

УДК 541.13:543.253

СВЯЗЬ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ РЕЖИМЕ С КОНСТАНТОЙ ДИССОЦИИИ КИСЛОТЫ ФОНА

© 2000 г. Р. Ю. Бек, Л. И. Шураева, В. Н. Кирюшов, Л. И. Скворцова

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 31.12.98 г.

Численным методом моделирования на ЭВМ рассчитана зависимость предельного тока разряда катионов от их концентрации c_1 в высоковольтном режиме. Показано, что наблюдаемая в эксперименте пропорциональность тока экзальтации от концентрации разряжаемого катиона имеет место в том случае, если равновесная концентрация ионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты фона, превышает c_1 . С увеличением степени диссоциации кислоты эффект экзальтации тока уменьшается, а область концентрации ионов металла, где зависимость тока экзальтации от концентрации катиона линейна – расширяется.

В работах [1, 2] установлена возможность ускорения накопления анализируемого металла в инверсионной вольтамперометрии за счет использования высокого напряжения накопления (V_H). В качестве фона в этом случае рекомендовано использовать слабые кислоты, а в качестве индикаторного электрода – механически обновляемый торец металлической проволоки или графитового стержня, запрессованных в изолирующую оболочку. Ускорение накопления в этих условиях объяснено [3] эффектами экзальтации тока анализируемого катиона [4] в результате совместного разряда ионов водорода и нейтральных молекул слабой кислоты.

Для аналитических целей важны два параметра, характеризующих закономерности накопления металла на электроде, а именно: зависимость¹ скорости этого процесса от концентрации ионов металла в растворе и абсолютная величина этой скорости. Первый параметр определяет возможность проведения анализа, второй – длительность фазы накопления металла.

В настоящей работе с помощью метода численных расчетов на ЭВМ рассматривается связь эффектов экзальтации тока разряда анализируемых катионов с их концентрацией, а также со степенью диссоциации кислоты фона при параллельном разряде ионов водорода и нейтральных молекул кислоты.

¹ Для целей электроанализа микропримесей важно, чтобы зависимость была линейной в области вариации концентрации анализируемого металла с точностью не менее $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности массопереноса катионов при параллельном выделении водорода рассмотрим на примере электролиза растворов, содержащих соль анализируемого однозарядного металла (концентрация c_1) на фоне слабой одноосновной кислоты HL с концентрацией $c_2 = 1$ М и константой образования k . Таким образом,

$$k = c_2 / (c_3 c_4), \quad (1)$$

где c_3 – концентрация ионов водорода, c_4 – концентрация анионов кислоты, которые считаем общими и для соли анализируемого металла. Принципиальные стороны закономерностей явления экзальтации изложены в [4–7]. Наиболее близким к интересующей нас проблеме случаем, рассмотренным в [4, с. 39], является экзальтационный перенос в системе, содержащей два сорта катионов и нейтральное вещество, разряжающиеся совместно. В этом случае

$$i_1 = \frac{2FD_1c_1}{\delta} + i_0 \frac{D_1}{D_3} \frac{c_1}{c_1 + c_2}, \quad (2)$$

$$i_2 = \frac{2FD_2c_2}{\delta} + i_0 \frac{D_2}{D_3} \frac{c_2}{c_1 + c_2}, \quad (3)$$

где i – предельный диффузионный ток, символы “1” и “2” относятся к катионам первого и второго сорта, “3” – к продуктам восстановления нейтрального вещества (в нашем случае к анионам кислоты), i_0 обозначает ток восстановления нейтрального вещества, остальные обозначения обычны.

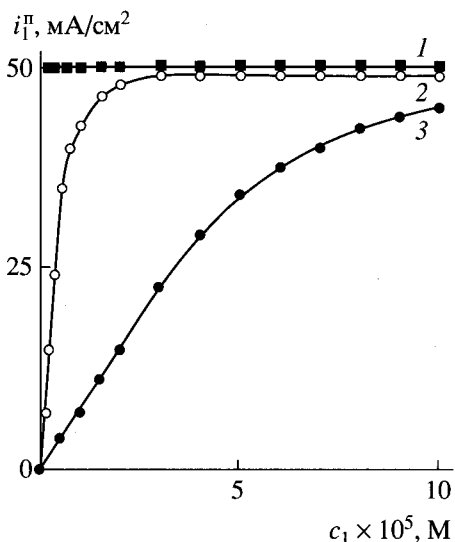


Рис. 1. Влияние степени диссоциации кислоты фона на зависимость предельного тока разряда катиона металла от его концентрации: 1 – без учета диссоциации кислоты; 2 – $\lg k = 12$; 3 – $\lg k = 10$. Плотность тока по водороду везде – 50 mA/cm^2 .

Однако модель, из которой следуют уравнения (2) и (3), не вполне соответствует интересующим нас условиям. В нашем случае между одним из разряжающихся катионов – а именно ионом водорода, продуктом восстановления нейтрального вещества (т.е. анионами кислоты) и самим нейтральным веществом (т.е. недиссоциированными молекулами кислоты) имеет место равновесие (1). Кроме того, ток восстановления “свободных” ионов водорода i_2 не может быть отделен от тока восстановления молекул кислоты i_0 . Поэтому, чтобы получить количественные данные, характеризующие влияние величины константы образования кислоты на закономерности электродиффузионного переноса анализируемых катионов к катоду при совместном выделении водорода, мы провели расчеты численным методом, аналогично тому, как это сделано в [8, 9]. Было учтено, что выделение водорода (i_2) происходит с участием ионов водорода, доставляемых к катоду как в результате их подвода в составе недиссоциированных молекул НЛ, так и в “свободном” состоянии. Система уравнений, описывающая процессы электродиффузии в таком растворе, в соответствии с [4, 10], будет выглядеть следующим образом:

$$dc_1 + \frac{F}{RT}c_1 d\phi = \frac{i_1 dx}{DF}, \quad (4)$$

$$10dc_3 + dc_2 + \frac{10F}{RT}c_3 d\phi = \frac{i_2 dx}{DF}, \quad (5)$$

$$dc_4 + dc_2 - \frac{F}{RT}c_4 d\phi = 0. \quad (6)$$

Здесь, как упоминалось, предполагается, что соль, включающая анализируемый катион, и кислота НЛ имеют общий анион L^- , а ϕ – локальное значение потенциала, остальные значения обычные, либо приведены выше. Требование локальной электронейтральности раствора означает, что

$$c_1 + c_3 = c_4.$$

Заряды всех катионов и анионов приняты равными единице. Необходимо также учесть, что $kc_3c_4 = c_2$. При решении было учтено, что коэффициент диффузии ионов водорода на порядок превышает коэффициенты диффузии остальных ионов, которым придано значение $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Толщину диффузионного слоя по Нернсту считали равной [10] $\delta = 10^{-2} \text{ cm}$. Использование при расчетах значений δ и D , характерных для диффузионного переноса при комнатной температуре в отсутствие принудительной конвекции, оправдано тем, что, как показано в [1–3, 11, 12], в высоковольтном режиме перемешивание приэлектродного слоя и его нагрев оказывают второстепенное влияние на массоперенос по сравнению с экзальтационными эффектами. При расчете зависимости предельного значения скорости электродиффузионного переноса ионов металла к катоду i_1^{II} от c_1 величину плотности тока по водороду (i_2) принимали равной 50 mA/cm^2 . Результаты расчетов представлены на графиках.

На рис. 1 сопоставлены результаты расчета зависимостей от концентрации ионов металла c_1 при разных значениях константы образования кислоты, используемой в качестве фона. Видно, что если величина константы образования кислоты очень велика (например $k = 10^{12}$), то зависимость предельного электродиффузионного тока от концентрации анализируемого металла (кривая 2) имеет место лишь для малых значений c_1 ($c_1 < 10^{-5} \text{ M}$). При более высоких c_1 она “затухает”, приближаясь к некоторому пределу (линия 1), по величине близкому к плотности тока по водороду (50 mA/cm^2 , см. выше). “Затухание” этой зависимости может быть объяснено тем, что если концентрация анализируемых катионов становится выше равновесной концентрации ионов водорода (при $\lg k = 12$ она близка к 10^{-6} M), то последние даже при учете их повышенной подвижности не могут конкурировать с ионами металла в процессе нейтрализации зарядов свободных анионов, генерируемых при выделении водорода из недиссоциированных молекул кислоты. В этом случае скорость подвода катионов металла должна приближаться к скорости генерации анионов (т.е., величине i_2) независимо от концентрации

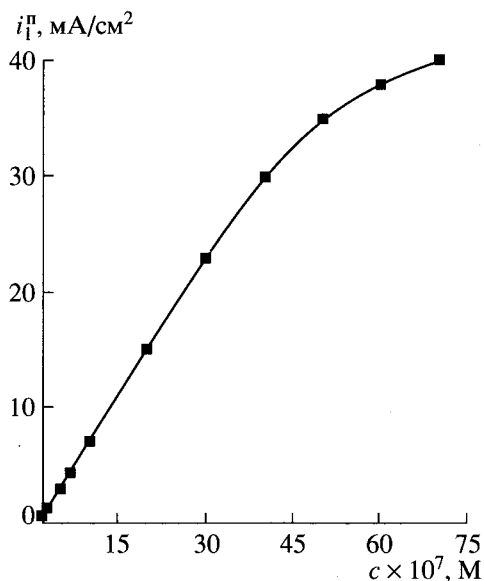


Рис. 2. Зависимость предельного тока разряда катионов металла от их концентрации в растворе кислоты фона с $\lg k = 12$. Остальные условия расчета – в тексте.

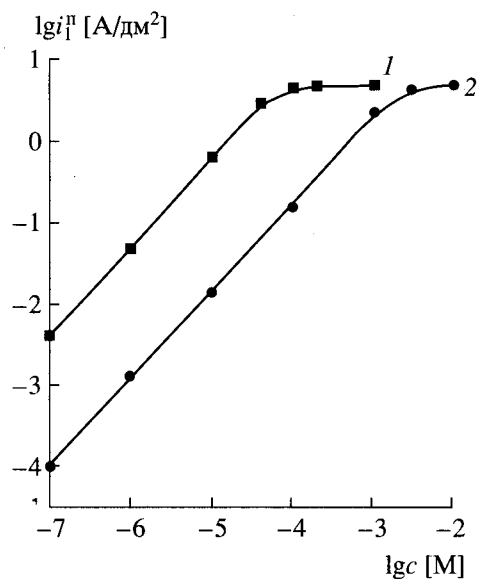


Рис. 3. Зависимость логарифма предельного тока разряда катиона металла от логарифма их концентрации в растворах, содержащих кислоты с разной константой устойчивости k : 1 – $\lg k = 10$; 2 – $\lg k = 7$. Остальные условия расчета – в тексте.

катионов металла в растворе. Ситуация при этом близка к той, которая наблюдается при совместном разряде катионов одного вида и нейтрального вещества, описываемом формулой [4, с. 29]:

$$i_1^n = \frac{FD_1c_1z_1(z_1 + z_2)}{\delta z_2} + i_2 \frac{z_1 D_1}{z_2 D_2}, \quad (7)$$

где z_1 и z_2 – заряды катиона и аниона соответственно. Линия 1 соответствует этой формуле с учетом сделанных выше допущений ($|z_i| = 1, D_1 = D_2$). Величины $2FD_1c_1/\delta$ для $c_1 = 10^{-5}$ и 10^{-4} М составляют примерно 2 и 20 мкА/см². Поскольку, согласно формуле (7), второе слагаемое для i_1^n (при значении $i_2 = 50$ мА/см²) тоже составляет 50 мА/см², суммарная величина i_1^n во всем расчетном интервале концентраций анализируемого металла (10^{-5} – 10^{-4} М) изменяется настолько незначительно, что эти изменения не могут быть отражены на рисунке.

Если же соотношение концентраций анализируемого металла и ионов водорода в объеме раствора изменяется на обратное, то заряд генерируемых при выделении водорода анионов может быть скомпенсирован в результате подвода как катионов анализируемого металла, так и водорода. Поскольку скорости подвода катионов металла и водорода (при прочих равных условиях) зависят от их концентраций в объеме раствора, то эффект экзальтации тока металла в этом случае будет зависеть не только от скорости генерации

анионов (т.е. от i_2), но и от концентрации ионов металла в растворе. Такая ситуация близка к той, которая имеет место при параллельном разряде катионов двух сортов и нейтрального вещества, когда ток экзальтации зависит от соотношения концентраций катионов в объеме раствора [4, с. 39].

Сказанное иллюстрируют данные расчетов, приведенные на рис. 1 и 2, относящиеся к разным областям концентрации анализируемых катионов и разным величинам константы образования кислоты фона. Видно, что при значении константы образования кислоты фона $k = 10^{12}$ область концентраций катионов металла c_1 , в которой имеет место линейная зависимость i_1^n от c_1 , простирается по крайней мере до 3×10^{-6} М (рис. 2). С уменьшением значений k она расширяется, (рис. 3²), так что при $k = 10^{10}$ она распространяется до $c \cong 5 \times 10^{-5}$ М, а при $k = 10^7$ – до $c \cong 10^{-3}$.

Сравнение величины i_1^n при $i_2 = \text{const}$ и $c_1 = \text{const}$ показывает (рис. 1 и 2), что с уменьшением k эффекты экзальтации в области линейной зависимости i_1^n от c_i уменьшаются. Потерю в скорости осаждения металла можно компенсировать увеличением V_H . Однако, как показывает эксперимент [1], возможности увеличения V_H ограничены: выше некоторых значений V_H на индика-

² Где i_1^n – c_1 -зависимости приведены в билигарифмических координатах.

торном электроде возникает искрение, исключаящее получение воспроизводимых результатов.

Таким образом, проведенные расчеты, в согласии с [4], свидетельствуют о том, что с уменьшением величины k (т.е. с ростом концентрации ионов водорода) при прочих равных условиях эффект экзальтации уменьшается. Однако такая потеря компенсируется возникающей при этом зависимостью i_1^n от c_1 . Для достижения условий, оптимальных как по скорости осаждения металла, так и по соблюдению линейности ее зависимости от концентрации осаждаемых ионов, используемую в качестве фона кислоту надо выбирать так, чтобы максимально возможная концентрация катионов металла не превышала концентрации ионов водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-33523а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н., Замятин А.П., Бек Р.Ю. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 51.
2. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н., Бек Р.Ю. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 56.
3. Скворцова Л.И., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Бек Р.Ю. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 424.
4. Харкац Ю.И. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1991. Т. 38. 144 с.
5. Kharkats Yu.I. // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
6. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1247.
7. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.
8. Бек Р.Ю., Соркин Г.Н., Поддубный Н.П., Бородихина Л.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. Вып. 5. С. 128.
9. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Бородихина Л.И., Нгуен-Зуй-Ши // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1149.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
11. Шураева Л.И., Бек Р.Ю., Скворцова Л.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 649.
12. Шураева Л.И., Скворцова Л.И., Бек Р.Ю. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1149.