

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИЙ АНОДНОГО ЗУБЦА В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ НА ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Общее уравнение вольт-амперной кривой для анодного растворения амальгамы для обратимых процессов на пленочном электроде при линейно-меняющемся потенциале независимо друг от друга было получено В. А. Иголинским [1], Вризом и Далленом [2]. Кроме того, В. А. Иголинским получены частные уравнения для малой и большой скоростей изменения потенциала [1]. Автором работы [1] было изучено влияние скорости изменения потенциала на глубину анодного зубца и определена ширина анодного полузубца на пленочном электроде. Исследования подтвердили теоретический вывод о прямолинейной зависимости глубины анодного зубца от скорости изменения потенциала электрода с толщиной ртутной пленки от 2 до 12 мк в интервале скоростей изменения потенциала 100 ÷ 9600 мВ/мин. Другие же исследования по экспериментальной проверке выводов теорий анодного зубца для обратимых процессов на пленочном электроде в литературе отсутствуют.

Нами в данной работе проверялась точность уравнения вольтамперной кривой, полученного Вризом и Далленом, и приближенного уравнения для малых скоростей изменения потенциала, полученного Иголинским.

Проверка уравнений проводилась сравнением ширины анодного полузубца, полученной из экспериментальных данных, с теоретической величиной ширины полузубца. Согласно работе [2] ширина анодного полузубца кадмия (двухэлектронный обратимый зубец) на электродах с толщиной пленки 2—12 мк равна 38 мВ.

Для вычисления теоретических значений ширины анодного полузубца при проверке уравнения Иголинского мы, используя это уравнение, получили теоретические выражения для вычисления указанных величин.

Приближенное уравнение при малых скоростях изменения потенциала для обратимых процессов [1] имеет следующий вид:

$$I_2 = \frac{8C_R^0/z^2F^2s\omega}{\pi^2RT} \left(e^{-\frac{zF\omega t}{RT}} - e^{-\frac{\pi^2DRt}{4l^2}} \right), \quad (1)$$

где C_R^0 — концентрация атомов металла в амальгаме перед снятием анодного зубца; z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один атом вещества; l — толщина ртутной пленки на электроде; ω — скорость изменения потенциала; F — число Фарадея; s — площадь электрода; R — газовая постоянная; T — температура;

t — время. Это уравнение, по мнению автора, достаточно правильно описывает анодный зубец, если выполняется соотношение [1]:

$$\frac{zF\omega}{RT} \ll \frac{\pi^2 D_R}{4l^2}. \quad (2)$$

Из выражения (1) видно, что вид вольт-амперной кривой определяется выражением в скобках. Ширину анодного полузубца в *мВ* можно определить из величины $\Delta t = t_2 - t_1$ (см. рис. 1). Для полупика при выполнении условия (2) значение t_2 можно найти из следующего соотношения:

$$\left(e^{-\frac{zF\omega t}{RT}} \right)_{\text{при } t=t_2} = 0,5. \quad (3)$$

Из выражения (3) получаем:

$$t_2 = -\frac{\ln 0,5 RT}{zF\omega}. \quad (4)$$

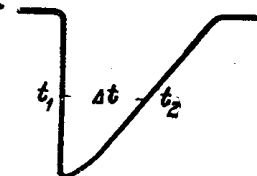


Рис. 1.

При выполнении соотношения (2) можно принять $t_1 \approx t_n$; t_n — время достижения пика зубца (отсчет времени ведется от равновесного потенциала φ_p). Выражение для вычисления t_n можно найти, решив на максимум выражение в скобках уравнения (1). Примем:

$$y = e^{a\omega t_n} - e^{-bt_n}, \quad (5)$$

значения a и b понятны из сравнения уравнения (5) с выражением в скобках уравнения (1).

$$\frac{dy}{dt} = -a\omega e^{-a\omega t_n} + be^{-bt_n} = 0, \quad (6)$$

отсюда

$$t_n = \frac{\ln \frac{b}{a\omega}}{b - a\omega}. \quad (7)$$

Оценим ошибку, которая вносится в расчеты, принимая $t_1 = t_n$. Для этого сравним для одного конкретного случая t_n и t_2 .

Пусть $T = 293^\circ$, $z = 2$, $\omega = 1,7 \cdot 10^{-3}$ в/сек (~ 100 мВ/мин), $l = 5 \cdot 10^{-4}$ см; $D_R = 1 \cdot 10^{-5}$ см²сек⁻¹. При этих условиях $t_2 = 2,35$ сек и $t_n = 0,004$ сек. Таким образом, значение t_n составляет всего лишь 0,17% от значения t_2 . Следовательно, практически $t_2 - t_1 \approx t_2 - t_n$.

Из выражений (4) и (7) следует:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = -\frac{\ln 0,5 RT}{zF\omega} - \frac{\ln \frac{b}{a\omega}}{b - a\omega}. \quad (8)$$

Выражение для вычисления ширины анодного полузубца в *мВ* запишется:

$$\Delta \varphi = \Delta t \omega = \left(\frac{\ln 0,5 RT}{zF\omega} - \frac{\ln \frac{b}{a\omega}}{b - a\omega} \right) \omega. \quad (9)$$

Учитывая, что второй член разности уравнения (9) много меньше первого члена, для обратимого анодного процесса при 20°C можно записать

$$\Delta \varphi = \frac{40}{z} \text{ мВ}. \quad (10)$$

Теперь определим, какова должна быть статическая разрешающая способность метода АПН с пленочным электродом, если справедливо уравнение (1). По Цфасману [3] за меру разрешающей способности по глубине зубцов принимается наибольшее отношение концентраций двух металлов, при которых их зубцы еще разделяются. За количественную меру разрешающей способности по потенциалам принимается наименьшая разность потенциалов между двумя зубцами, при которой они еще разделяются.

Для определения разрешающей способности метода АПН для обратимых процессов на пленочном электроде, как будет видно из дальнейших рассуждений, удобно воспользоваться уравнением нисходящей ветви анодного зубца [1]:

$$I_2 = \frac{\varepsilon C_R^0 \cdot l \cdot A \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot \omega}{\pi^2 \cdot R \cdot T} e^{\frac{-zF\omega}{RT}(t-t_n)} \quad (11)$$

Используя уравнение (11) вместо уравнения (1), мы не вносим в расчеты существенной ошибки, так как практически $t_n = 0$.

С учетом сделанного замечания уравнение (11) можно записать в следующем виде:

$$I = I_n e^{-a\omega(t-t_n)} \quad (12)$$

Относительная ошибка f в определении второго зубца составит:

$$f = \frac{I_1}{I_{2,n}} = \frac{I_{1,n} \cdot e^{-a\omega(t_{n,2}-t_{n,1})}}{I_{2,n}} \quad (13)$$

где индексы 1,2 относятся к характеристикам соответственно электроотрицательного и электроположительного элементов. Очевидно, уравнение (13) можно записать в таком виде:

$$f = \beta e^{-a\Delta\varphi} \quad (14)$$

Экспериментальная часть

В работе была определена ширина полузубца анодного окисления амальгам свинца и кадмия на фоне 0,1 М K_2SO_4 , и изучена зависимость ее для кадмия от толщины ртутной пленки и скорости изменения потенциала электрода. Исследования проводились на пленочных электродах с толщиной ртутной пленки от 4 до 20 μ . Скорость изменения потенциала менялась от 0,002 в/сек до 0,016 в/сек. В работе использовался полярнограф типа ОН-101. Для устранения мешающего влияния поверхностно-активных веществ, которые могут сильно изменять характер электродного процесса [5], был принят ряд мер по удалению пав из применяемых посуды и реактивов. Соли, из которых готовились растворы, перекристаллизовывались из тридистиллата и прокаливались. Электролитический ключ, соединяющий электролизер с каломельным электродом (электрод сравнения) заполнялся фоном. Электролизер и все его элементы обрабатывались горячим раствором $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ в течение 2—3 часов, затем промывались концентрированной H_2SO_4 и перед употреблением промывались тридистиллатом, полученным перегонкой с $KMnO_4$. Результаты исследований по определению ширины анодного полузубца электроокисления амальгам кадмия и свинца на электроде с ртутной пленкой толщиной 4 μ при скорости изменения потенциала 0,006 в/сек представлены в табл. 1, 2.

Из таблиц видно, что для исследованных электродных процессов ширина анодного полузубца составляет 40 мв. Эта величина хорошо согласуется с теоретическим выводом Де Вриза и в два раза расходится

Таблица 1

Результаты статистической обработки значений ширины анодного полупика для процесса электроокисления амальгамы свинца, Условия опытов: $\tau_{эл} = 2$ мин; $V_{р-ра} = 5$ мл; $\varphi_{эл} = -1,0$ в (нас. к. э.)

$C_{Pb}, \text{г-ион/л}$	Число определений, n	$\bar{\delta}, \text{мВ}$	$s_{\bar{\delta}}$	$t_{\alpha=0,95}$	ε	$\varepsilon, \%$
$1 \cdot 10^{-7}$	7	40,2	0,3	2,4	0,7	2
$5 \cdot 10^{-7}$	6	40,3	0,6	2,6	1,6	4
$1 \cdot 10^{-6}$	10	40,6	0,4	2,3	0,9	2,3
$5 \cdot 10^{-6}$	21	41,0	0,4	2,1	0,8	2

Таблица 2

Результаты статистической обработки значений ширины анодного полупика для процесса электроокисления амальгамы кадмия. Условия опытов: фон $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$; $\tau_{эл} = 5$ мин; $V_{р-ра} = 5$ мл; $\varphi_{эл} = -1,2$ в (нас. к. э.)

$C_{Cd}, \text{г-ион/л}$	n	$\bar{\delta}, \text{мВ}$	$s_{\bar{\delta}}$	$t_{\alpha=0,95}$	ε	$\varepsilon, \%$
$1 \cdot 10^{-7}$	6	40,3	0,4	2,6	1,0	2,5
$5 \cdot 10^{-7}$	10	40,2	0,22	2,3	0,5	1,3
$1 \cdot 10^{-6}$	13	40,6	0,27	2,2	0,6	1,5

где $s_{\bar{\delta}}$ — среднеквадратичная ошибка среднеарифметического,

t — коэффициент Стьюдента при степени надежности $\alpha = 0,95$;

ε — абсолютная ошибка; $\varepsilon, \%$ — относительная ошибка; $\delta = \Delta\varphi$.

с теоретическим значением ширины полужубца, получаемой из теории Иголинского.

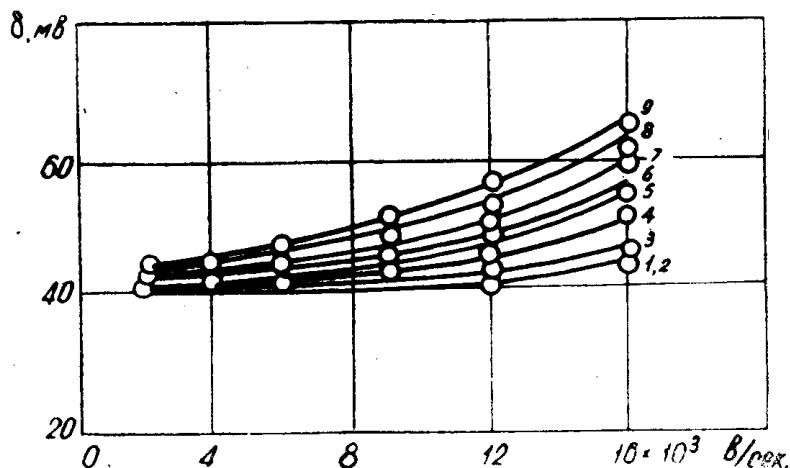


Рис. 2. Зависимость ширины анодного полужубца кадмия от скорости изменения потенциала электрода для ртутных пленок различной толщины.

1—1=4 мкм; 2—6 мкм; 3—8 мкм; 4—10 мкм; 5—12 мкм; 6—14 мкм; 7—16 мкм; 8—18 мкм; 9—20 мкм. Фон— $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

Результаты исследований по влиянию на ширину анодного полужубца скорости изменения потенциала электрода и толщины ртутной пленки представлены соответственно на рис. 2 и 3. Экспериментальные данные

хорошо согласуются с теоретическими выводами, полученными в работе [2].

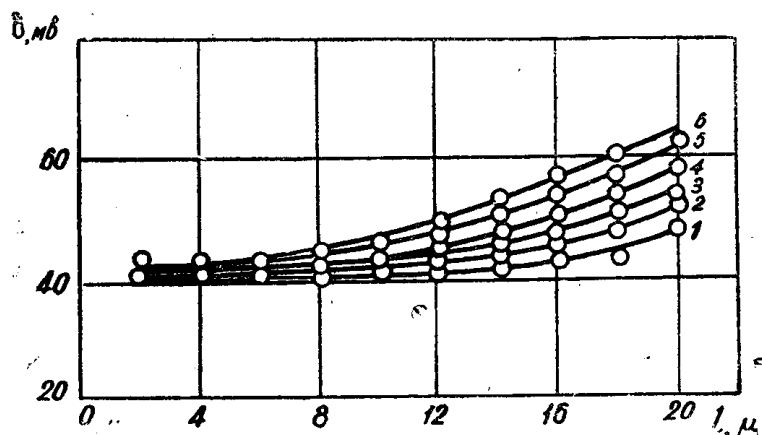


Рис. 3. Зависимость ширины анодного полузубца кадмия от толщины ртутной пленки при различных скоростях изменения потенциала электрода:
 1— $\omega=0,002$ в/сек; 2— $0,004$ в/сек; 3— $0,006$ в/сек;
 4— $0,009$ в/сек; 5— $0,012$ в/сек; 6— $0,016$ в/сек.
 Фон— $0,1$ М K_2SO_4 .

Выводы

Полученный в работе экспериментальный материал по определению ширины анодного полузубца в методе АПН с ртутным пленочным электродом для обратимых электродных процессов при проведении эксперимента на полярографе с самописцем хорошо совпадает с теоретическими выводами работы [2] и расходится с таковыми работы [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Иголинский. Исследования в области полярографии и амальгамной полярографии с накоплением на пленочном электроде. Кандидатская диссертация. Томск, 1964.
2. W. de Vries, E. Van Dalen, I. Elektroanal. Chem., 8, 366, 1964.
3. С. Б. Цфасман. Электронные полярографы. Металлургиздат, стр 87, 1960.
4. А. Г. Стромберг. Теория и практика полярографии и амальгамной полярографии в особенности. Докторская диссертация. Свердловск, 1951.
5. Л. Ф. Трушина, М. С. Захаров. Ж. Аналит. химии (в печати).