

УРАВНЕНИЕ НИСХОДЯЩЕЙ ВЕТВИ АНОДНОГО ПИКА И ВРЕМЯ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ИЗ СТАЦИОНАРНОГО РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном электроде кинетическая (восходящая) ветвь анодного пика содержит в себе информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора. Нисходящая ветвь пика по своей природе является диффузионной, искажает близко расположенные пики и снижает разрешающую способность метода. В настоящей работе дается вывод

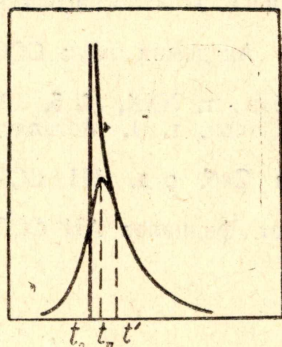


Рис. 1. Анодный бросковый ток и анодный пик. t_n — время достижения потенциала пика, t_0 — начало броскового тока.

уравнения нисходящей ветви пика и рассматриваются факторы, влияющие на ее крутизну.

Из уравнения анодного пика [1] следует, что в непосредственной близости за вершиной пика (при $t=t'$, рис. 1) концентрация атомов металла вблизи поверхности электрода становится близкой к нулю, следовательно, в дальнейшем процесс спада тока определяется только законами сферической диффузии из замкнутого объема. Если создать такие условия, чтобы в начальный момент времени концентрация металла у поверхности электрода сразу равнялась нулю, то возникающий при этом «бросковый» ток будет совпадать с нисходящей ветвью пика, начиная с момента времени t' (рис. 1). Найдем уравнение броскового тока на стационарный ртутный капельный электрод. Для этого необходимо решить второе уравнение

Фика для сферической диффузии.

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R(r, t)}{\partial r} \right), \quad (1)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad C_R(r, 0) &= C_R^0, \\ t > 0, \quad r = R, \quad C_R^s(R, t) &= 0, \\ t > 0, \quad r = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial C_R(r, t)}{\partial r} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где R — радиус электрода,
 D_R — коэффициент диффузии металла в амальгаме,
 C_R^0 — начальная концентрация металла в стац. р. к. э.

Решение краевой задачи (1) и (2) дает распределение концентрации металла внутри стац. р. к. э. (2).

$$C_R(r, t) = 2C_R^0 \frac{R}{r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\sin n\pi \frac{r}{R}}{n\pi} \exp \left[- (n\pi)^2 \frac{D_R t}{R^2} \right]. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что бросковый ток на стац. р. к. э. равен [7]

$$i = \frac{2zFC_R^0 SD_R}{R} \sum_{n=1}^{\infty} e^{- (n\pi)^2 \frac{D_R t}{R^2}}, \quad (4)$$

где S — площадь электрода.

Учитывая, что нисходящая ветвь анодного пика будет подчиняться уравнению (4) с момента времени $t = t'$ и что началом отсчета времен для броскового тока является момент времени, равный $t = t_0$, получим окончательное выражение для диффузионной ветви пика:

$$i_{\text{нисх.}} = - \frac{2zFC_R^0 SD_R}{R} \sum_{n=1}^{\infty} e^{- (n\pi)^2 \frac{D_R}{R^2} (t - t_0)}, \quad (5)$$

при $t \geq t'$.

При значениях безразмерного параметра $\lambda = \frac{D_R}{R^2} (t - t_0) \geq 0,11$ в уравнении (5) можно ограничиться первым членом ряда

$$i_{\text{нисх.}} = - \frac{2zFC_R^0 SD_R}{R} e^{- \frac{\pi^2 D_R}{R^2} (t - t_0)}. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует, что нисходящая ветвь спадает тем быстрее, чем больше коэффициент диффузии металла в ртути и чем меньше радиус стац. р. к. э. Поэтому увеличение радиуса стац. р. к. э. приводит к увеличению ширины полупика и ухудшает разрешающую способность метода амальгамной полярографии с накоплением.

В случае полубесконечной диффузии ток на стационарный сферический электрод (при $C^s = 0$) обратно пропорционален корню квадратному из времени [3]:

$$i = zFC_0^0 SD_0 \left(\frac{1}{\sqrt{D_0 \pi t}} + \frac{1}{R} \right), \quad (7)$$

где C_0^0 — начальная концентрация ионов металла в растворе;
 D_0 — коэффициент диффузии ионов металла в растворе.

Анализ уравнений (5) и (7) позволяет сделать ряд важных в практическом отношении выводов: диффузионная ветвь анодного пика в условиях амальгамной полярографии с накоплением спадает гораздо быстрее и, следовательно, занимает меньшую область потенциалов, чем аналогичная ветвь катодного пика. Вследствие этого близкие по потенциалам анодные пики меньше искажаются влиянием предыдущего пика,

что повышает разрешающую способность метода. Иными словами, отношение «сигнал — помеха» в амальгамной полярографии выше, чем в осциллографической*). С ростом радиуса электрода диффузионная ветвь анодного пика становится более пологой и, кроме того, из-за увеличения объема электрода сильно падает коэффициент накопления [4]. Из всего вышесказанного становится ясным, почему ртутные электроды с большой поверхностью («pool-electrode») не нашли широкого применения в области ультрамикрoанализа.

В [5] опытным путем было найдено, что время полного окисления металла из стац. р.к.э. не превышает 10 минут. Этот факт позволил авторам сформулировать условия съемки нескольких полярограмм на одной и той же капле без ее замены. Представляет интерес теоретическое рассмотрение этого вопроса с учетом диффузионного характера нисходящей ветви анодного пика.

Точное аналитическое выражение для времени выхода определенной доли металла из стац. р.к.э. в анодном цикле можно получить только в том случае, если известно уравнение зубца. Действительно, если нам известна в явном виде зависимость анодного тока от времени $i = f(t)$, то количество металла, перешедшего из стац. р.к.э. в раствор, равно

$$m(t) = \frac{A}{zF} \int_0^t i(\tau) d\tau, \quad (8)$$

где A — атомный вес металла.

Этот способ, однако, неудобен из-за громоздкости уравнений зубца [1]. В практической работе достаточно знать верхний предел времени, после которого в капле останется не более 1—3% металла. Это дает возможность найти зависимость процента выхода металла из капли от времени в удобной для расчетов форме.

Из рис. 1 видно, что разность времен полного выхода металла из стац. р.к.э. при снятии анодного пика и броскового тока равна t_0 . Поскольку эта разность невелика (при скорости изменения потенциала $w = 400$ мВ/мин она не превышает 15—20 сек), то для приближенных расчетов мы можем ею пренебречь и считать, что время полного выхода металла при съемке зубца и время полного выхода при снятии броскового тока равны между собой. В точных расчетах необходимо учитывать величину t_0 .

Из уравнения (4) путем интегрирования легко получить следующее выражение для доли металла, оставшейся в капле к моменту времени t :

$$\eta = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-n^2 \pi^2 \frac{D_R t}{R^2} \right), \quad (9)$$

причем $0 \leq \eta \leq 1$.

При $\frac{D_R t}{R^2} \gg 0,11$ уравнение (9) упрощается

$$\eta = \frac{6}{\pi^2} \exp \left(-\pi^2 \frac{D_R t}{R^2} \right). \quad (10)$$

Решая (10) относительно времени, получим окончательно

$$t = \frac{2,3 R^2}{\pi^2 D_R} \lg \frac{6}{\pi^2 \eta}. \quad (11)$$

*) В осциллографической полярографии применяют высокие скорости изменения потенциала, порядка нескольких вольт/сек, и вследствие этого нисходящая ветвь пика описывается уравнением для полубесконечной диффузии.

Из (11) следует, что время выхода определенной доли металла из стац. р.к.э. зависит от радиуса капли, коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме и не зависит от начальной концентрации металла в капле. Если положить $R = 0,04$ см, $D_R = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, то 99% металла перейдет в раствор за 70 сек. Опыт подтверждает этот теоретический вывод [6].

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность проф. А.Г. Стромбергу за ряд ценных замечаний при подготовке рукописи к печати.

Выводы

1. Выведены уравнения для исходящей ветви анодного пика и времени полного выхода металла из стационарного ртутного капельного электрода.

2. Рассмотрены факторы, влияющие на крутизну нисходящей ветви пика и время выхода металла из стац. р.к.э.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых. Известия ТПИ (в печати).
2. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., 1952.
3. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ, М., 1957.
4. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Журнал неорганической химии, 8, 2355, 1963.
5. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Заводская лабор., 28, 13, 1962.
6. В. Е. Городовых, Б. Ф. Назаров. Известия ТПИ (в печати).
7. Н. Г. Човнык, В. В. Ващенко. Журнал физической химии, 37, 538, 1963.