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

Том 164 1967

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ РАДИУСА РТУТНОЙ КАПЛИ НА ТОК АНОДНОГО ЗУБЦА В МЕТОДЕ АПН

А. Г. СТРОМБЕРГ, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущих работах [1—6] при теоретическом рассмотрении влияния различных факторов на глубину анодного зубца в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН) предполагалось, что константа анодного зубца не зависит от радиуса висячей ртутной капли. В последнее время из строгой теории анодного тока при растворении металла из амальгамы в виде сферы при линейно-меняющемся потенциале показано [7—9], что константа анодного тока зависит от радиуса ртутной капли, и, таким образом, сделанное ранее предположение является приближенным и достаточно справедливым только в сравнительно узком интервале изменения радиуса ртутной капли. Поэтому ряд следствий из прежних теоретических положений нуждается в уточнении.

Целью данной работы является рассмотрение вопроса о влиянии радиуса ртутной капли на глубину анодного зубца с учетом влияния радиуса ртутной капли на константу анодного тока.

В работе [1] показано, что зависимость глубины анодного зубца I от радиуса ртутной капли r и других факторов может быть представлена выражением [1]:

$$I = K_2 3CV \frac{1}{r} \gamma, \tag{1}$$

$$\gamma = 1 - e^{-b}, \tag{2}$$

$$b = Br^2, \tag{3}$$

$$B = \frac{4\pi K_1}{zF} \frac{t}{V}, \tag{4}$$

где K_2 — константа анодного зубца, *а·см/г-атом*, определяемая соотношением $I = K_2 SC_2$; S — поверхность электрода, *см*^{2}; C_2 — начальная концентрация атомов металла в амальгаме, *г-атом/см*^{3}; K_1 — константа электролиза, *а·см/г-ион*, определяемая соотношением $i = K_1 SC$; i — ток электролиза; C — начальная концентрация ионов в растворе (перед электролизом), *г-ион/см*^{3}; V — объем раствора, *см*^{3}; t — продолжительность электролиза, *сек*; γ — степень истощения; b — безразмерный параметр; B — коэффициент, не зависящий от радиуса ртутной капли и определяемый из формулы (4); z — число электронов, участвующих в электродном процессе; F — постоянная Фарадея.

Формулу (1) можно представить с учетом (2) и (3) в безразмерном виде следующим уравнением [1]:

$$j = \frac{I}{A} = \frac{1 - e^{-b}}{b^{1/2}}, \tag{5}$$

где

$$A = K_2 SCVB^{1/2}. \tag{6}$$

Зависимость j от b дает в безразмерном виде зависимость I от r при условии постоянства других факторов (t, V, C).

Найдем максимум функции j в зависимости от b, полагая K_2 не зависящей от радиуса ртутной капли (параметра b). Из условия $dj/db = 0$ получим следующее соотношение для значения b_* параметра b при максимальном значении функции y.

$$\frac{dy}{db} = e^{-b}\left(b^{1/2} + \frac{1}{2} b^{-1/2}\right) - \frac{1}{2} b^{-1/2} = 0, \tag{7}$$

$$e^{b_*} - 1 = 2b_*. \tag{8}$$

Методом последовательных приближений находим $b_* = 1{,}25$ [1,2]. Отсюда $\gamma = 0{,}713$ и

$$j_* = \frac{1 - e^{-b_*}}{b_*^{1/2}} = 2b_*^{1/2} e^{-b_*} = 0{,}64, \tag{9}$$

$$I_* = 0{,}64\ A. \tag{10}$$

Сделаем численную оценку. Принимая $t = 20$ мин; $K_1 = 5 \cdot 10^3$ *а·см/г-ион*; $V = 1$ *мл*; $z = 2$ и $b_* = 1{,}25$, получили из (3) и (4), что $r_* = 0{,}05$ *см*. При этом глубина анодного зубца имеет максимальное значение в соответствии с формулами (10) и (6). Если мы увеличим радиус r в два раза ($b = 2{,}5$; $\gamma = 0{,}97$); $j = 0{,}61$ (или уменьшим его в два раза); $b = 0{,}62$; $\gamma = 0{,}46$; $j = 0{,}58$, то глубина анодного зубца при постоянстве других факторов (t; V; K_1; C) уменьшится, и из формулы (5) получим j_*: j_{2*}: $j_{1/2*} = 1$: 0,95:0,91.

Посмотрим теперь, какие изменения в указанное выше рассуждение внесет учет зависимости K_2 от радиуса ртутной капли. Полученное в работе [7] теоретическое выражение для зависимости глубины обратного анодного зубца от различных факторов содержит интеграл, который не решается в элементарных функциях. Численное решение этого интеграла [8] позволяет получить график в координатах $\frac{K_0}{K_2}$, ε.

Теоретическая кривая на этом графике может быть удовлетворительно представлена следующей эмпирической (интерполяционной) формулой [7, 8]:

$$\frac{K_0}{K_2} - 1 = 1{,}25\ \varepsilon^2, \tag{11}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{r}\left(\frac{D}{zw}\right)^{1/2}, \tag{12}$$

$$K_0 = 2{,}68 \cdot 10^5\ z^{3/2} D^{1/2} w^{1/2}, \tag{13}$$

где ε — параметр, определенный соотношением (12) [9]; K_0 — значение коэффициента K_2 при полубесконечной линейной диффузии, определенное формулой (13) [11]; D — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме, *см²/сек*; w — скорость изменения потенциала, *вольт/сек*.

Из формулы (11) и (3) получим после несложных преобразований выражение для зависимости K_2 от параметра b:

$$K_2 = K_0 \frac{b}{b+a}, \tag{14}$$

$$a = HB, \tag{15}$$

$$H = \frac{1{,}25\,D}{zw}. \tag{16}$$

Подставляя (14) в (5) и (6), получим в безразмерном виде зависимость глубины анодного зубца от радиуса ртутной капли с учетом непостоянства величины K_2:

$$j = \frac{I}{A_0} = \frac{b^{1/2}}{b+a}(1-e^{-b}), \tag{17}$$

$$A_0 = K_0 3CVB^{1/2}, \tag{18}$$

где K_0 и B определяются из формул (13) и (4). Решая задачу на максимум для функции j в зависимости от b по формуле (17), получим для значения b_* при максимальном значении $j = j_*$ выражение

$$2b_* \frac{b_* + a_*}{b_* - a_*} = e^{b_*} - 1. \tag{20}$$

Зависимость между параметрами b_* и a_*, найденная из (20) методом последовательных приближений, представлена на графике (рис. 1, кривая 1). В аналитической форме эта зависимость (при $b_* > 1{,}25$) может быть представлена следующей эмпирической (интерполяционной) формулой:

$$a_* = 0{,}21\ b_*^2 - 0{,}30. \tag{21}$$

Из (17) и (20) для максимальной глубины анодного зубца получаем выражение

$$y_* = \frac{I_*}{A_0} = \frac{b_*^{1/2}}{b_* + a_*}(1 - e^{-b_*}) = \frac{2b_*}{b_* - a_*} e^{-b_*}, \tag{22}$$

$$b_* = (4{,}75\ a_* + 1{,}43)^{1/2}, \tag{23}$$

$$K_{2*} = K_0 \frac{b_*}{b_* + a_*}. \tag{24}$$

Теоретическая зависимость j_* от b_*, вычисленная по формуле (22) и при соответствующем значении a_* по формуле (23), представлена на рис. 1, кривая 2. Из рис. 1 и 2 видно, что с ростом a_* глубина анодного зубца уменьшается, причем максимальное значение j_* достигается при больших значениях параметра b_*. При $a_* > 1{,}6$ максимальное значение глубины зубца (при увеличении радиуса капли r) достигается при $b_* > 3$ и $\gamma > 0{,}96$, т. е. в условиях практически полного истощения раствора.

На рис. 3 представлена зависимость константы анодного тока от размера ртутной капли (через параметр b) при разных заданных значениях параметра a в соответствии с формулой (14) и в условиях максимального тока по формуле (24) при значениях a_* и b_*, связанных между собой формулой (23), соответствующих максимальной глубине зубца (кривая 6). Из рисунка видно, что зависимость K_{2*} от b_*

(кривая 6) имеет иной характер, чем K_2 от b при $a = \text{const}$. Это связано с тем, что (как видно из рисунка) в условиях максимальных y_* одновременно с ростом b_* увеличивается и параметр a_* в соответствии с формулой (21) или (23)[1].

Сделаем численную оценку величин. Примем: $D = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*; $z = 2$; $w = 10^{-2}$ *в/сек*. Оценка величины H по формуле (16) дает $H = 10^{-3}$. Примем далее: $K_1 = 5 \cdot 10^3$ *а·см/г-ион*; $z = 2$; $t = 1200$ *сек*; $v = 1$ *мл*. Оценка величины B по формуле (4) дает $B = 780$. По формуле (15) находим $a_* = 0{,}78$, по формуле (23) или по кривой 1 рис. 1 $b_* = 2{,}27$ и по формуле (3) $r = 5{,}4 \cdot 10^{-2}$ *см*. Далее по формулам (22), (13) и (18) находим $j_* = 0{,}444$, $K_0 = 302$, $A_0 = 2{,}54 \cdot 10^{-7}$ (при $C = 10^{-11}$ *г-ион/см³*) и $I_* = A_0 j_* = 1{,}13 \cdot 10^{-7}$ *а*. По формуле (14) $K_{2*} = 0{,}745$, $K_0 = 225$.

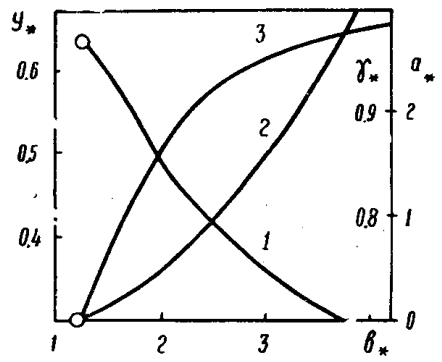

Рис. 1. Зависимость максимального значения глубины анодного зубца y_* (кривая 1) и соответствующих значений параметра a_* (кривая 2) и степени истощения γ_* (кривая 3) от безразмерного параметра b_* (см. формулы (22), (21) и (2).

При $r = 2r_*$ и $r = \frac{1}{2} r_*$ по формулам (3) и (17) получаем $b = 9{,}1$ и 0,57 и $j = 0{,}303$ и 0,314 (при том же a). Отсюда

$$y_* : y_{2*} : y_{1/2*} = 1 : \ldots{,}70 : 0{,}71.$$

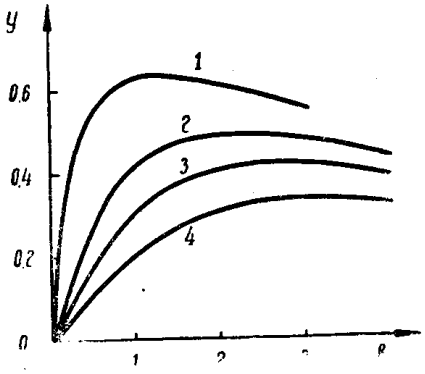

Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца от размера ртутной капли (параметр b) при разных значениях параметра a. Кривая 1—a=0; 2—0,5; 3—1,0; 4—2,0.

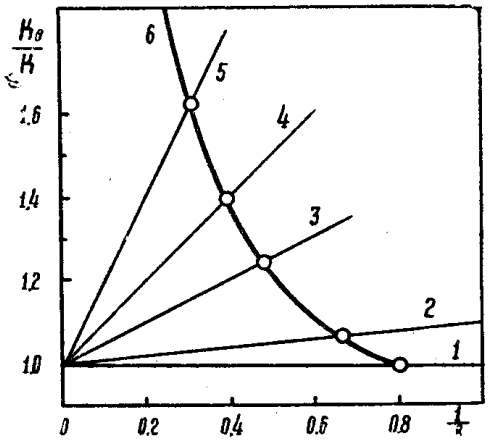

Рис. 3. Зависимость константы анодного тока от параметра b (размера ртутной капли) при разных значениях параметра a. Кривая 1—a=0; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0; 5—2,0. Кривая 6—при значениях b_* и a_*, соответствующих максимальным значениям зубцов.

Сравнение с ранее сделанным расчетом показывает, что при тех же условиях (K_1; t; V) учет зависимости K_2 от r приводит к получению y_* при большем r (0,054 вместо 0,050 *см*) и при большем b

---

[1] $\lim\limits_{b_* \to \infty} \left| \frac{K_0}{K_{2*}} \right| \to \infty$. Это следует из формул (14) и (21).

$$\lim_{b \to \infty} \left| \frac{a_*}{b_*} \right| = \lim_{b_* \to \infty} \left| 0{,}21 b_* - \frac{0{,}30}{b_*} \right| = \infty.$$

(2,27 вместо 1,25), причем I_* получается меньше ($1{,}13 \cdot 10^{-7}$ a вместо $1{,}21 \cdot 10^{-7}$ a). Отклонение r от оптимального значения r_* в этом случае сильнее влияет на глубину анодного зубца.

Выводы

1. С помощью теоретической интерполяционной формулы для зависимости константы анодного тока от радиуса ртутной капли выведено уточненное выражение для максимальной глубины анодного зубца в зависимости от радиуса ртутной капли при постоянстве других условий.

2. Показано, что с увеличением параметра a_* максимальное значение глубины анодного зубца достигается при больших значениях параметра b_*. Установлена графическая и аналитическая (интерполяционная) формула между параметрами a_* и b_*.

3. Сделана численная оценка величины радиуса ртутной капли, при которой достигается максимальная глубина анодного зубца в условиях метода АПН (а также других величин), без учета и с учетом зависимости константы анодного тока от радиуса ртутной капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
2. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., **29**, 387, 1963.
3. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Завод. лабор., 30, 656, 1964.
4. А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, **128**, 13, 1963.
5. А. Г. Стромберг. Завод. лабор., (в печати).
6. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Завод. лабор., (в печати).
7. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. Настоящий сборник.
8. А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров, В. Е. Городовых. Настоящий сборник.
9. R. Nicholson, I. Shain. Anal. Chem., **36**, 706, 1964.