

Л. Н. ВАСИЛЬЕВА

О РОЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 18 III 1971)

Метод инверсионной вольтамперометрии (и.в.м.) с использованием графитового электрода при решении некоторых аналитических задач имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной полярографией, например, высокую чувствительность и возможность определения элементов более благородных, чем ртуть (см. обзор ⁽¹⁾). Однако применение метода встречает затруднения, связанные с особенностью графитовых электродов. Практически во всех работах, выполненных на этих электродах, обсуждается вопрос о воспроизводимости результатов измерений. Главным отличием графитового электрода, импрегнированного индифферентным наполнителем, является отсутствие однородной поверхности, характерной для ртути, и отсутствие диффузии в глубь электрода.

Метод и.в.м. предполагает накопление веществ на поверхности графитового электрода путем электроосаждения. В этом случае основную роль играют процессы адсорбции и кристаллизации на материале электрода. Соотношение их энергий будет определять характер покрытия веществом поверхности. Так, в случае металлов, когда преобладает энергия второго процесса, следует учитывать влияние центров кристаллизации на электровыделение ⁽²⁾. Для графита такими центрами могут служить неровности его поверхности. Следовательно, металл, образующийся в результате электрохимической реакции, будет сосредотачиваться на этих центрах с образованием трехмерных кристаллов, хаотично распределенных по поверхности электрода, а не равномерно распределяться подобно двумерному раствору. Общая поверхность этих кристаллов будет определять величину тока анодного растворения.

Введем понятие числа центров кристаллизации на единицу поверхности электрода, равное n . Если при электровосстановлении на единице поверхности электрода выделяется количество M металла, то среднее количество металла, приходящееся на один центр кристаллизации $\bar{m} = M/n$. Объем, занимаемый этим металлом $\bar{V} = M/\rho$, ρ — плотность металла. Поверхность такого кристалла $\bar{s} = K\bar{V}^{2/3} = K(M/n\rho)^{2/3}$, где K определяется формой кристаллов. Общая величина их площади S_{06} на единицу поверхности электрода

$$S_{06} = n\bar{s} = Kn(M/n\rho)^{2/3} = Kn^{1/3}(M/\rho)^{2/3}.$$

Отсюда следует, что воспроизводимость измерений будет зависеть от постоянства числа центров кристаллизации во время эксперимента, а слабая зависимость $S_{06} \sim n^{1/3}$ подтверждает возможность в определенных условиях использовать такие электроды для количественных измерений ⁽³⁾.

Как было сказано выше, для этой модели электроосаждения величина тока анодного растворения i_a будет пропорциональна общей поверхности кристаллов, которая пропорциональна общему количеству осажденного металла степени $2/3$. Так как $M = QA/n_eF = C_0tDA/\delta$, то $i_a \sim Kn^{1/3}(DA/\delta)^{2/3}C_0^{2/3}t^{2/3}$, т. е. $i_a \sim C_0^{2/3}$. Для аналитических целей более удобно эту

зависимость представить $i_a^{3/2} \sim C_0 t$, где Q — количество электричества, A — атомный вес, n_e — число электронов, F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии ионов, C_0 — концентрация ионов, δ — толщина диффузного слоя, t — продолжительность электроосаждения.

Следует еще раз подчеркнуть, что эти зависимости при условии постоянства числа центров кристаллизации являются следствием выделения веществ в объемные образования, в то время как ток анодного растворения пропорционален их поверхности.

Сказанное делает ясным, что при использовании инверсионной вольт-амперометрии для анализа веществ, кристаллизующихся на электроде при электроосаждении, возможны зависимости $(i_a)^{3/2}$ от C_0 и $(i_a)^{3/2}$ от t .

Линейную зависимость i_a от C_0 и i_a от t следует ожидать только для веществ, энергия адсорбции которых на электроде превышает энергию кристаллизации, и последние не будут играть никакой роли при их электровыделении, например, для органических веществ или неорганических малорастворимых соединений, таких как **гидроокись таллия** ⁽¹⁾.

При сравнимых величинах энергии адсорбции и кристаллизации можно ожидать зависимости промежуточные между линейной и полукубической

$$(i_a)^\alpha \sim C_0 t, \quad \text{где } 1 \leq \alpha \leq 3/2.$$

В таком случае, если неизвестен характер покрытия, следует предварительно изучить зависимость в координатах $\lg i_a$ от $\lg t$. Определив экспериментально степень α , для аналитических целей пользоваться координатами $(i_a)^\alpha - t$.

Необходимо подчеркнуть, что линейную зависимость $(i_a)^{3/2}$ от t следует ожидать только при ограниченном времени электроосаждения, когда средний диаметр образованных кристаллов много меньше среднего расстояния между центрами кристаллизации, так как по мере увеличения размеров кристаллов будет наблюдаться их слияние, сопровождающееся общим уменьшением поверхности.

Следовательно, при разработке методов определения элементов с помощью и.в.м. и оценке их чувствительности необходимо учитывать характер распределения металла на поверхности графитового электрода линейной зависимости $(i_a)^{3/2}$ от C_0 и $(i_a)^{3/2}$ от t .

Государственный научно-исследовательский
институт цветных металлов
Москва

Поступило
18 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Бариков, О. А. Сонгина, Зав. лаб., 30, 1, 5 (1964). ² А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ³ С. И. Синякова, Л. А. Чулкина, ЖАХ, 23, 6, 842 (1968). ⁴ Х. З. Брайнина, ЖАХ, 19, 810 (1964).