

АНОДНАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЛИНЕЙНО МЕНЯЮЩИМСЯ ПОТЕНЦИАЛОМ. УРАВНЕНИЕ НИСХОДЯЩЕЙ ВЕТВИ АНОДНОГО ЗУБЦА

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Ранее Иголинским [1] было получено упрощенное уравнение нисходящей ветви анодного зубца в методе амальгамной полярографии с накоплением (метод АПН) на пленочном ртутном электроде при малых скоростях изменения потенциала электрода, определяемых неравенством $\frac{zF\omega}{RT} \ll \frac{\pi^2 D_R}{l^2}$, для обратимых процессов.

В этих условиях анодный ток нисходящей ветви определяется скоростью изменения потенциала и не зависит от коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме.

Представляет интерес получить уравнение нисходящей ветви анодного зубца при любой скорости изменения потенциала. Данному вопросу и посвящается настоящая работа.

Городовых [2] показано, что, начиная с потенциала $\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{0,069}{z}b$,

ток анодного зубца не зависит от потенциала электрода и определяется лишь закономерностями диффузии, т. е. размерами и формой электрода и пр. Начиная с потенциала $\varphi'(t')$, концентрация атомов металла на поверхности электрода становится равной нулю, и через электрод протекает предельный нестационарный ток, следовательно, начиная с $\varphi'(t')$, предельный нестационарный ток совпадает с нисходящей ветвью анодного зубца.

Вывод уравнения для тока ниспадающей ветви анодного зубца

Выражение для предельного нестационарного тока находится из 1-го уравнения Фика:

$$i(t) = zFS D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=l}, \quad (1)$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один атом элемента; F — число Фарадея; S — поверхность электрода; D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути; C_R — концентрация растворенного металла в амальгаме; l — толщина ртутной пленки; x — координата, отсчитываемая от подложки ртути. Градиент

концентрации $\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)$ находится решением 2-го уравнения Фика для линейной диффузии:

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

при следующих начальном и граничных условиях:

$$t = 0 \quad C_R(x, 0) = C_R^0 \quad 0 \leq x \leq l, \quad (3)$$

$$t > 0 \quad C_R(l, t) = 0 \quad x = l, \quad (4)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0. \quad (5)$$

Поставленная краевая задача решается операционным методом *). Распределение атомов металла в ртутной пленке в любой момент времени будет описываться следующим выражением:

$$C_R(x, t) = C_R^0 \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \exp \left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_R t}{4l^2} \right] \cos \frac{(2m+1) \pi x}{2l}. \quad (6)$$

Ряд уравнения быстро сходится при больших значениях $\frac{D_R t}{l^2}$. Для малых значений $\frac{D_R t}{l^2}$ можно получить следующее выражение для распределения атомов металла в ртутной пленке в любой момент времени:

$$\begin{aligned} \frac{C_R^0 - C_R(x, t)}{C_R^0} &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \operatorname{erfc} \frac{(2m+1)l - x}{2\sqrt{D_R t}} + \\ &+ \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \operatorname{erfc} \frac{(2m+1)l + x}{2\sqrt{D_R t}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для предельного тока на электрод получим два разных по математической форме, но совершенно одинаковых уравнения (8, 9), справедливых соответственно для больших и малых $\frac{D_R t}{l^2}$. Для этого продифференцируем выражения (6) и (7) по x , затем положим $x = l$ и подставим полученные значения в первое уравнение Фика (1).

$$i(t) = \frac{2zFSD_R C_R^0}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_R t}{4l^2} \right], \quad (8)$$

$$i(t) = \frac{zFSD_R^{1/2} C_R^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left(-\frac{m^2 l^2}{D_R t} \right) \right]. \quad (9)$$

Учитывая, что нисходящая ветвь анодного пика будет подчиняться уравнениям (8, 9) с момента времени t' (или φ') и что началом от-

*) Аналогичная краевая задача для условий теплопроводности решена в монографии Лыкова [3], и поэтому подробное решение мы здесь не будем приводить.

счета времени для броскового тока является момент времени $t=t^*$ [3], получим выражения для тока диффузионной ветви анодного зубца на пленочном электроде:

$$i(t) = 2zFSD_R C_R^0 \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_R (t-t^*)}{4l^2} \right], \quad (10)$$

$$i(t) = \frac{zFSD_R^{1/2} C_R^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left[-\frac{m^2 l^2}{D_R (t-t^*)} \right] \right), \quad (11)$$

где $t^* \geq t^1$; t^1 — время, после которого $\frac{C_R(l, t)}{C_R^0} \leq 0,01$. Легко показать, что с точностью до 1% уравнение (11) при $\lambda = \frac{D_R (t-t^*)}{l^2} \leq 0,20$ и уравнение (10) при $\lambda = 0,235$ можно записать в следующем виде:

$$i(t) = \frac{2zFSD_R C_R^0}{l} \exp \left[-\frac{\pi^2 D_R (t-t^*)}{4l^2} \right], \quad (12)$$

$$i(t) = \frac{zFSD_R^{1/2} C_R^0}{\pi^{1/2} (t-t^*)^{1/2}}. \quad (13)$$

Уравнение (13) (справедливое при малых $\frac{D_R t}{l^2}$) совпадает с известным уравнением Гохштейна [5] для линейной полубесконечной диффузии для обратимых процессов.

Принимая за начальный потенциал потенциал, соответствующий началу отсчета времени, и имея в виду, что $t = \frac{\Delta \varphi}{\omega} = \frac{\varphi - \varphi^*}{\omega}$, уравнения (12) и (13) можно переписать в следующем виде:

$$i(t) = \frac{2zFSD_R C_R^0}{l} \exp \left[-\frac{\pi^2 D_R (\varphi - \varphi^*)}{4l^2 \omega} \right], \quad (14)$$

$$i(t) = \frac{zFSD_R^{1/2} C_R^0 \omega^{1/2}}{\pi^{1/2} (\varphi - \varphi^*)^{1/2}}. \quad (15)$$

Сделаем оценку скоростей изменения потенциала ω , при которых можно пользоваться уравнениями (14) и (15). Для оценки вспомним, что $\frac{D_R t}{l^2} = \frac{D_R (\varphi - \varphi^*)}{l^2 \omega}$, и примем

$$D_R = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad l = 10 \cdot 10^{-4} \text{ см} \quad \text{и} \quad \Delta \varphi = 0,1 \text{ в.}$$

Расчет дает, что при выбранных условиях уравнения (14) и (15) могут применяться соответственно при скоростях изменения потенциала:

$$\omega_1 \leq 5,431 \text{ в/сек.} \quad (16)$$

$$\omega_2 \geq 6,38 \text{ в/сек.}$$

Таким образом, уравнение (15) можно применять лишь при исследованиях на осциллографических полярографах.

Из уравнения (15) видно, что при больших скоростях изменения потенциала ($\omega \geq 6,38 \text{ в/сек}$) ток нисходящей ветви анодного зубца на пленочном ртутном электроде не зависит от толщины ртутной пленки и зависит от коэффициента диффузии. При малых скоростях изменения по-

тенциала ток ниспадающей ветви зависит от коэффициента диффузии атомов металла в ртути (уравнение 14).

Экспериментальная часть

Из уравнения (14) видно, что график в координатах $\lg i, t$ является прямой линией с угловым коэффициентом, равным $-\frac{\pi^2 D_R}{4l^2}$.

Для подтверждения справедливости этого уравнения нами получены опытные данные, которые были интерпретированы в указанных координатах. Исследования проводились на примере Cd на фоне $0,1 N KNO_3$ при различных скоростях изменения потенциала при следующих условиях:

$l = 10^{-3} \text{ см}$; $c = 10^{-10} \text{ г-атом/л}$. Результаты исследований представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что при всех исследованных скоростях изменения потенциала графики $\lg i, t$ имеют вид прямых.

Кроме того, из рис. 1 следует, что тангенс угла наклона прямых в указанных координатах возрастает с увеличением скорости измене-

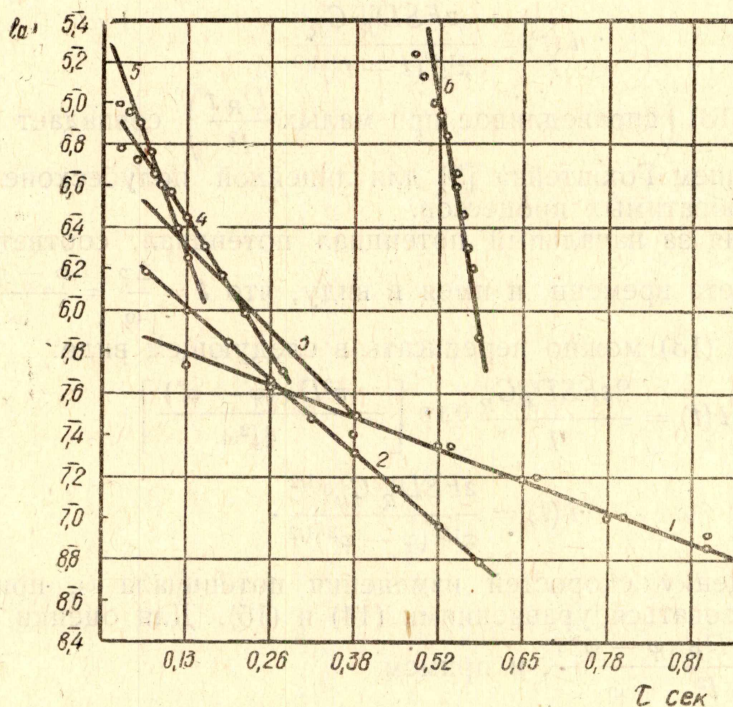


Рис. 1. Кривая 1— $\omega=0,125 \text{ в/сек}$;
2— $\omega=0,25 \text{ в/сек}$;
3— $\omega=0,5 \text{ в/сек}$;
4— $\omega=1 \text{ в/сек}$;
5— $\omega=2 \text{ в/сек}$;
6— $\omega=4 \text{ в/сек}$.

Кривая 6 сдвинута по оси времени на $0,45 \text{ сек}$.

ния потенциала электрода, приближаясь к теоретическому значению, равному $-\frac{\pi^2 D_R}{4l^2}$. Этот факт может быть объяснен следующим обра-

зом. Если анодный ток лимитируется только диффузией, то угловой коэффициент прямых не зависит от скорости изменения потенциала и в этом случае равен теоретическому значению. Это достигается

при очень больших скоростях изменения потенциала. В исследованном нами интервале скоростей изменения потенциала ($0,125-4 \text{ в/сек}$)*) анодный ток нисходящей ветви определяется как скоростью изменения потенциала, так и концентрационной поляризацией, причем с увеличением скорости изменения потенциала доля влияния концентрационной поляризации увеличивается. Об этом свидетельствует увеличение углового коэффициента с увеличением скорости изменения потенциала.

Выводы

1. Теоретическим путем получено уравнение нисходящей ветви анодного зубца в методе АПИ на пленочном электроде с линейной разверткой потенциала для обратимых процессов. Опытным путем подтверждено уравнение нисходящей ветви анодного зубца.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иголинский. Диссертация. Томск, 1964.
2. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ (в печати); В. Е. Городовых. Диссертация, 1965.
3. А. В. Лыков. Теория теплопроводности, Гос. изд-во технико-теор. литературы, М., 1952.
4. Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн. ДАН СССР, 128, 5, 1959.

*) Исследования при скоростях изменения потенциала больше 4 в/сек не проводились, так как анодные зубцы сильно искажались емкостным током.