

9. Santos D.P., Bergamini M.F., Fogg A.G., Zononi M.V. // *Microchim Acta*. -2005. -151. -P. 127—134.
10. Gosser D.K. *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*. -New-York: VCH Publ., 1993.
11. Введенский А.В., Бобринская Е.В., Карташова Т.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2006. -8, № 4. -С. 264—272.
12. Лут О.А. // "Наукові записки" Тернопільського педагогічного націон. ун-ту ім. В.Гнатюка. Сер. хім. -2008. -№ 11. -С. 36—40.
13. Лут О.А., Білий О.В. // Укр. хім. журн. -2008. -74, № 4. -С. 97—100.
14. Баканина Ю.Н. // Жур. общ. химии. -2000. -70. -С. 897—901.
15. Шрайнер Р., Фьюзон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1950. -Т. 1.
16. Степанов Г.Р. Качественный химический полумикроанализ неорганических веществ. -Минск.: Высш. шк., 1971.
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem*. 1993. -14. -P. 1347—1363.
18. Лут Е.А., Минаев Б.Ф., Аксиментьева Е.И., Шевченко А.П. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 2. -С. 108—113.
19. Бейзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия / Пер. с англ. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -Кн. 1.
20. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа -М.: Высш. шк., 1983. -С. 7—12.
21. Делакей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967.
22. Корыта И., Дворак И., Богачкова В. Электрохимия / Пер. с чеш. -М.: Мир, 1977. -С. 330—344.
23. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
24. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Там же. -М.: Химия, 2001.
25. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. -Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
26. Краснов К.С. Физическая химия: учеб. для вузов / Под. ред. К.С. Краснова. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1995. -С. 199—205.

Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 18.11.2010

УДК 541.13.001.2

В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, З.П. Попович

АППРОКСИМАЦИОННАЯ ФОРМУЛА СИММЕТРИЧНОГО АНОДНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С РТУТНО-ПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Предложена аппроксимационная формула симметричного анодного аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом. Формула получена с помощью математического моделирования кинетики электродного процесса на основе двух допущений. Приведены расчетные формулы для оценки основных кинетических параметров. Полученная математическая модель подтверждена экспериментально.

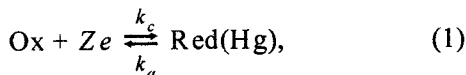
ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время с развитием вычислительной техники в инверсионной вольтамперометрии (ИВА) широко используется автоматизированное оборудование. Интерпретация и измерение аналитического сигнала происходит в автоматическом режиме на основе алгоритмов обработки сигнала фарадеевского тока электродного процесса (ЭП). Для корректной обработки аналитических данных и получения достоверной информации об анализируемом объекте необходимо, чтобы аппроксимация аналитического сигнала

соответствовала математической модели ЭП, что позволяет, исходя из формы аналитического сигнала, определять физико-химические параметры процесса.

В настоящей работе посредством математического моделирования ЭП и нескольких допущений, существенно не уменьшающих области применения, получена в аналитическом виде максимально простая и удобная в применении аппроксимационная формула, удовлетворительно совпадающая с экспериментом.

© В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, З.П. Попович, 2011

Схема ЭП, протекающего в условиях ИВА растворов металлов, представлена в виде:



где Ox, Red — окисленная и восстановленная формы металла соответственно; k_c , k_a — константы скоростей катодного и анодного процесса соответственно; Z — количество электронов, принимающих участие в электродном процессе.

Распределение концентрации восстановленного вещества в объеме амальгамы электрода описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x^2}, \quad (2)$$

а величина аналитического сигнала определяется потоком через поверхность электрода восстановленного вещества Red:

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_c \cdot \exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \cdot C_{\text{Ox}}(0,t) - k_a \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \cdot C_{\text{Red}}(0,t), \quad (3)$$

где $C_{\text{Red}}(x,t)$ — концентрация восстановленной формы в объеме электрода; $C_{\text{Ox}}(x,t)$ — концентрация окисленной формы в объеме раствора; D_{Red} — коэффициент диффузии вещества Red в амальгаме; α , β — коэффициенты переноса заряда, причем $\alpha + \beta = 1$; $\varphi(t)$ — потенциал электрода ($\varphi < 0$); R — универсальная газовая постоянная; T — температура системы.

Для теоретического расчета аналитического сигнала удобно воспользоваться следующим приближением. Установлено [1], что при электролизе уже через 3—4 с концентрацию $C_{\text{Red}}(x,t)$ в ртутной пленке толщиной 10^{-3} см можно считать равномерной с погрешностью 0.5%. Интегрирование диффузионного уравнения (2) по x от $-l$ до 0 (l — толщина ртутной пленки) с учетом приближения $C_{\text{Red}}(x,t) = C_{\text{Red}}(0,t)$ определяет, что:

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = l \cdot \frac{\partial C_{\text{Red}}(0,t)}{\partial t}. \quad (4)$$

Для рассматриваемого анодного процесса $\varphi(t) = \varphi_0 + wt$ (w — скорость развертки потенциала, φ_0 — начальный потенциал). Поскольку время t явно не входит в формулу (3), то для практического ее использования удобнее перейти от незави-

симой переменной t к независимой переменной φ , учитывая, что $dt = d\varphi/\omega$. Таким образом, соотношение (4) и переход к независимой переменной φ преобразует (3) в уравнение:

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}(0,\varphi)}{\partial \varphi} = \frac{k_c}{l\omega} \cdot \exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \cdot C_{\text{Ox}}(0,\varphi) - \frac{k_a}{l\omega} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \cdot C_{\text{Red}}(0,\varphi). \quad (5)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (5) представляет собой вклад катодного процесса, а второе слагаемое — анодного. Дальнейшие теоретические выкладки демонстрируют, что для получения аппроксимационной формулы анодного процесса вкладом катодной составляющей можно пренебречь.

Для этого перейдем от переменной потенциала φ к переменной перенапряжения $\eta = \varphi - \varphi^n$ (φ^n — нормальный электродный потенциал) [1]. При нормальном электродном потенциале ток ЭП равен нулю, поэтому

$$\frac{k_c}{l\omega} \cdot \exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \varphi^n\right) \cdot C_{\text{Ox}}^n = \frac{k_a}{l\omega} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi^n\right) \cdot C_{\text{Red}}^n,$$

где $C_{\text{Ox}}^n = C_{\text{Ox}}(0,\varphi^n)$ и $C_{\text{Red}}^n = C_{\text{Red}}(0,\varphi^n)$.

Отсюда

$$k_c = k_a \cdot \exp\left(\frac{ZF}{RT} \varphi^n\right) \cdot \frac{C_{\text{Red}}^n}{C_{\text{Ox}}^n}.$$

Подставляя выражение для k_c в уравнение (5) и учитывая, что $\alpha + \beta = 1$, получаем:

$$\frac{d\left(\frac{C_{\text{Red}}(0,\eta)}{C_{\text{Red}}^n}\right)}{d\eta} = \frac{k_a}{l\omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi^n\right) \cdot \left[\exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \frac{C_{\text{Ox}}(0,\eta)}{C_{\text{Ox}}^n} - \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \frac{C_{\text{Red}}(0,\eta)}{C_{\text{Red}}^n} \right].$$

Введя безразмерные концентрации

$$\theta_{\text{Ox}}(\eta) = \frac{C_{\text{Ox}}(0,\eta)}{C_{\text{Ox}}^n}, \quad \theta_{\text{Red}}(\eta) = \frac{C_{\text{Red}}(0,\eta)}{C_{\text{Red}}^n}$$

и обозначение общей константы

$$k^* = \frac{k_a}{l\omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi^n\right),$$

окончательно имеем:

$$\frac{d\theta_{\text{Red}}(\eta)}{d\eta} = k^* \cdot \left[\exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \theta_{\text{Ox}}(\eta) - \right.$$

$$-\exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \theta_{\text{Red}}(0, \eta)].$$

Запишем полученное уравнение в следующем виде:

$$\frac{d\theta_{\text{Red}}(\eta)}{d\eta} = -k \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \theta_{\text{Red}}(\eta) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \frac{\theta_{\text{Ox}}(\eta)}{\theta_{\text{Red}}(\eta)}\right].$$

Если $\exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right) \cdot \frac{\theta_{\text{Ox}}(\eta)}{\theta_{\text{Red}}(\eta)} \ll 1,$

то есть $\exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right) \ll \frac{\theta_{\text{Red}}(\eta)}{\theta_{\text{Ox}}(\eta)},$

то вкладом катодной составляющей можно действительно пренебречь.

Для случая, когда концентрация окисленной формы в объеме раствора настолько велика, что практически не изменяется с ходом ЭП, то есть $\theta_{\text{Ox}}(\eta) = 1,$ полученное неравенство с определенной степенью погрешности выполняется всегда. Этот случай достаточно распространен в аналитической практике.

На рис. 1 представлены зависимости функций $\exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right)$ и $\theta_{\text{Red}}(\eta)$ от перенапряжения $\eta.$ Функция $\theta_{\text{Red}}(\eta),$ как площадь аналитического сигнала, сначала уменьшается слабо, затем резко, потом опять слабо. Пик аналитического сигнала соответствует области максимальной производной функции $\theta_{\text{Red}}(\eta),$ в которой выполняется неравенство $\exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right) \ll \theta_{\text{Red}}(\eta).$

Таким образом, без катодной составляющей уравнение (5) принимает следующий вид:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = \frac{k_a}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (6)$$

В уравнении (6) опущен индекс пространственной переменной.

Анализ уравнения (6) определяет природу возникновения пика аналитического сигнала.

Действительно, экстремум функции $\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi}$

(пик аналитического сигнала) определяют, с одной стороны, растущая экспонента скорости анодного процесса ($\varphi < 0$), а с другой — умень-

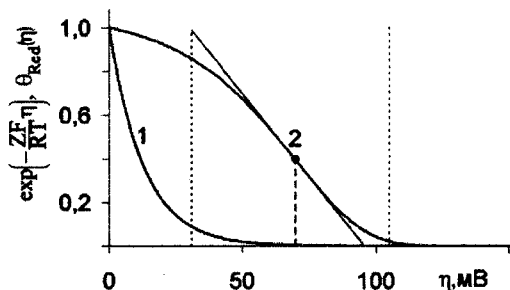


Рис. 1. Типичная зависимость функций $\exp\left(-\frac{ZF}{RT} \eta\right)$ (1) и $\theta_{\text{Red}}(\eta)$ (2) от перенапряжения $\eta.$

шающаяся величина концентрации остающейся восстановленной формы металла в амальгаме.

Уравнение (6) легко интегрируется в квадратурах. Опуская математические выкладки, получаем:

$$C_{\text{Red}}(\varphi) = A \cdot \exp\left[-\frac{k_a}{l \cdot \omega} \cdot \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right)\right]; \quad (7)$$

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = -A \cdot \frac{k_a}{l \cdot \omega} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \cdot \exp\left[-\frac{k_a}{l \cdot \omega} \cdot \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right)\right], \quad (8)$$

где A является константой интегрирования.

Ток ЭП выражается потоком восстановленного вещества через поверхность электрода [1]:

$$I = SZFD_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x}\right)_{x=0} = SZFl \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(0, t)}{dt} = SZFl \omega \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(0, \varphi)}{d\varphi},$$

с учетом соотношения (4) и перехода к переменной φ (F — число Фарадея, S — площадь поверхности ртутно-пленочного электрода). Для тока ЭП равенство (8) примет вид:

$$I(\varphi) = -ASZFk_a \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \cdot \exp\left[-\frac{k_a}{l \cdot \omega} \cdot \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right)\right]. \quad (9)$$

Дифференцируя (9) по φ и приравнявая результат нулю, получаем условие экстремума пика аналитического сигнала:

$$\varphi_p = \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \ln(\omega) + \frac{RT}{\beta ZF} \cdot \ln\left(\frac{l \cdot \beta ZF}{k_a \cdot RT}\right), \quad (10)$$

где φ_p — потенциал пика.

Потенциал пика линейно увеличивается с ростом логарифма скорости развертки потенциала. В дальнейшем эта зависимость будет экспериментально подтверждена.

Равенство (10) также является расчетной формулой для оценки величины k_a . С учетом (10) по уравнению (9) находят аппроксимационную формулу симметричного анодного аналитического сигнала и высоту пика I_p :

$$I(\varphi) = I_p \cdot \exp\left[\beta \frac{ZF}{RT} (\varphi - \varphi_p)\right] \cdot \exp\left\{1 - \exp\left[\beta \frac{ZF}{RT} (\varphi - \varphi_p)\right]\right\}; \quad (11)$$

$$I_p = -\frac{A}{e} \cdot Sl\omega\beta \cdot \frac{(ZF)^2}{RT}, \quad (12)$$

где e — основание натурального логарифма.

Ширина полупика $\Delta\varphi_{p/2}$ определяется решением трансцендентного уравнения

$$\frac{1}{2} = y \cdot \exp(1-y), \quad \text{где } y = \exp\left[\beta \frac{ZF}{RT} (\varphi - \varphi_p)\right],$$

корнями которого являются числа 0.232 и 2.678:

$$\Delta\varphi_{p/2} = 2.446 \cdot \frac{RT}{\beta ZF}. \quad (13)$$

Как видно из уравнений (12) и (13), увеличение скорости развертки приводит к сужению и увеличению высоты пика. Таким образом, коэффициент переноса заряда β легко определяется из (13) по формуле:

$$\beta = 2.446 \cdot \frac{RT}{ZF} \cdot \frac{1}{\Delta\varphi_{p/2}}. \quad (14)$$

Начальная концентрация накопленного в амальгаме металла вычисляется из формулы (7) с учетом соотношений (10) и (12):

$$C_{\text{Red}}(0) = -\frac{I_p}{Sl\omega\beta \cdot \frac{(ZF)^2}{RT}} \cdot \exp\left\{1 - \exp\left[\beta \frac{ZF}{RT} (\varphi_0 - \varphi_p)\right]\right\}. \quad (15)$$

Выведенная аппроксимационная формула (11) особенно удобна для идентификации аналитического сигнала в случаях наложения пиков, а также при наличии паразитных шумов. Она определяется всего тремя кинетическими параметрами: I_p , φ_p и β . Величину β можно установить по двум любым точкам аналитического сигнала, а не только по ширине полупика. В случае наличия паразитных шумов формула (15) может дать более

точный результат, чем традиционное численное интегрирование пика аналитического сигнала.

Для экспериментальной проверки полученных теоретических закономерностей были проведены следующие исследования. В режиме ИВА на ртутно-пленочном электроде регистрировали вольт-амперные характеристики систем, содержащих ионы Zn^{2+} ($C=3.5 \cdot 10^{-5}$ М), Cd^{2+} ($C=5.0 \cdot 10^{-5}$ М) и Pb^{2+} ($C=2.7 \cdot 10^{-5}$ М). В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод. Водный раствор хлорида калия использовали как фоновый электролит. Эксперименты проводили при варьировании скорости развертки потенциала от 5 до 140 мВ/с. Зависимость потенциала пика от скорости развертки проверяли в соответствии с выражением (10). Для каждого эксперимента по формуле (14) вычисляли коэффициент β и оценивали погрешность аппроксимации. Погрешность определяли согласно критерия R — отношения разности площадей экспериментального и аппроксимационного пиков к площади экспериментального пика [2]:

$$R = \frac{\int |I_{\text{exp}}(\varphi) - I_{\text{appr}}(\varphi)| d\varphi}{\int I_{\text{exp}}(\varphi) D\varphi}.$$

Результаты экспериментов, а также средние значения величин β и R для каждого из металлов приведены в таблице. Кроме того, даны значения β , рассчитанные в соответствии с формулой (10) по наклону линейной зависимости φ_p от $\ln(\omega)$.

На рис. 2 представлены аналитические сигналы (анодные пики) ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , зарегистрированные при $\omega = 140$ мВ/с, в безразмерном (относительно высоты пика) виде. Кружочками обозначены соответствующие аппроксимационные кривые. Согласно оценке, края пика действительно хуже аппроксимируются, чем середина пика.

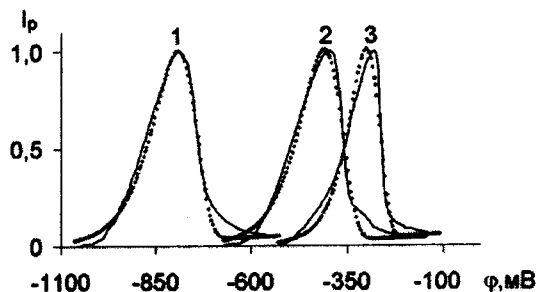


Рис. 2. Анодные пики и соответственные аппроксимационные кривые (кружочки) ионов Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2) и Pb^{2+} (3).

Зависимости φ_p от ω , расчетные значения β и R для Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+}

w, мВ/с	Zn^{2+}			Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	φ_p , мВ	β	$R \cdot 100$, %	φ_p , мВ	β	$R \cdot 100$, %	φ_p , мВ	β	$R \cdot 100$, %
140	-825.34	0.30	13.24	-407.14	0.26	13.78	-299.00	0.39	14.91
120	-824.48	0.21	13.51	-415.10	0.27	13.27	-314.25	0.40	14.52
100	-836.75	0.21	12.56	-432.28	0.30	13.79	-300.16	0.35	13.91
80	-856.71	0.25	14.82	-447.78	0.25	12.75	-325.44	0.39	13.18
60	-872.94	0.24	14.46	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	-478.23	0.34	7.77	-316.87	0.42	13.90
40	-895.08	0.29	16.30	—	—	—	-325.34	0.40	14.33
20	-925.21	0.32	17.04	-521.46	0.45	8.18	-353.30	0.45	9.20
10	-942.67	0.35	18.20	-535.92	0.49	10.78	-366.72	0.46	4.40
5	—	—	—	-547.20	0.52	13.85	-380.17	0.51	4.45
Средние значения		0.27	15.02	—	0.36	11.77	—	0.42	11.42
Расчетные β		0.27	—	—	0.29	—	—	0.53	—

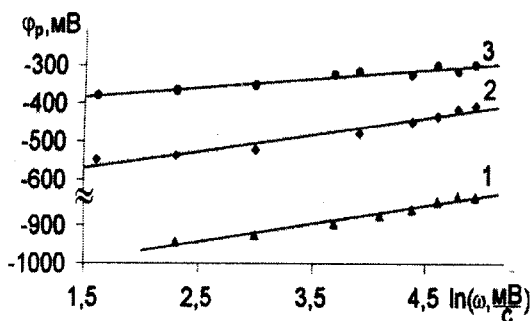


Рис. 3. Зависимость потенциала пика φ_p от $\ln(\omega)$ для ионов Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2) и Pb^{2+} (3).

На рис. 3 приведены зависимости потенциалов пиков φ_p от натурального логарифма скорости развертки $\ln(\omega)$ для ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Линейные зависимости подтверждают формулу (10). По наклону этих зависимостей можно оценить величину β . Оцененные таким образом величины β представлены в таблице. Они удовлетворительно совпадают со средними значениями β , определенными по ширине полупика.

Таким образом, выведенная с помощью математического моделирования кинетики ЭП аппроксимационная формула удовлетворительно подтверждается экспериментом. Полученные при этом расчетные формулы для оценки основных кинетических параметров ЭП дают возможность изучения их зависимости от условий опыта. Аппроксимационную формулу можно использовать как для традиционной, так и для автоматической (средствами вычислительной техники) обработки аналитического сигнала.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано апроксимаційну формулу симетричного анодного аналітичного сигналу в інверсійній вольтамперетрії із ртутно-плівковим електродом. Формулу отримано за допомогою математичного моделювання кінетики електродного процесу на основі двох допущень. Наведено розрахункові формули для оцінки основних кінетичних параметрів. Одержану математичну модель підтверджено експериментально.

SUMMARY. The approximating formula of a symmetric anodic analytical signal in inversion voltammetry with a mercury film electrode is offered. The formula is received by mathematical modeling of electrode process kinetics on the basis of two assumptions. Settlement formulas for an estimation of the basic kinetic parameters are resulted. The received mathematical model is confirmed experimentally.

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперетрия. -М.: Мир, 1980.
2. Ларин С.Л. Дисс... канд. хим. наук. -Томск: Томский политехнический университет, 2005.