

КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ЗУБЦА НА РТУТНОМ ПЛЁНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ (АПН)

Л. Ф. ТРУШИНА, В. М. ПИЧУГИНА

Теория амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном пленочном электроде для обратимых процессов развита в работе [1]. В этой работе приведено также решение ряда методических вопросов АПН на ртутном пленочном электроде и изучено влияние некоторых факторов на глубину и форму анодных пиков. Теория анодной вольтаметрии на плоском ртутном пленочном электроде и проведение теоретических численных расчетов по влиянию ряда факторов (скорости изменения потенциала, толщины пленки) на глубину и форму анодного зубца приводится также в работах [2, 3].

Целью данной работы является опытное определение констант анодного зубца в методе АПН на стационарном ртутном пленочном электроде для ряда элементов на разных фонах и уточнение некоторых положений работы [1] на более широком экспериментальном материале.

Для тока пика обратимого процесса, протекающего на ртутном пленочном электроде, воспользуемся теоретической предельной формулой из [1], которая справедлива при малых значениях скорости изменения потенциала:

$$I = \frac{8F}{\pi^2(RT/F)} \cdot z^2 \omega \cdot l \cdot S \cdot C_a, \quad (1)$$

Выражение (1) можно представить так:

$$I = K_{пл} \cdot \omega \cdot Q, \quad (2)$$

где

$$K_{пл} = \frac{8F}{\pi^2(RT/F)} \cdot z^2 = 3,05 \cdot 10^6 z^2 (25^\circ\text{C}). \quad (3)$$

$$Q = l \cdot S \cdot C_a. \quad (4)$$

Здесь $K_{пл}$ —константа анодного зубца на пленочном электроде, кул/вольт. г-атом; q —площадь под зубцом, кулон; z —число электронов, принимающих участие в процессе анодного растворения амальгамы; l —толщина ртутной пленки, см; S —поверхность пленочного электрода, см²; C_a —концентрация атомов металла в амальгаме, г-ат/см³; ω —скорость изменения потенциала, в сек; F —число Фарадея. 96500 кул/см².

Выражение (1) справедливо, как следует из [1], при следующих условиях:

$$\frac{zF\omega}{RT} \ll \frac{\pi^2 D_R}{l^2},$$

или

$$\omega \ll \frac{\pi^2 RT}{F} \cdot \frac{D_R}{z \cdot l^2}, \quad (5)$$

где D_R — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме, $\text{см}^2/\text{сек}$.

Из соотношения (3) видно, что константа анодного зубца на пленочном электроде $K_{\text{пл}}$ не зависит от толщины ртутной пленки и скорости изменения потенциала (в тех пределах, где справедливо условие (5)).

С другой стороны, из параметрической теории метода амальгамной полярографии с накоплением [4], имеем эмпирическую формулу:

$$I_a = K_a \cdot S \cdot C_a, \quad (6)$$

где K_a — константа анодного зубца $a. \text{см}/z\text{-атом}$. С учетом (4) и соотношения $K_a = K'_a \omega$ приводим (6) к виду (2):

$$I_a = K_{\text{пл}} \cdot \omega \cdot Q. \quad (2a)$$

Тогда между $K_{\text{пл}}$ и K_a будут справедливы следующие соотношения:

$$K_{\text{пл}} = \frac{K_a}{l \cdot \omega} = \frac{K'_a}{l}. \quad (7)$$

Из этих выражений видно, что константа анодного зубца на стационарном ртутном капельном электроде (висящая капля) зависит от размера электрода и скорости изменения потенциала.

Значение константы анодного зубца на ртутном пленочном электроде можно получить, пользуясь соотношениями (2a) и (4):

$$K_{\text{пл}} = zF \frac{l}{\omega \cdot q}. \quad (8)$$

По этой формуле, зная величину площади под зубцом q , глубину зубца l и скорость изменения потенциала ω , можно определить $K_{\text{пл}}$. Следует отметить, что при постоянном значении площади, занимаемой анодным пиком при снятии вольтамперной кривой, отношение $\frac{l}{\omega}$

должно оставаться постоянным.

Используя понятие эффективной ширины полузубца, данное в работе [5], имеем:

$$\frac{\delta_{\text{эф}}}{\omega} = \frac{\delta \cdot \nu}{\omega} = \frac{q}{I},$$

или

$$\delta \cdot \nu = \frac{q \omega}{I}, \quad (9)$$

где ν — коэффициент ширины анодного полузубца, $\nu = \frac{\delta_{\text{эф}}}{\delta}$. Из выражений (8) и (9) находим:

$$K_{\text{пл}} \cdot \delta \cdot \nu = zF = \text{const},$$

откуда

$$\nu = \frac{zF}{\delta \cdot K_{\text{пл}}}. \quad (10)$$

Таблица I

№ п.п.	Элемент	z	Номер фона *)	$1 \cdot 10^6 a$	$q \cdot 10^5$ кулон	$K_{пл} \cdot 10^8$ кул./с- г/атом	δ мв	γ	$(-\varphi)_{эл, в}$ (нас. к. э.)	$(-\varphi)_{п, в}$ (нас. к. э.)	$\frac{K_{пл} \cdot 10^{-5}}{z^2}$	$\frac{K_{пл} \cdot 10^{-6}}{z^{3,2}}$
1	Tl	1	1	1,33	3,0	1,06	90	1,07	1,0	10,6	10,6	10,6
2	Cd	2	2	0,66	2,0	0,83	96	1,33	1,0	0,5	8,3	8,3
3	Cu	2	1	2,3	2,8	4,35	42	1,14	1,4	0,6	6,6	9,36
4	Pb	2	3	1,5	1,8	4,00	40	1,08	1,4	0,55	7,0	9,89
5	Zn	2	4	3,4	4,2	3,90	46	1,07	1,0	0,15	9,8	13,8
6	Bi	3	2	0,84	2,3	2,50	60	1,30	1,2	0,45	6,2	8,8
7	In	3	1	1,4	2,1	3,23	52	1,15	1,2	0,5	8,1	11,4
			5	1,25	1,9	3,10	96	1,12	1,6	1,1	4,8	6,7
			6	1,14	3,2	1,70	91	1,21	1,6	1,0	4,5	6,0
			7	1,50	0,65	7,43	38	1,11	0,5	0,1	9,2	14,2
			4	0,81	1,2	4,89	50	1,20	0,9	0,63	5,4	9,42

*) 1—0,1 М KNO₃; 2—0,1 М KOH; 3—0,1 М KCl; 4—0,25 М KOH+0,5 М эда (этилендиамин); 5—0,5 М KOH; 6—0,05 М KCl+
+0,25 М KOH; 7—6 М HCl.

Таким образом, коэффициент ширины анодного полузубца можно определить, пользуясь значениями ширины полузубца и константы анодного зубца на пленочном электроде.

Экспериментальная часть

Нами определены значения констант анодного тока на пленочном электроде $K_{пл}$ для элементов Tl, Cd, Cu, Pb, Zn, Bi, In на различных фонах. Опыты проводились с электролизером, конструкция которого описана в [6]. Кислород из анализируемых растворов удалялся очищенным азотом. Потенциал электролиза (отн. нас. к. э.) для различных элементов был различен и указан в табл. 1. Использовался ртутный пленочный электрод с поверхностью $S = 0,2 \text{ см}^2$, приготовленный из серебряной проволоочки радиусом $0,05 \text{ см}^2$. Концентрация ионов металла в растворе для различных элементов колебалась от $5 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/см}^3$ до $1 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/см}^3$. Время электролиза — 5 мин. Перемешивание раствора во время электролиза осуществлялось струей азота (50 мл/мин). Скорость изменения потенциала — $4 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$ при определении $K_{пл}$ для всех элементов, кроме Bi, где $\omega = 9 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 2

Элемент	$\omega \cdot 10^3$ в/сек	$I \cdot 10^6$ а	$\frac{I}{\omega} \cdot 10^4$ $\frac{а \cdot сек}{вольт}$	$K_{пл} \cdot 10^6$ $\frac{кул}{г \cdot г-атом}$	δ мв	γ
Tl	4	1,33	3,4	1,06	83	1,07
	5,7	2,08	3,6	1,10	85	1,03
	8	2,90	3,6	1,15	85	1,05
	12	3,96	4,1	1,10	85	1,09
	16	5,40	3,4	1,07	90	1,05
	125	44,3	3,5	1,10	90	1,03
	250	100	4,0	1,21	90	1,00
	500	163	3,2	1,12	92	1,03
	1000	387	3,9	120	94	1,00
Cd	4	2,20	5,5	4,30	40	1,12
	5,7	3,20	5,6	4,17	40	1,12
	8	4,50	5,6	4,35	40	1,10
	12	6,12	5,1	4,40	42	1,12
	16	9,61	6,0	4,22	40	1,14
	125	67	5,4	4,30	45	1,12
	250	127	5,1	4,5	45	1,10
	500	270	5,4	4,42	47	1,14
	1000	538	5,4	4,30	45	1,10

Экспериментальным путем изучено влияние скорости изменения потенциала и толщины ртутной пленки на величину константы анодного зубца $K_{пл}$. В интервале скоростей изменения потенциала $2 \cdot 10^{-3}$ — $16 \cdot 10^{-3} \text{ в/сек}$ исследования проводились на полярографе 7-77-4Б

(Венгрия), в интервале 0,125-1 в/сек—на осциллографическом полярографе ОИ-2 (табл. 2). Влияние скорости изменения потенциала на величину $K_{пл}$ изучалось для Тl и Cd на фоне 0,1 N KNO₃. Сбъем—раствора 5 мл. Концентрация ионов таллия и кадмия в растворе — $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л. Продолжительность электролиза—2 мин. Во всех опытах величина безразмерного параметра $B < 0,05$, что указывает на отсутствие истощения раствора. Толщина ртутной пленки—10 м. Потенциал электролиза для Тl и Cd—1,2 в (нас. к. э.). Выдержка перед снятием анодной полярограммы—20 сек. Пики, получаемые на осциллографическом полярографе, фотографировались на фотопленку.

В опытах по выяснению влияния толщины ртутной пленки на величину $K_{пл}$ (табл. 3) условия оставались те же. Толщина на ртут-

Таблица 3

Элемент	$l \cdot 10^4$ см	$I \cdot 10^6$ а	$d \cdot 10^5$ кулон	$\frac{K_{пл} \cdot 10^{-6}}{\text{кул}}$ в·г-атом	δ мв	γ
Тl	4	1,40	2,9	1,16	80	1,00
	6	1,38	3,0	1,10	83	1,03
	8	1,42	3,1	1,14	80	1,01
	10	1,33	3,0	1,06	87	1,01
	12	1,30	3,0	1,10	90	1,03
Cd	4	2,50	2,8	4,35	40	1,12
	6	2,45	2,75	4,30	40	1,12
	8	2,33	2,56	4,42	40	1,10
	10	2,30	2,58	4,30	42	1,12
	12	2,40	2,75	4,25	45	1,14

ной пленке увеличивалась последовательно от 4 м до 12 м. Каждый опыт повторялся не менее трех раз. Толщина ртутной пленки контролировалась по количеству электричества, проходящего через электрод при электрическом наращивании пленки ртути. Скорость изменения потенциала в этой серии опытов — $4 \cdot 10^{-3}$ в/сек.

В табл. 1 приведены результаты численных расчетов констант анодного зубца на пленочном электроде для различных элементов, полученных из наших опытных данных, и сравнение их с $K_{пл}$, полученными по теоретической предельной формуле (1).

Обсуждение результатов

Новые опытные данные, полученные на пленочном электроде, подтверждают экспериментальные и теоретические выводы, полученные в [1], о независимости константы анодного пика на пленочном электроде $K_{пл}$ от толщины ртутной пленки и скорости изменения потенциала. Как видно из табл. 1, отношение величины глубины анодного зубца к скорости изменения потенциала остается примерно постоянным во всем интервале изменения ω .

Сравнение величины $\frac{K_{пл}}{z^2} = 3,05 \cdot 10^6$ кул/в г-атом, полученной в работе [1], с нашими опытными данными позволяет сделать вывод о том,

что теоретические значения, вычисленные по предельной формуле Иголинского, в 3-4 раза выше опытных, причем для многовалентных ионов ($z = 2$; $z = 3$) и необратимых процессов (для Zn, например) это расхождение больше. Следует обратить внимание и на тот факт, что зависимость $K_{пл}$ от числа электронов z слабее, чем квадратичная.

Как видно из табл. 4, лучше соблюдается постоянство величины $\frac{K_{пл}}{z^{3/2}}$.

Из табл. 1 и 2 следует также, что значение ширины полузубца δ остается приблизительно постоянным при изменении ω и толщины пленки, и, как следствие (10), коэффициент ширины анодного полузубца γ также не зависит от ω и l во всем интервале изменения этих величин.

Следует, однако, отметить, что при увеличении скорости изменения потенциала и толщины ртутной пленки смещение потенциала анодных пиков таллия и кадмия в положительную сторону обнаруживается сильнее, чем в работе [1] (рис. 1, 2). Этот факт находится, в большем согласии с данными, полученными в работе [3].

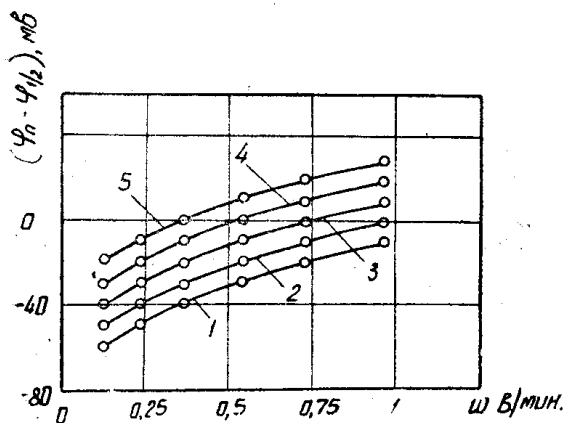


Рис. 1. Зависимость $(\varphi_n - \varphi_{1/2})$ от скорости изменения потенциала, ω , в/мин. Кривая 1 — $l = 4\mu$; 2 — $l = 6\mu$; 3 — $l = 8\mu$; 4 — $l = 10\mu$; 5 — $l = 12\mu$. Условия опытов: $\varphi_{эл} = -1,2$ в (нас. к. э.), продолжительность электролиза — 5 мин. $S = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $U = 2$ мВ

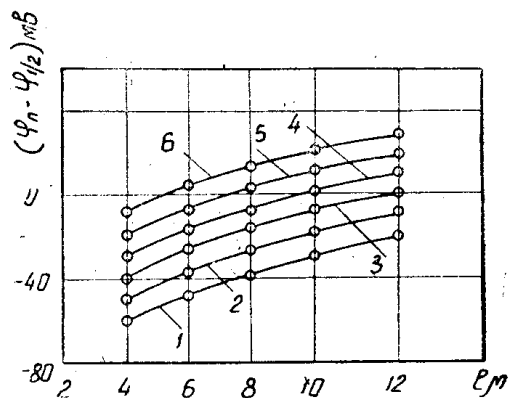


Рис. 2. Зависимость $(\varphi_n - \varphi_{1/2})$ от толщины ртутной пленки l , микрон. Кривая 1 — $\omega = 2 \cdot 10^{-3}$ в/сек; 2 — $\omega = 4 \cdot 10^{-3}$ в/сек; 3 — $\omega = 6 \cdot 10^{-3}$ в/сек; 4 — $\omega = 9 \cdot 10^{-3}$ в/сек; 5 — $\omega = 1,2 \cdot 10^{-2}$ в/сек; 6 — $\omega = 1,6 \cdot 10^{-2}$ в/сек.

Необходимо подчеркнуть, что значение коэффициента γ для различных элементов приблизительно постоянно и колеблется в узких пределах $\gamma = 1.1-1.2$. При этом незаметно влияния необратимости и числа электронов, принимающих участие в электродном процессе на величину γ .

Суммируя, можно сказать, что хотя теоретическая предельная формула выведена для обратимых процессов и малых скоростей изменения потенциала, она справедлива также для необратимых процессов и больших значений скорости изменения потенциала, то есть эта формула оказывается справедливой в более широких условиях, чем предполагалось при ее выводе.

В заключение выражаем благодарность доктору хим. наук профессору А. Г. Стромбергу за постоянное внимание к данной работе и ценные советы при ее обсуждении.

Выводы

1. Введено понятие константы $K_{пл}$ анодного зубца на ртутном пленочном электроде (кул/в г-атом).

2. Для двух элементов (таллия и кадмия) на новом фоне подтвержден теоретический и экспериментальный вывод Иголинского о независимости константы $K_{пл}$ от скорости изменения потенциала ($4 \cdot 10^{-3} - 4,0$ в/сек) и от толщины пленки (4—12 мк).

3. Для семи элементов на разных фонах определены численные значения константы анодного зубца $K_{пл}$, ширина анодного полузубца и коэффициент ширины анодного полузубца.

4. Обсуждены границы применимости и соответствие с опытом теоретической предельной формулы Иголинского для глубины анодного зубца на ртутном пленочном электроде при малой скорости изменения потенциала.

5. Показано, что коэффициент ширины анодного полузубца ν не зависит от скорости изменения потенциала и от толщины пленки и для разных элементов и фонов колеблется в узких пределах ($1,2 \pm 0,1$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иголинский. Диссертация. Томский политехнический институт, г. Томск, 1963.
2. W. de Vries, E van Dalen, J. Electroanal. Chem. 8, 366, 1964.
3. W. de Vries, J. Electroanal. Chem. 9, 448, 1965.
4. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
5. А. Г. Стромберг. Известия ТПИ, 128, 13, 1964.
6. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Завод, лабор., 27, 517, 1961.