

**ТЕОРИЯ ОБРАТИМЫХ АНОДНЫХ ПИКОВ НА СТАЦИОНАРНОМ
РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В литературе имеется ряд уравнений для тока при меняющемся (обычно линейно со временем) потенциале электрода — уравнения Шевича-Рэндласа, Делахей, Николсон и др. [1]. Нами рассмотрен наиболее общий случай тока на электрод любой формы при произвольном начальном распределении деполяризатора, любом типе электродного процесса и любом виде наложенного потенциала. Общее уравнение вольт-амперной кривой получено нами строгим путем при помощи операционного исчисления и имеет следующий вид:

$$i = \int_0^t f'_\varphi(\tau) i_{\text{пр}}(t - \tau) d\tau, \quad (1)$$

где t — время; φ — потенциал; τ — переменная интегрирования.

Функция $f(t)$ характеризует изменение поля концентрации деполяризатора вблизи электродной поверхности во время процесса. Множитель $i_{\text{пр}}$, входящий в подынтегральное выражение формулы (1), по физическому смыслу представляет собой нестационарный предельный диффузионный ток при постоянном потенциале электрода и нулевой граничной концентрации. Точные выражения для предельного тока при постоянном потенциале обычно имеются в литературе, и, таким образом, главная трудность при использовании уравнения (1) заключается в определении вида функции $f(t)$.

Исходя из общего уравнения вольт-амперной кривой (1), нами далее получено в явном виде уравнение анодного пика на стационарном к. э. при линейно меняющемся потенциале и в предположении обратимости электродного процесса. В самом общем виде уравнение обратимого анодного пика можно записать следующим образом:

$$i = - \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \omega^{1/2} D^{1/2} S C^0 \psi(\epsilon), \quad (2)$$

где ω — скорость изменения потенциала; D — коэффициент диффузии; S — площадь электрода; C^0 — начальная концентрация в амальгаме.

Функция $\psi(\epsilon)$, зависящая от параметра $\epsilon = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{D}{z\omega}}$ (r_0 — радиус электрода), в общем случае имеет довольно громоздкий вид, и поэтому мы здесь приводим только ее график (рис. 1). Сочетание этого графика с уравнением (2) позволяет непосредственно рассчиты-

вать глубину анодного пика при определенных условиях эксперимента. При малых значениях параметра ε ($\varepsilon < 0,2$) функция $\psi(\varepsilon)$ связана с параметром ε следующим соотношением:

$$\psi(\varepsilon) = P - \sqrt{\frac{RT}{F}} \varepsilon \Phi, \quad (3)$$

где P — функция Шевчика [1];

$\Phi = \frac{1}{2} \left[1 + \text{th} \frac{zF}{2RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right]$ — безразмерная функция; $\varphi_{1/2}$ — потенциал обратимой полярографической полуволны на р. к. э.

Полученные уравнения позволяют сделать ряд важных выводов, касающихся влияния некоторых факторов на глубину и форму анодных пиков. Из (2) следует прежде всего, что глубина пика прямо пропорциональна концентрации ионов металла в растворе и времени электролитического концентрирования (при отсутствии истощения раствора и ряда других побочных явлений).

Глубина и форма пика зависят далее от величины параметра ε . При уменьшении этого параметра, т. е. при увеличении радиуса электрода и скорости изменения потенциала, анодный пик по своему характеру все более приближается к пику на плоском электроде, который описывается известным уравнением Шевчика. В пределе при $\varepsilon \rightarrow 0$ ($r_0 \rightarrow \infty$ или $\omega \rightarrow \infty$) уравнение (2) становится идентичным уравнению Шевчика (рис. 1).

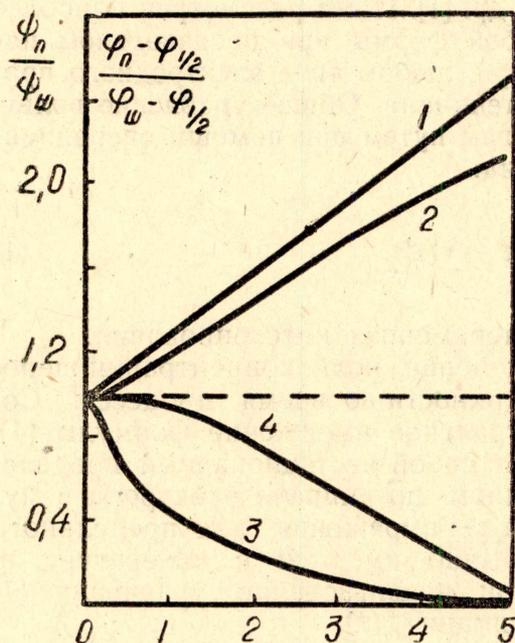


Рис. 1. Зависимость функции $\psi(\varepsilon)$ и потенциалов катодных и анодных пиков на стац. р. к. э. от параметра ε : 1, 3 — графики функций $\frac{\psi_n}{\psi_w}$ для катодных и анодных пиков соответственно; 2, 4 — зависимость потенциалов катодного и анодного пика от параметра ε .

который описывается известным уравнением Шевчика. В пределе при $\varepsilon \rightarrow 0$ ($r_0 \rightarrow \infty$ или $\omega \rightarrow \infty$) уравнение (2) становится идентичным уравнению Шевчика (рис. 1).

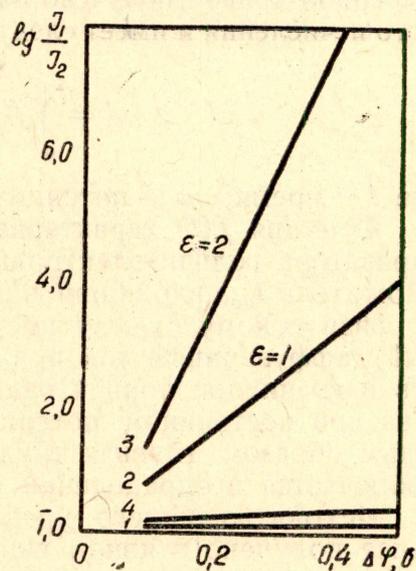


Рис. 2. Зависимость разрешающей способности для катодных (кривая 1) и анодных (кривая 2 и 3) пиков от величины $\Delta\varphi$ и параметра ε . Кривая 4 — разрешающая способность для катодных пиков на плоском электроде.

Из уравнения (3) и рис. 1 видно также, что константа анодного пика на стац. р. к. э. всегда меньше константы катодного пика на плоском электроде и приближается к последней по мере уменьшения параметра ε . Это обстоятельство обуславливает более высокую разрешающую способность метода АПН по сравнению с разрешающей способностью катодной осциллографической полярографии (рис. 2).

Поскольку форма пика определяется только видом функции $\varphi(\varepsilon)$ (уравнение (2)), то потенциал обратимого пика не зависит от исходной концентрации металла в электроде (при неизменности коэффициентов активности и коэффициентов диффузии ионов и атомов металла), а следовательно, и от концентрации ионов металла в растворе и времени накопления. Теоретически найдено, что потенциал обратимого анодного пика на стац. р. к. э. находится положительнее потенциала обратимой полярографической полуволны данного элемента на данном фоне и с ростом параметра ε сдвигается в отрицательную сторону, приближаясь к потенциалу полуволны. Наоборот, при уменьшении параметра ε потенциал обратимого пика сдвигается в положительную сторону и в пределе при $\varepsilon = 0$ совпадает с потенциалом пика на плоском электроде (рис. 1). Таким образом, из вышеизложенного следует очень важный вывод: потенциал обратимого анодного пика на стац. р.к.э. в отличие от потенциала катодного пика на плоском электроде и потенциала полярографической полуволны на р. к. э. не является постоянной величиной, а зависит от параметра ε , т. е. от условий эксперимента.

Учитывая все вышеизложенное, следует считать, что параметр ε является очень важной величиной, характеризующей глубину и форму пика, и поэтому его следует обязательно приводить в работах по амальгамной полярографии. Необходимо отметить, что этот параметр имеет общее значение при количественном описании обратимых процессов, протекающих на электродах разных типов. Так, от его величины зависят глубина и форма катодных пиков на сферическом и цилиндрическом электродах [2—3]. Интересно заметить, что величина ε прямо противоположным образом влияет на глубину и потенциал анодных и катодных пиков на сферическом электроде (рис. 1).

На глубину и форму анодных пиков влияет большое число различных факторов. Полной количественной теории влияния факторов на анодные пики пока не существует. В настоящее время отсутствует также какая-либо классификация этих факторов. Одним из возможных вариантов такой классификации, по нашему мнению, могла бы служить группировка факторов в соответствии с двумя стадиями метода АПН: а) стадии электролитического концентрирования металла из раствора; б) стадии электроокисления амальгамы при наложении на электрод линейно меняющегося потенциала.

Нами более подробно рассмотрено влияние скорости изменения потенциала на глубину и форму обратимых пиков. На основании анализа уравнений (2) и (3) показано, что глубина анодного пика на стац.р.к.э. зависит от скорости изменения потенциала более сложным образом по сравнению с глубиной катодного пика на плоском электроде. При этом зависимость глубины пика от скорости изменения потенциала всегда должна быть более сильной, чем корневая. При увеличении параметра ε эта зависимость усиливается и в пределе при $\varepsilon \rightarrow \infty$ ($r_0 \rightarrow 0$ или $\omega \rightarrow 0$) она стремится к линейной. Наоборот, при уменьшении параметра ε зависимость $I-\omega$ постепенно приближается к корневой (по Шевчику). Физически все эти выводы теории можно объяснить, по нашему мнению, эффектом сжатия диффузионного поля внутри стац. р. к. э. по мере продвижения фронта диффузии в глубь электрода.

При уменьшении скорости изменения потенциала все большее значение приобретает сферический характер стац. р. к. э., потенциал пика сдвигается в отрицательную сторону и, как следствие этого, возрастает крутизна восходящей (кинетической) ветви пика. При этом крутизна нисходящей ветви пика также увеличивается. Все это должно приводить к уменьшению ширины анодного полупика и повышению разре-

2. Показано, что константа анодного тока для плоского электрода всегда выше, чем на сферическом электроде при любых значениях параметра ε .

ЛИТЕРАТУРА

1. De Vries. *Elektroanal. Chem.*, **9**, 5—6, 448 (1965).
 2. W. R. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **33**, 2, 185—187 (1961).
 3. I. Shain, I. Lewinson. «*Anal. Chem.*», **33**, 2, 187—189 (1961).
 4. В. Е. Городовых. *Известия ТПИ*, 128, 1—6, 1964.
 5. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. Зависимость константы анодного пика в методе АПН от радиуса ртутной капли и скорости изменения потенциала Настоящий сборник.
 6. Б. Ф. Назаров, А. Г. Стромберг. *Электрохимия*, **1**, 7, 851—853 (1965).
 7. В. А. Иголинский. Диссертация. Томск, 1964.
-