного пика в этом случае согласно (15) изменяется с изменением температуры только в стадии анодного растворения амальгамы.

Численная оценка степени увеличения высоты обратимого анодного пика с температурой при повышении ее от 25 до 75°С при различных значениях E_{D_0} , проведенная для ртутного пленочного электрода и стац.р.к.э., показывает, что более резкое увеличение высоты пика при повышении температуры, а, следовательно, и чувствительности метода, наблюдается в случае ртутного капельного электрода.

По уравнениям (10), (13) и (14) рассчитана зависимость относительной высоты обратимого анодного пика от температуры на ртутном капельном электроде. Расчетные данные получены в интервале изменения температуры 25—100°С при следующих условиях: $r = 4,25 \cdot 10^{-2}$ см; $\omega = 1,4 \cdot 10^{-2}$ в/сек; $D_R = 5,92 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-472/T}$; $z = 2$; $E_{D_0} = 6 \cdot 10^3$ кал/моль.

Из анализа этих данных следует: когда температура анализируемого раствора изменяется только в стадии электролиза, то высота обратимого анодного пика в указанных условиях увеличивается в 2,8 раза. Если же температура анализируемого раствора изменяется как в стадии электролиза, так и в стадии анодного растворения амальгамы, увеличение высоты обратимого анодного пика при изменении температуры от 25 до 100°С наблюдается в 2,9 раза.

Выводы

Получены математические соотношения, связывающие высоту обратимого анодного пика на стационарном ртутном капельном электроде с температурой (через величину x) с учетом скорости изменения потенциала и размеров электрода для различных случаев истощения раствора в процессе предварительного электролиза.

Показано, что более резкое увеличение чувствительности метода АПН при использовании повышенных температур наблюдается в случае стационарного ртутного капельного электрода. Степень увеличения чувствительности за счет температуры зависит от природы растворителя, т. е. от величины энергии активации процесса диффузии ионов в растворе электролита.