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

Том 164 1967

ТЕОРИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА АПН

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. Ф. ЯНКАУСКАС

(Представлена профессором А. Г. Стромбергом)

Некоторые вопросы теории разрешающей способности амальгамной полярографии с накоплением рассматривались в работе В. Е. Городовых [1].

Целью данной работы является вывод математических соотношений для зависимости разрешающей способности от различных факторов в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН) на стационарной ртутной капле при линейно меняющемся потенциале на основе параметрической теории АПН.

При достаточно малой разнице потенциалов пиков $\Delta\varphi_{12}$ анодных зубцов двух элементов погрешность ($g \times 100\,\%$) в измерении глубины второго (более положительного) элемента равна

$$g = \frac{i}{I_2} = \frac{i}{I_1} \cdot \frac{I_1}{I_2}, \tag{1}$$

где I_1, I_2 — глубина зубцов мешающего (более электроотрицательного) и определяемого (более электроположительного) элементов; i — ток нисходящей ветви анодного зубца мешающего элемента при потенциале пика определяемого элемента.

Уравнение (1) можно представить в виде:

$$j = P \cdot g; \qquad j = \frac{I_1}{I_2}; \qquad P = \frac{I_1}{i}. \tag{2}$$

Целесообразно величину j назвать разрешающей способностью метода АПН. Разрешающая способность j равна максимальному отношению глубин зубцов мешающего и определяемого элементов при заданной погрешности измерения g зубца определяемого элемента и разнице потенциалов $\Delta\varphi_{12}$ анодных зубцов и при других заданных условиях опыта; P — коэффициент разрешающей способности, равный обратному значению погрешности измерения зубца второго (определяемого) элемента при значении $j = 1$; или, другими словами, численное значение P равно отношению глубины анодного зубца первого (мешающего) элемента к току нисходящей ветви этого элемента при потенциале пика второго (определяемого) элемента при данных условиях опыта.

Погрешность g на опыте определяется из соотношения

$$g = \frac{I_2' - I_2}{I_2} = \frac{I_2'}{I_2} - 1; \qquad I_2' - I_2 = i, \tag{3}$$

где I_2 и I_2' — глубины анодного зубца определяемого (более электроположительного) элемента, когда он находится в растворе соответственно в отсутствие и в присутствии мешающего элемента.

Получим теоретическое выражение для коэффициента разрешающей способности P. Очевидно, что в общем случае численное значение P зависит от многих факторов: разности потенциалов анодных зубцов обоих элементов ($\Delta\varphi_{12}$), зарядности иона (z), коэффициента диффузии металла в ртути (D), радиуса ртутной капли (r), скорости изменения потенциала (W, *вольт/сек*), температуры (T°K), коэффициента переноса заряда (α) для необратимых процессов и, возможно, еще ряда других факторов. Будем в дальнейшем предполагать, что рассматривается процесс анодного растворения металла из стационарной капли ртути (амальгамы) при линейно-меняющемся потенциале и в растворе имеется избыток индифферентного электролита.

Зависимость тока нисходящей ветви анодного зубца при линейно-меняющемся потенциале после достижения предельного тока будет, очевидно, описываться уравнением зависимости предельного тока от времени при постоянном потенциале, так как предельный ток не зависит от потенциала электрода.

Эта зависимость дается уравнением [1, 2]

$$i = A \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2Bt}; \qquad A = z \cdot F \cdot C_a \cdot 8\pi rD; \quad B = \frac{\pi^2 D}{r^2} \tag{4}$$

(C_a — концентрация атомов металла в ртути, *г-атом/см*^{3}).

При этом начало отсчета времени ($t = 0$) не совпадает с потенциалом пика и, по расчетам Гохштейна [3], подтвержденным опытными данными [4], находится на 0,013 вольта положительнее для катодного обратимого пика при наличии линейной полубесконечной диффузии. Для анодного зубца эта величина теоретически не рассматривалась и экспериментально не определялась.

Оценим разность потенциалов $\Delta\varphi_{12}$, когда в выражении (1) для тока i можно отбросить все члены ряда, кроме первого, с ошибкой меньше заданной величины g' ($g' \times 100$ %):

$$g' e^{-Bt} \geqslant e^{-4Bt}; \qquad Wt \simeq \Delta\varphi_{12} \geqslant -\frac{2{,}3}{3B} W \lg g'. \tag{5}$$

Из формулы (5) следует, что при обычных, применяемых в практике АПН, значениях величин ($W = 0{,}01$ *в/сек*; $r = 0{,}04$ *см*) и принимая $D = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*; $z = 2$; $g' = 0{,}05$, получим $\Delta\varphi_{12} \geqslant 0{,}1$ вольта. Следовательно, при $\Delta\varphi_{12} > 0{,}1$ вольта

$$i = A \cdot e^{-Bt}; \qquad P = \frac{I}{A} e^{Bt}. \tag{6}$$

Для глубины анодного зубца имеем на основе параметрической теории выражение [5, 6]:

$$I = K_a \cdot S \cdot C_a; \qquad K_a = \frac{K_0}{f(\varepsilon)}; \qquad \varepsilon = \frac{1}{r}\left(\frac{D}{z \cdot W}\right)^{1/2}, \tag{7}$$

$$K_0 = \nu \cdot 2{,}72 \cdot 10^5 \cdot z (z \cdot D \cdot W)^{1/2} \begin{cases} \nu = 1 - \text{обр.} \\ \mu = \dfrac{0{,}9}{\alpha^{1/2}} - \text{необр.}, \end{cases} \tag{8}$$

где K_a — коэффициент анодного зубца; K_0 — предельное значение коэффициента K_a для полубесконечной линейной диффузии; ε — параметр; $S = 4\pi r^2$ — поверхность электрода. Функция $f(\varepsilon)$ связана с функцией $\psi(\varepsilon)$ в более строгой форме [7] для обратимого анодного зубца[1]) соотношением $f(\varepsilon) = 0{,}142/\varepsilon\psi(\varepsilon)$. Для времени t имеем выражение

$$Wt = \Delta\varphi_{ni} + \Delta\varphi_{\text{нп}}; \qquad x = z \cdot W \cdot t, \tag{9}$$

где $\Delta\varphi_{ni} \equiv \Delta\varphi_{12}$; $\Delta\varphi_{\text{нп}}$ — разница между потенциалом начала отсчета времени (для кривой зависимости предельного тока от времени) и потенциалом анодного зубца.

Подставляя (7), (8) и (9) в (6), получим:

$$P(\varepsilon, x) = \frac{\exp\{(\pi\varepsilon)^2 x\}}{\mu \cdot 0{,}71\, \varepsilon f(\varepsilon)} \tag{10}$$

или

$$\lg P \cdot \mu = -\lg 0{,}71 \cdot \varepsilon f(\varepsilon) + \frac{(\pi\varepsilon)^2}{2{,}3} x. \tag{11}$$

Таким образом, коэффициент разрешающей способности зависит только от трех параметров: ε, x и μ, а произведение $P \cdot \mu$ зависит только от двух параметров: ε и x. Из формул (10) и (11) видна важная роль параметра ε в теории диффузионных токов, на что особое внимание обращалось уже ранее в работах Городовых [1, 7].

Зная вид зависимости функции $f(\varepsilon)$ от ε, можно по формуле (11) вычислить зависимость $\lg \mu P$ от x при разных ε. Из формулы (11) видно, что график в координатах $\lg \mu P$, x имеет вид прямой линии. С помощью этого графика можно вычислить коэффициент разрешающей способности для любых значений параметров x и ε, т. е. для любых условий опыта ($\Delta\varphi_{12}$, z, D, r, W, α) в интервале использованных для построения графика значений параметров ε и x.

Из формул (10) и (11) видно, что логарифм коэффициента разрешающей способности линейно зависит от разности потенциалов анодных зубцов двух рассматриваемых элементов.

Зависимость коэффициента разрешающей способности P от параметра ε (т. е. от факторов W, r, D и z), см. формулу (7) имеет более сложный характер, так как параметр ε входит в выражения (10) или (11) два раза в явном виде и, кроме того, еще в виде функции $f(\varepsilon)$. Если для функции $f(\varepsilon)$ принять приближенное значение $f(\varepsilon) = 1 + 1{,}25\,\varepsilon$, установленное в работе [6], то оценка величины $\lg \mu P$ в формуле (11) в интервале ε от 0,5 до 2,0 (с которыми приходится обычно иметь дело при практическом использовании метода АПН) показывает, что первое слагаемое в формуле (11) меняется слабо (от 0 до —0,5), в то время как второе слагаемое при этом (при $x = 0{,}6$) меняется от 1 до 10. Таким образом, в этом интервале величин ε значение $\lg P \mu$ меняется приблизительно обратно пропорционально радиусу ртутной капли и корню квадратному из скорости изменения потенциала, а от зарядности иона практически не зависит (так как произведение $\varepsilon^2 x$ не зависит от z). С увеличением коэффициента диффузии атомов металла в ртути величина $\lg \mu P$ растет. С температурой величина $\lg \mu P$ увеличивается так же, как и коэффициент диффузии, т. е. на один градус увеличивается на 2,5—3 %. Для необратимых процессов

---

[1]) Выражение для глубины анодного зубца в работе [7] не является вполне строгим, так как при его выводе использовались граничные условия, которые являются строго справедливым только для бесконечной диффузии.

величина P меняется пропорционально корню квадратному из коэффициента переноса заряда α.

Природа определяемого (более электроотрицательного) элемента не влияет на коэффициент разрешающей способности, как видно из формулы (2).

При замене стационарной ртутной капли на ртутный пленочный электрод разрешаюшая способность метода АПН существенно возрастает. Однако теоретическое рассмотрение вопроса о разрешающей способности метода АПН с ртутным пленочным электродом затрудняется в настоящее время из-за отсутствия теоретического выражения для нисходящей ветви анодного зубца на этом электроде.

Зная коэффициент P, можно вычислить разрешающую способность метода АПН по формуле (2) для любой заданной погрешности от наложения зубца определяемого (более положительного) элемента на нисходящую ветвь мешающего (более электроотрицательного) элемента.

Учитывая изложенное выше о характере зависимости $\lg P$ от x, можно эту зависимость в интервале значений ε от 0,5 до 2,0 выразить приближенной формулой

$$\lg P \simeq -0{,}4 + \frac{(\pi\varepsilon)^2}{2{,}3} z \cdot \Delta\varphi_{ni}; \qquad P = 0{,}4 \cdot e^{(\pi\varepsilon)^2 z \Delta\varphi_{ni}} . \tag{12}$$

Отсюда для разрешающей способности j получаем приближенное выражение (для ε от 0,5 до 2,0):

$$\lg j = \lg 0{,}4 g + \frac{(\pi\varepsilon)^2}{2{,}3} z \cdot \Delta\varphi_{12}; \quad j = 0{,}4 \cdot g e^{(\pi\varepsilon)^2 \Delta\varphi_{12} \cdot z} . \tag{13}$$

Для вычисления опытного значения функции $f(\varepsilon)$ удобно воспользоваться формулой

$$f(\varepsilon) = a \cdot u; \qquad a = 8{,}45 \, \frac{(z \cdot D)^{1/2}}{r}; \qquad u = W^{1/2} \frac{q}{I} . \tag{14}$$

Эта формула получается из формул (7) и (8), если учесть еще соотношения:

$$C_a = \frac{q}{z \cdot F \cdot v}; \qquad \frac{v}{S} = \frac{r}{3}; \quad K_a = \frac{z \cdot F \cdot r}{3} \cdot \frac{I}{q} . \tag{15}$$

Определяя при разных скоростях изменения потенциала (W) глубину зубца (I), площадь под зубцом (q, кулон) и затем переменную u и постоянную a, вычисляем по формуле (12) функцию $f(\varepsilon)$ при разных ε (см. формулу 7).

Для того, чтобы оценить из опыта численное значение разности потенциалов $\Delta\varphi_{\text{нп}}$, входящую в выражение для x (см. формулу 9), перепишем формулу (11) в виде

$$\lg P = M + Nx' , \tag{16}$$

$$M = (-\lg \mu \, 0{,}71 \, \varepsilon f(\varepsilon) + \frac{(\pi\varepsilon)^2}{2{,}3} z\Delta\varphi_{\text{нп}}); \qquad N = \frac{\pi\varepsilon^2}{2{,}3} . \tag{17}$$

Определяя P и x' по опытным данным для анодного зубца:

$$P = \frac{I}{i}; \qquad x' = z \cdot \Delta\varphi_{\text{п}i}, \tag{18}$$

строим график в координатах $\lg P$, x' и, экстраполируя полученную прямую, находим значение M ($M = \lg P$ при $x' = 0$) и вычисляем по формуле (16) искомую величину $\Delta\varphi_{нп}$' так как все другие величины (ε, $f(\varepsilon)$, z, μ) нам известны.

Выводы

1. Уточнено понятие «разрешающая способность метода АПН». Предложено под понятием «разрешающая способность метода АПН» понимать максимальное отношение глубин мешающего и определяемого (более электроположительного) элементов при данной разности потенциалов их анодных зубцов на выбранном фоне и при других данных условиях — при наперед заданной величине погрешности от положения зубца более электроотрицательного элемента на ток нисходящей ветви анодного зубца более электроположительного элемента.

2. Введено понятие «коэффициент разрешающей способности». Под коэффициентом разрешающей способности понимаем отношение глубины анодного зубца мешающего элемента к току нисходящей ветви этого элемента при потенциале анодного зубца определяемого (более электроположительного) элемента. Коэффициент разрешающей способности численно равен обратной величине погрешности от наложения анодного зубца определяемого (более электроположительного) элемента на ток нисходящей ветви анодного зубца мешающего элемента при одинаковой глубине обоих анодных зубцов.

3. На основе параметрической теории амальгамной полярографии с накоплением получено математическое соотношение, позволяющее теоретически вычислить коэффициент разрешающей способности в методе амальгамной полярографии с накоплением на стационарной ртутной капле при линейно-меняющемся потенциале при любых заданных условиях, если известна зависимость коэффициента анодного зубца от параметра ε (функция $f(\varepsilon)$.

4. Показано, что от трех факторов (скорость изменения потенциала, радиус ртутной капли и коэффициент диффузии металла в ртути) коэффициент разрешающей способности зависит через параметр $\varepsilon = \frac{1}{r}\left(\frac{D}{z \cdot W}\right)^{1/2}$, что лишний раз подтверждает важность этого параметра в теории АПН. Выяснен характер влияния различных факторов на коэффициент разрешающей способности.

5. Предложен способ экспериментального определения разности потенциалов между потенциалом анодного зубца (полученного на стационарной ртутной капле при линейно-меняющемся потенциале) и потенциалом, который соответствует началу отсчета времени при рассмотрении зависимости предельного анодного тока (на нисходящей ветви анодного зубца) от времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых. Диссертация. Томский политехнический институт. Томск, 1964.
2. Н. Г. Човнык, В. В. Ващенко. Журн. физич. химии, 37, 538, 1963.
3. Я. П. Гохштейн. Докторская диссертация. ГЕОХИ АН СССР. Москва, 1963.
4. А. Г. Стромберг, В. З. Башкатов. Настоящий сборник.
5. А. Г. Стромберг, Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
6. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. Настоящий сборник.
7. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, 28, 3, 1965.