

В. А. ИГОЛИНСКИЙ, В. Ф. ЯНКАУСКАС, В. И. ВЕРЕЩАГИН

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ГЛУБИНУ АНОДНОГО ПИКА В АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

На основании некоторых теоретических соображений нами было показано [1], что глубина анодного пика в амальгамной полярографии, а следовательно, и чувствительность, сильно зависят от геометрической формы электрода.

В качестве электрода для определения 10^{-13} — 10^{-12} моля примесей методом амальгамной полярографии с предварительным накоплением на стационарном электроде был предложен ртутный пленочный электрод [2]. Затем была развита теория амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде и выведены уравнения вольт-амперных кривых, получающихся на этом электроде [3].

Теоретические и экспериментальные исследования показали очень высокую чувствительность (на 2—3 порядка выше чувствительности стационарного капельного электрода) и высокую разрешающую способность пленочного электрода. Эти качества пленочного электрода представляют большую ценность для практических целей определения очень малых примесей (до $10^{-9}\%$) в полупроводниковых и особо чистых материалах.

Для подтверждения теории и разработки методики определения микропримесей с применением ртутного пленочного электрода, а также для выбора оптимальных условий при полярографировании, необходимо было изучить влияние ряда факторов на глубину анодного пика на пленочном электроде.

Нами было изучено влияние концентрации металла в растворе, времени предварительного электролиза и скорости изменения налагаемого при съемке полярограммы напряжения на глубину анодного пика.

При изучении влияния концентрации металла в растворе на глубину анодного пика было показано, как это и следовало ожидать на основании теоретических соображений, что глубина пика прямо пропорциональна концентрации ионов металла в растворе. Аналогичная зависимость наблюдается и для стационарного ртутного капельного электрода. Пример зависимости глубины пика от концентрации (градуировочный график) приведен для цинка на фоне $0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ на рис. 1.

Из градуировочного графика видна очень высокая чувствительность электрода, так как пригодные для практических замеров пики получают еще при концентрации ионов металла порядка 10^{-11} моля литр.

Пропорциональность между глубиной пика и концентрацией обуславливает возможность аналитического применения электрода. На рис. 2 приведена зависимость глубины пика цинка от времени электро-

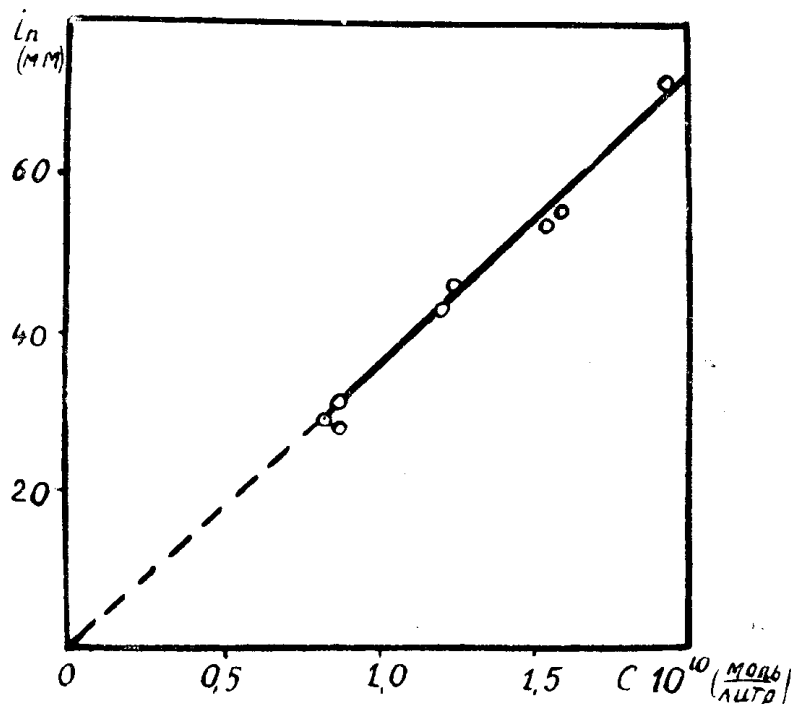


Рис. 1. Зависимость высоты анодного пика от концентрации цинка в растворе. Фон 0,1 М NH_4Cl ; объем раствора 10 мл; электрод — серебряная проволока с пленкой ртути толщиной 2 микрона; площадь электрода 0,5 cm^2 , время предварительного электролиза 5 минут при потенциале — 1,55 в; скорость падения потенциала 16 мВ/сек; чувствительность гальванометра 0,55 мА/см.

лиза. Из графика видно, что для небольших времен предварительного электролиза (до 15 минут) соблюдается прямая пропорциональность между глубиной пика и временем электролиза, которая нарушается при времени электролиза большем 15 минут.

Нарушение это обусловлено истощением раствора в процессе электролиза. Подобное явление наблюдается также и для стационарного ртутного капельного электрода. Наиболее интересные данные были нами получены при изучении влияния скорости изменения потенциала на глубину анодного пика.

Шевчик и Рендлс, изучая катодное восстановление катионов в случае полубесконечной диффузии, получили уравнение вольт-амперной кривой при линейно меняющемся потенциале. Из уравнения Шевчика — Рендлса следует, что глубина пика пропорциональна корню квадратному из скорости изменения потенциала. Это было подтверждено ими на примере ряда пиков. В случае полубесконечного характера диффузии уравнение Шевчика — Рендлса должно быть справедливо также и для анодных процессов растворения амальгам. Таким образом, и в этом случае должна наблюдаться пропорциональность между глубиной анодного пика и квадратным корнем из скорости изменения потенциала.

Однако из полученных нами уравнений вольт-амперных кривых, выведенных с учетом ограниченного характера диффузии, следует, что при малых скоростях изменения потенциала глубина анодного пика должна быть пропорциональна первой степени скорости изменения потенциала.

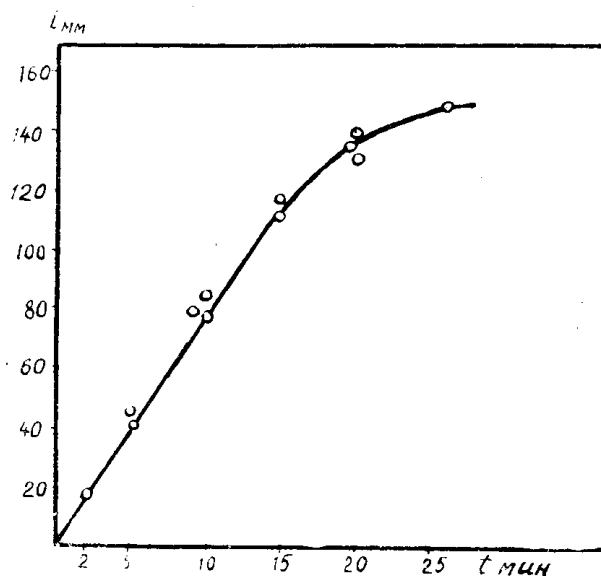


Рис. 2. Зависимость высоты анодного пика цинка от времени электролиза (условия см. рис. 1).

Эта зависимость наблюдается до некоторого «предельного» значения скорости, а затем постепенно изменяется, приближаясь к зависимости, вытекающей из уравнения Шевчика — Рендлса.

Глубина анодного пика будет пропорциональна квадратному корню из скорости изменения потенциала, если за время съемки пика фронт диффузии не успевает распространиться до границ электрода. Время продвижения фронта диффузии приближенно можно записать следующим образом [4]:

$$t \approx x^2/D, \quad (1)$$

где t — время продвижения фронта диффузии на расстояние x ;
 D — коэффициент диффузии.

Время съемки пика можно считать за время изменения потенциала от равновесного до потенциала пика

$$t_1 = \left| \frac{\varphi_n - \varphi_p}{W} \right|, \quad (2)$$

где φ_n — потенциал пика;
 φ_p — равновесный потенциал;
 W — скорость изменения потенциала.

Если выполняется неравенство $t_1 < t$, то есть

$$\left| \frac{\varphi_n - \varphi_p}{W} \right| < x^2/D \quad \text{или} \quad W > \left| \frac{D(\varphi_n - \varphi_p)}{x^2} \right|, \quad (3)$$

где x — линейные размеры электрода, то будет наблюдаться пропорциональность пика \sqrt{W} . Таким образом, для всех W больших $W' = \left| \frac{D(\varphi_n - \varphi_p)}{x^2} \right|$ будет справедливо уравнение Шевчика — Рендлса.

Для W значительно меньших W^1 будет наблюдаться пропорциональность пика первой степени W . Для проверки последнего утверждения нами было изучено влияние скорости изменения потенциала в широком интервале изменения на глубину анодных пиков, получаемых на пленочном электроде, на примере анодных зубцов цинка, кадмия и свинца.

Результаты изучения приведены в табл. 1, 2 и 3 и на рис. 3, 4, 5.

Таблица 1

Влияние скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца Zn

Условия опыта	№ п.п.	Скорость изменения потенциала (mv/мин)	Чувствительность (a/м.м)	Высота пика, м.м	Средняя высота, м.м	Ток пика (a)
$V=10$ мл; фон $-0,1$ н $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\varphi_{\text{эл}}=-1,5$ в (отн. нас. хлор-серебр. эл.); $\tau_{\text{эл}}=6$ минут, выдержка после выключения азота 1 минута.	1	100	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	54	54	$20 \cdot 10^{-8}$
	2	200	"	108	108	$40,5 \cdot 10^{-8}$
	3			62		
	4			64		
	5			100		
	6			185		
	7	400	"	204	195	$73 \cdot 10^{-8}$
	8	2400	$20=2,9 \cdot 10^{-8}$	108	108	$313 \cdot 10^{-8}$
	9	4800	$30=4,35 \cdot 10^{-8}$	127	127	$552 \cdot 10^{-8}$
	10	9600	$50=7,25 \cdot 10^{-8}$	95	96	$688 \cdot 10^{-8}$
	11	19200	$100=1,45 \cdot 10^{-7}$	120	120	$1240 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2

Влияние скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца Cd

Условия опыта	№ п.п.	Скорость изменения потенциала, мв/мин	Чувствительность, a/м.м	Высота пика, м.м	Средняя высота, м.м	Ток пика, (a)
$V=10$ мл; фон $-0,1$ н $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\varphi_{\text{эл}}=-1,5$ в (отн. нас. хлор-серебр. эл.); $\tau_{\text{эл}}=6$ минут, выдержка после выключения азота 1 минута	1	100	$1/300=3,75 \cdot 10^{-9}$	20	20	$7,5 \cdot 10^{-8}$
	2	200	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	40	40	$15 \cdot 10^{-8}$
	3					
	4					
	5					
	6				72	
	7	400	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	82	77	$29 \cdot 10^{-8}$
	8	2400	$2=2,9 \cdot 10^{-8}$	57	57	$165 \cdot 10^{-8}$
	9	4800	$30=4,35 \cdot 10^{-8}$	72	72	$323 \cdot 10^{-8}$
	10	9600	$50=7,25 \cdot 10^{-8}$	90	90	$652 \cdot 10^{-8}$
	11	19200	$100=1,45 \cdot 10^{-7}$	78	78	$1130 \cdot 10^{-8}$

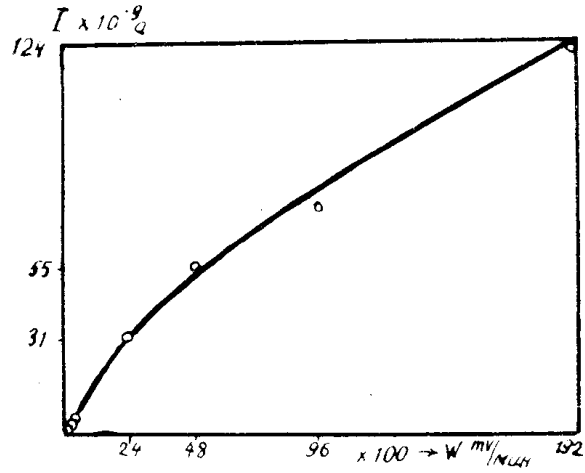


Рис. 3. Зависимость высоты пика цинка от скорости изменения потенциала.

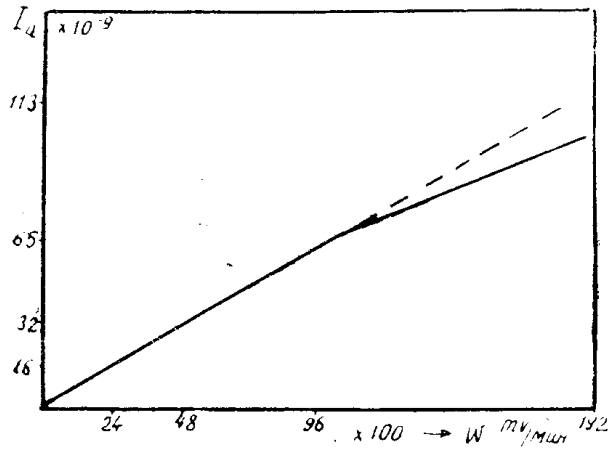


Рис. 4. Зависимость высоты пика кадмия от скорости изменения потенциала.

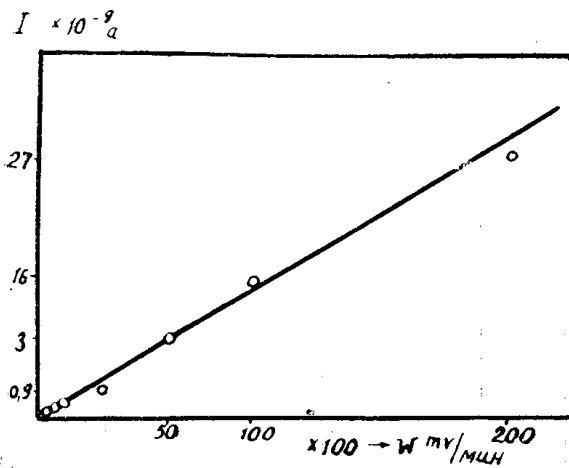


Рис. 5. Зависимость высоты пика свинца от скорости изменения потенциала.

Как видно из рисунков, действительно наблюдается зависимость, предсказанная теоретически.

Таблица 3

Влияние скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца Pd

Условия опыта	№ п.п.	Скорость изм. потенц, мв/мин	Чувствительность, а/мм	Высота пика, в мм	Средняя высота, м.м	Ток пика (а)
$V=10$ мв; фон $-0,1$ н $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\tau_{эл}=-1,5$ в; $\tau=6$ мин	1	100	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	6	6	$2,25 \cdot 10^{-8}$
	2	200	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	12	12	$4,6 \cdot 10^{-8}$
	3					
	4					
	5					
	6				22	
	7	400	$1/100=3,75 \cdot 10^{-9}$	25	24	$9,0 \cdot 10^{-8}$
	8	2400	$200=2,9 \cdot 10^{-8}$	9	9	$26 \cdot 10^{-8}$
	9	4800	$30=4,35 \cdot 10^{-8}$	15	15	$65,3 \cdot 10^{-8}$
	10	9600	$50=7,25 \cdot 10^{-8}$	22	22	$159 \cdot 10^{-8}$
	11	19200	$100=1,45 \cdot 10^{-7}$	19	19	$277 \cdot 10^{-8}$

Эта зависимость позволяет решить вопрос об оптимальном значении скорости изменения потенциала при полярографировании.

Раньше, исходя из уравнения Шевчика—Рендлса, считали, что нужно применять как можно меньшую скорость изменения потенциала, так как при этом увеличивается соотношение высоты пика к мешающему емкостному току.

Теперь, основываясь на более точном уравнении, можно сказать, что оптимальным значением скорости изменения потенциала будет как раз то «предельное» значение скорости изменения, до которого выполняется условие пропорциональности между высотой пика и скоростью изменения потенциала. Это является важным практическим выводом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. О максимальной чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением и пути ее повышения. Зав. лаб. (в печати).
2. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. О повышении чувствительности метода амальгамной полярографии. Материалы II Всесоюзного совещания по полярографии, Казань, 1962.
3. В. А. Иголинский. Теория амальгамной полярографии на ртутном пленочном электроде. ЖВХ (в печати).
4. Даркен, Гурри. Физическая химия металлов. Металлургиздат, 1961.