ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 164

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ПИКА ОТ РАДИУСА РТУТНОЙ КАПЛИ И СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА. I. ТЕОРИЯ

В. Е. ГОРОДОВЫХ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В работе [1] развита феноменологическая теория метода АПН, согласно которой выражение для глубины анодного пика может быть записано следующим образом:

$$I = KSC, \tag{1}$$

где I — глубина - пика; S — поверхность электрода; C — начальная концентрация металла в ртути; K — константа анодного пика.

Предполагалось, что константа анодного пика является некоторой функцией от скорости изменения потенциала и не зависит от радиуса стац. р. к. э. Такое допущение приближенно оправдывается при работе с электродами большого радиуса и при достаточно больших скоростях изменения потенциала [2]. В этих условиях за время съемки анодного пика фронт диффузии отходит от поверхности электрода на расстояние, малое по сравнению с радиусом стац. р. к. э., и, таким образом, кривизна и ограниченность объема электрода практически не сказываются на характере диффузионного процесса. Иными словами, использование электродов большого радиуса и высоких скоростей изменения потенциала приводит к тому, что диффузионный процесс внутри стац. р. к. э. по своему характеру приближается к линейной полубесконечной диффузии, а глубина анодного пика может быть приближенно вычислена по уравнению Шевчика-Рендлса:

где

$$I = K_0 SC, \tag{2}$$

$$\mathbf{K}_{0} = \frac{\boldsymbol{z}^{3/2} \ F^{3/2}}{R^{1/2} \ T^{1/2}} \ \boldsymbol{\omega}^{1/2} D^{1/2} P, \tag{3}$$

2 — число электронов, участвующих в электродном процессе;
 Р = 0,446 — максимальное значение функции Шевчика [3,4.]
 При 25°С уравнение Шевчика-Рэндлса принимает вид

$$I = 2.68 \cdot 10^{+5} z^{3/2} \cdot w^{1/2} D^{1/2} \, \text{'SC}. \tag{4}$$

Из уравнений (2)—(4) следует, что при вышеуказанных условиях (большой радиус, большая скорость изменения потенциала) константа анодного пика не зависит от радиуса электрода и прямо пропорциональна корню квадратному из скорости изменения потенциала¹).

При переходе к малым радиусам и малым скоростям изменения потенциала условия диффузии внутри стац. р. к. э. будут значительно отличаться от условий линейной полубесконечной диффузии, что приводит

1967

¹) Следует заметить, что даже при больших *г* и *w* глубина пика на стац. р. к. э. только приближенно описывается уравнением Шевчика-Рэндлса. Подробнее об этом сказано ниже.

к необходимости принять во внимание кривизну и конечность объема ртутного капельного электрода (5, 6). Для этих условий уравнение обратимого анодного пика, полученное в работе [6], может быть записано следующим образом:

> $I = \mathbf{K}_{0} S C \downarrow (\varepsilon)$ (5)

> > (6 .

или

$$I = KSC$$
,

где $K = K_0 \cdot \psi(\varepsilon); \psi(\varepsilon)$ – некоторая функция от параметра $\varepsilon = \frac{1}{2}$

(r — радиус стац. р. к. э.).

Функция ψ(ε) имеет довольно сложный вид и не может быть выражена через элементарные функции. Результаты численного расчета функции ψ (ε) приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, при уменьшении параметра є, что соответствует увеличению радиуса стац. р. к. э. и скорости изменения потенциала, величина функции ψ(ε) приближается к величине функции Шевчика-Рэндлса (0,446). Наоборот, при увеличении параметра є, т. е. при уменьшении радиуса стац. р. к. э. и скорости изменения потенциала, функция ψ(ε) стремится к нулю.

Обозначим

$$\xi(\varepsilon) = \frac{K_0}{K} = \frac{P}{\psi(\varepsilon)} \,. \tag{7}$$

Из вышесказанного следует, что величина $\xi(\varepsilon)$ должна удовлетворять соотношениям

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \xi \to 1 \qquad \varkappa \qquad \lim_{\varepsilon \to \infty} \xi \to \infty. \tag{8}$$

Из этих соотношений видно, что величина константы анодного пика на стац. р. к. э. зависит от соотношения между радиусом элект-

гаолицат	

Зависимость функции ф и § от параметра є

	1 110		1/5	1
	¥.	6	1/5	ε
0,00	0,443	1,00	1,000	~
0,10	0,431	1,03	0,975	10,00
0,20	0,419	1 06	0,95	5,00
0,637	0,263	1,68	0,59	1,57
2,01	0,115	3.85	0.26	0,50
3,49	0,037	12.0	0.083	0.28
4,50	0,015	29,5	0,034	0.22
∞	0	00	0	0
Area and			1	

рода и скоростью изменения потенциала: при малых значениях параметра в константа анодного пика по своей величине приближается к константе уравнения Шевчика-Рэндлса, а при больших є-стремится к нулю.

Результаты численного расчета функций ψ(ε) и ξ(ε) (табл. 1) удобно представить в виде следующих приближенных формул:

$$\lg \xi = A \,\varepsilon^m,\tag{9}$$

$$\xi - 1 = B\varepsilon^n, \tag{10}$$

где A, B, m, n — постоянные. Легко видеть, что формулы (9) и (10) удовлетворяют соотношениям (8). Постоянные А, В, т, п целесообразно находить графическим путем. Для этого запишем соотношения (9)

и (10) следующим образом:

$$g\frac{1}{\lg\xi} = \lg\frac{1}{A} + m \lg\frac{1}{\varepsilon}, \qquad (11)$$

$$\log \frac{1}{\xi - 1} = \log \frac{1}{B} + n \log \frac{1}{\varepsilon}.$$
 (12)

Если формулы (11) и (12) правильно описывают результаты расчетов функции $\xi(\varepsilon)$, то кривые на графике в координатах $\lg \frac{1}{\lg \varepsilon} - \lg \frac{1}{\varepsilon}$

и $\lg \frac{1}{\xi - 1} - \lg \frac{1}{\varepsilon}$ должны представлять собой прямые линии с угло-

ими коєффициентами, равными m и n. Результаты графического решения ургвнений (11) и (12) приведєны на рис. 1. Разброс точек на графиках связан, по-видимому, с неодинаковой степенью точности численных расчетов функции $\xi(\varepsilon)$. На основании найденных из рис. 1 значений постоянных A, B, m, n уравнения (9) и (10) принимают вид

$$\lg \xi = 0,29 \varepsilon, \tag{13}$$

$$\xi - 1 = 1,25 \,\varepsilon^2, \tag{14}$$

Уравнения (13) — (14) могут быть использованы для приближенного вычисления функций с и ф при заданном значении параметра.

Оценим по формулам (13) и (14) величины с и К в условиях практической работы по методу АПН со стац. р. к. э. Полагая $r = 0.04 \ cm$, $w = 7 \cdot 10^{-3} \ s/ce\kappa$, $D = 1.5 \cdot 10^{-5} \ cm^2/ce\kappa$, z = 2, получим $\varepsilon = 0.82$, $\varsigma = 1.77$ и K = 0.56 K₀.

При изменении значения ε в 1,41 раза (что соответствует изменению wв два раза) получим $\varepsilon_1 = 0,58$ и $\varepsilon_2 = 1,16$ и соответственно $\varsigma = 1,48$ и $\varsigma_2 = 2,17$ или K = 0,67 K_0 и $K_2 = = 0,46$ K_0 .

Таким образом, при увеличении радиуса стац. р. к. э. в 2 раза (от 0,0283 до 0,0564 см) или при увеличении скорости изменения потенциала в два раза (от 3,5 · 10⁻³ до 14 · 10⁻³ в/сек) константа анодного пика также увеличивается от 0,46 К₀



Рис. 1. Зависимость функции с от пагаметга є: а—кгивая, вычисленная по угавнению (11); б—кгивая, вычисленная по уравнению (12).

до $0,67 \text{ K}_0$, т. е. почти в полтора раза. Следовательно, предположение о том, что константа анодного пика в условлях метода АПН практически не зависит от радиуса ртутной капли, которсе делалось в прежних работах [1,2], является приближенным. Из вышеприведенных численных оценок и табл. 1 следует также, что в условиях метода АПН константа анодного пика может значительно отличаться от значения константы

$$\mathbf{K} = 2,68 \ 10^{+5} z^{3/2} w^{1/2} D^{1/2}, \tag{15}$$

входящей в уравнение Шевчика-Рэндлса для линейной полубесконечной диффузии. Поэтому нельзя считать правильными попытки некоторых авторов [7] использовать уравнение Шевчика-Рэндлса для вычисления коэффициентов диффузии металлсв в ртути по глубине анодных пиков, полученных на стац. р. к. э. в обычных условиях метода АПН.

Паучио-техлы ческая библенотена ТИИ No 2. Заказ 3631

Численный расчет функции

Уравнение обратимого анодного пика на стац. р. к. э. при линейно меняющемся потенциале имеет следующий вид (6, 8):

$$i = \frac{z^2 F^2}{2rRT} D w SC \int_{0}^{t} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n\pi)^2 \frac{D}{r^2}(t-\tau)}}{ch^2 \frac{zFw}{2RT}(t_{1,2}-\tau)} d\tau, \quad (16)$$

где $t_{1/2}$ — время достижения потенциала полуволны обратимой полярографической волны на р. к. э. Преобразуем уравнение (16) к виду

$$T = \frac{z^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} w^{1/2} SC \psi, \qquad (17)$$

где

$$\psi = \frac{\gamma^{1/2}}{2\pi} \int_{0}^{\beta^{t}} \frac{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-(n)^{2} \gamma (\beta t - \beta \tau)}}{ch^{2} \frac{1}{2} (\beta t_{1/2} - \beta \tau)} d(\beta \tau);$$

$$r = \frac{\pi^{2} RTD}{zFr^{2} w} - \text{параметр}; \quad \beta = \frac{zFw}{RT}.$$

Параметр у связан с параметром с соотношением:

 $\gamma = \frac{\pi^2 R T}{F} \varepsilon^2. \tag{18}$

Функция ψ , входящая в уравнение (17), приближенно может быть представлена в виде ряда

$$\psi = \frac{\gamma^{1/2}}{2\pi} \frac{\beta t}{m} \sum_{\kappa=0}^{m-1} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n)^2 \gamma \left(\beta t - \frac{\kappa}{m} \beta t\right)}}{ch^2 \frac{1}{2} \left(\beta t_{1/2} - \frac{\kappa}{m} \beta t\right)},$$
(19)

где $0 \le \kappa \le m - 1 -$ целое число. Выражение (19) получено путем замены интеграла суммой, причем промежуток интегрирования разделен на *m* участков шириной $\frac{\beta t}{m}$.

При расчете функции ψ по формуле (19) было принято m = 20, $\beta t_{1/2} = 10$. Параметр γ меняли в пределах от 0,1 до 5. При заданном значении параметра γ вычисляли сумму (19) при разных значениях βt и таким образом находили максимальное значение функции φ . В области максимума функции ψ значения βt меняли через 0,1, что соответствует $\Delta \varphi = 2,5$ *мв*. Все расчеты проведены с точностью до четвертого десятичного знака.

Выводы

1. Теоретически рассчитана функция ψ, т. е. величина, пропорциональная константе обратимого анодного пика, при разных значениях параметра ε.

18

2. Показано, что константа анодного пика зависит от радиуса стац.р.к.э. и скорости изменения потенциала. При увеличении радиуса электрода и скорости изменения потенциала константа анодного пика по своей величине приближается к константе Шевчика, а при уменьшении указанных параметров — к нулю.

3. Предложены простые приближенные формулы, позволяющие рассчитывать значения константы анодного пика при любых значениях параметра ε.

ЛИТЕРАТУРА

А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
 А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Методы анализа химических реактивов препаратов. ИРЕА, вып. 5—6, М., 1963.
 W. T. De Vris, Evan Dalen. I Elektroanal Chem., 6, 490, 1963.
 R. S. Nicholson, I. Shain. Anal. Chem., 36, 706, 1964.
 W. H. Peinmuth. Anal. Chem., 33, 185, 1961.
 B. Е. Городовых. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.
 И. Е. Краснова, А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. ДАН СССР.

156, 415, 1964.

8. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, (в печати).

the states of

2*