

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]:

$$I = K_2 z C V \frac{1}{r} \gamma, \quad (1)$$

$$\gamma = 1 - e^{-b}, \quad (2)$$

$$b = B r^2, \quad (3)$$

$$B = \frac{4\pi K_1}{zF} \frac{t}{V}, \quad (4)$$

где K_2 — константа анодного зубца, $a \cdot \text{см}/g\text{-атом}$, определяемая соотношением $I = K_2 S C_2$; S — поверхность электрода, см^2 ; C_2 — начальная концентрация атомов металла в амальгаме, $g\text{-атом}/\text{см}^3$; K_1 — константа электролиза, $a \cdot \text{см}/g\text{-ион}$, определяемая соотношением $i = K_1 S C$; i — ток электролиза; C — начальная концентрация ионов в растворе (перед электролизом), $g\text{-ион}/\text{см}^3$; 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]:

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

где

$$A = K_2 SCVB^{1/2}. \quad (6)$$

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 .

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

$$e^{b_*} - 1 = 2b_*. \quad (8)$$

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

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

$$I_* = 0,64 A. \quad (10)$$

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 $\frac{K_0}{K_2}, \varepsilon$.

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

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

$$\varepsilon = \frac{1}{r} \left(\frac{D}{z\omega} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

$$K_0 = 2,68 \cdot 10^5 z^{3/2} D^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (13)$$

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; ω — скорость изменения потенциала, вольт/сек.

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

$$K_2 = K_0 \frac{b}{b+a}, \quad (14)$$

$$a = HB, \quad (15)$$

$$H = \frac{1,25 D}{z\omega}. \quad (16)$$

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

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

$$A_0 = K_0 3CVB^{1/2}, \quad (18)$$

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

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

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:

$$a_* = 0,21 b_*^2 - 0,30. \quad (21)$$

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

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

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

$$K_{2*} = K_0 \frac{b_*^*}{b_* + a_*}. \quad (24)$$

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; $z = 2$; $\omega = 10^{-2}$ 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) $K_{2*} = 0,745$, $K_0 = 225$.

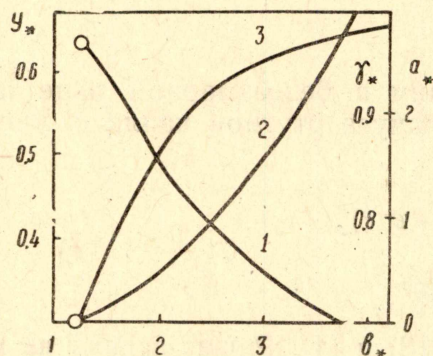


Рис. 1. Зависимость максимального значения глубины анодного зубца y_* (кривая 1) и соответствующих значений параметра a_* (кривая 2) и степени истощения γ_* (кривая 3) от безразмерного параметра b_* (см. формулы (22), (21) и (2)).

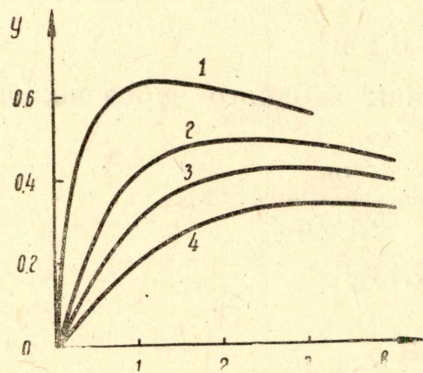


Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца от размера ртутной капли (параметр b) при разных значениях параметра a . Кривая 1— $a=0$; 2—0,5; 3—1,0; 4—2,0.

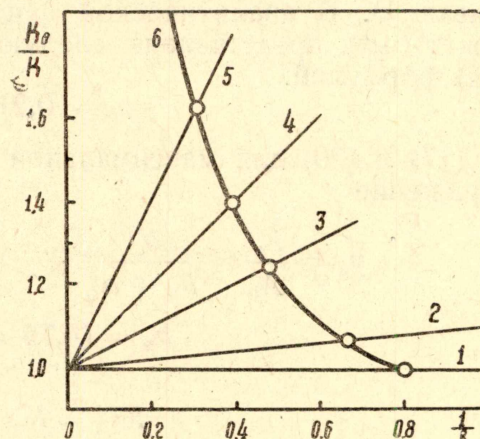


Рис. 3. Зависимость константы анодного тока от параметра b (размера ртутной капли) при разных значениях параметра a . Кривая 1— $a=0$; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0; 5—2,0. Кривая 6—при значениях b_* и a_* , соответствующих максимальным значениям зубцов.

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⁾ $\lim_{b_* \rightarrow \infty} \left| \frac{K_0}{K_{2*}} \right| \rightarrow \infty$. Это следует из формул (14) и (21).

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

(2,27 вместо 1,25), причем I_* получается меньше ($1,13 \cdot 10^{-7}$ а вместо $1,21 \cdot 10^{-7}$ а). 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.