

О. Г. КАПІТОНОВ (УДХТУ, Дніпропетровськ)

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦІЇ ПОТЕНЦІАЛУ В КУЛОНОСТАТИЧНИХ УМОВАХ ДЛЯ ВИПАДКУ ГРАНИЧНОГО ДИФУЗІЙНОГО СТРУМУ

Представлено математичну модель кулоностатичної релаксації потенціалу твердого металевого електрода. Отримано рішення для випадку граничного дифузійного струму. На основі моделі запропоновано методику виміру концентрацій іонів важких металів у розбавлених розчинах. Адекватність моделі підтверджена експериментальними даними.

Ключові слова: кулоностатичні умови, граничний дифузійний струм, потенціал

Представлена математическая модель кулоностатической релаксации потенциала твердого металлического электрода. Получено решение для случая предельного диффузионного тока. На основе модели предложена методика измерения концентраций ионов тяжелых металлов в разбавленных растворах. Адекватность модели подтверждена экспериментальными данными.

Ключевые слова: кулоностатические условия, граничный диффузионный ток, потенциал

A mathematical model of coulostatic relaxation of the potential for solid metallic electrode was presented. The solution in the case of limiting diffusion current was obtained. On the basis of this model the technique of concentration measurements for heavy metal ions in diluted solutions was suggested. The model adequacy was proved by experimental data.

Keywords: coulostatic cases, limiting diffusion current, potential

Постановка проблеми

Контроль концентрації іонів важких металів в стічних водах на виході з очисної установки відбувається із дотриманням наступних умов:

- аналіз належить проводити періодично з метою своєчасної зміни режиму очищення і постійного утримання відповідних концентрацій нижче рівня гранично допустимих;
- вимірювання бажано проводити *in situ*, по можливості виключивши або максимально спростивши пробовідбір і пробопідготування;
- на результати вимірювань не повинен впливати гідродинамічний режим в зливній системі.

Очевидно, що більшість із існуючих аналітичних методів, в тому числі й класичний полярографічний, не задовольняють переліченим вище вимогам. Ось чому дуже перспективним уявляється використання для вирішення цієї задачі кулоностатичного метода, суть якого визначається наступною процедурою [1]. До електрохімічної системи подається заданий за величиною заряд, після чого зовнішнє (зарядне) коло розмикається. Потенціал релаксує до свого початкового стаціонарного значення, причо-

му швидкість релаксації визначається електрохімічними процесами, що протікають в системі. Це дозволяє розраховувати характеристики системи, виходячи з її еквівалентної електричної схеми. Якщо вибрати робочий електрод на 2...3 порядки меншим за площею від протиелектрода, то релаксація потенціалу буде залежати виключно від процесів, що протікають безпосередньо в ближньому оточенні робочого електрода. Малий розмір електрода призводить до того, що навіть невеликий заряд викликає значне відхилення потенціалу від стаціонарного значення, не збурюючи при цьому електрохімічну систему значним чином. Следствием цього є можливість проводити 10...20 кулоностатичних вимірів протягом кожної секунди. Мала тривалість релаксації та протікання процесу біля поверхні, де рух рідини уповільнюється, в свою чергу, робить метод нечутливим до змін гідродинамічного режиму. Цей факт був обґрунтований експериментально.

Суттєвим також є те, що потенціал спадає при фактичній відсутності струму між електродами і омична складова електричного опору розчину не дає свого внеску в падіння потенці-

алу. Експеримент доводить, що кулоностатичні вимірювання можливо проводити навіть у бідильованій воді; релаксація протікає за відновлення іонів розчиненого кисню. Отже, не має потреби в штучному зменшенні опору розчину перед вимірюванням за рахунок вводу до електроліта індеферентних іонів. Це значно спрощує пробопідготування.

Залежність потенціалу релаксації твердого металевго електрода від часу $E(t)$ описується рівнянням [2]

$$K(D^n E/Dt^n) = -i, \quad (1)$$

де функціонал в лівій частині визначений як:

$$\frac{D^n E}{Dt^n} \equiv \frac{1}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{dE(\tau)/d\tau}{(t-\tau)^n} d\tau, \quad (2)$$

де K, n – параметри елементу сталого фази (див. [2]); $i(t)$ – густина струму; Γ – гама-функція.

Ціллю цієї роботи є отримання математичних співвідношень і розробка методики автоматизованого вимірювання концентрацій іонів важких металів.

Вирішення задачі

Рішення рівняння (1) було отримано за умови оборотної реакції на електроді, коли швидкість процесу в цілому обмежується транспортом іонів до електрода. Для цього представимо рівняння Фіка для дифузії електроактивних компонентів згідно теореми Дюгамеля у вигляді:

$$C_O(0,t) = C_O^* + \frac{1}{mF(\pi D_O)^{1/2}} \int_0^t \frac{i_F(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau; \quad (3)$$

$$C_R(0,t) = C_R^* - \frac{1}{mF(\pi D_R)^{1/2}} \int_0^t \frac{i_F(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (4)$$

з початковими умовами

$$C_O(x, 0) = C_O^*; \quad C_R(x, 0) = C_R^* = 0, \quad (5)$$

де $C_O(x, t), C_R(x, t)$ – відповідно концентрації окисненої та відновленої форм як функції відстані до електрода і часу; $D_O(x, t), D_R(x, t)$ – їхні коефіцієнти дифузії; m – кількість електронів, які переносяться під час електрохімічної реакції; F – стала Фарадея.

Рівняння (1) можна представити у вигляді:

$$\frac{K}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{dE(\tau)/d\tau}{(t-\tau)^n} d\tau + i_F = \Delta Q \cdot \delta(t), \quad (6)$$

де i_F – густина струму електрохімічної реакції; ΔQ – наданий системі заряд; $\delta(t)$ – дельта-функція Дірака.

Припускаючи, що виконується закон Нернста, отримаємо:

$$C_O(0, t)/C_R(0, t) = \exp[(mF/RT)(E(t) - E^0)] = \\ = P \exp[(mF/RT)\Delta E], \quad (7)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура; E^0 – рівноважний потенціал.

Враховуючи початкові умови, (3) та (4) можна представити в вигляді:

$$C_O(0, t) = C_O^* - \frac{a}{D_O^{1/2}} S(t), \quad (8)$$

$$C_R(0, t) = \frac{a}{D_R^{1/2}} S(t), \quad (9)$$

де $a = 1/(mF\pi^{1/2})$, $S(t) = -\int_0^t \frac{i_F(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau$; звідси витікає, що

$$S(t) = \frac{C_O^*}{a[D_O^{-1/2} + D_R^{-1/2}(C_O(0,t)/C_R(0,t))]} \quad (9')$$

Підстановка (8) та (9) в останнє рівняння дає

$$\frac{K}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{d\vartheta}{(t-\vartheta)^{1/2}} \int_0^{\vartheta} \frac{d\Delta E/d\tau}{(\vartheta-\tau)^n} d\tau - \Delta Q \int_0^t \frac{\delta(\vartheta)}{(t-\vartheta)^n} d\vartheta = \\ = \frac{C_O^*}{a[D_O^{-1/2} + D_R^{-1/2} P \exp((mF/RT)\Delta E)]} \quad (10)$$

У повторному інтегралі $E(t)$ було замінене на $\Delta E(t)$, що стало можливим завдяки тому, що функціонал від $E(t)$ був вибраний у вигляді (2).

Якщо початковий потенціал релаксації E_0 є сильно зсунутим в негативний бік, то P мале й можна знехтувати відповідним членом в знаменнику правої частини (10). В цьому випадку, виконуючи інтегрування з дельта-функцією, отримаємо:

$$\frac{K}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{d\vartheta}{(t-\vartheta)^{1/2}} \int_0^{\vartheta} \frac{d\Delta E/d\tau}{(\vartheta-\tau)^n} d\tau - \frac{\Delta Q}{t^{1/2}} = \frac{C_O^*}{aD_O^{-1/2}} \quad (11)$$

Рішення рівняння (11) можна отримати, використовуючи перетворення Лапласа. Трансформанта ΔE задовольняє рівнянню:

$$\frac{K}{s^{1/2}} \cdot \frac{s\overline{\Delta E} + E_0}{s^{1-n}} - \frac{\Delta Q}{s^{1/2}} = \frac{C_o^*}{a(D_o/\pi)^{1/2}} \cdot \frac{1}{s}. \quad (12)$$

Вирішуючи (12) відносно $\overline{\Delta E}$, отримаємо:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\Delta Q}{Ks^n} - \frac{E_0}{s} + \frac{C_o^*}{aK(D_o/\pi)^{-1/2}} \cdot \frac{1}{s^{n+1/2}}. \quad (13)$$

Виконуючи зворотнє перетворення, можна представити залежність спаду потенціалу від часу в формі:

$$E(t) = \frac{\Delta Q}{K\Gamma(n)} \cdot \frac{1}{t^{1-n}} + \frac{C_o^* m F D_o^{1/2}}{K\Gamma(n+1/2)} \cdot t^{n-1/2}. \quad (14)$$

Початковий потенціал релаксації для випадку зарядження електрода прямокутним імпульсом тривалістю T визначається співвідношенням:

$$E_0 = \frac{I}{K} \cdot \frac{T^n}{\Gamma(n+1)} = \frac{\Delta Q}{K \cdot T^{1-n} \cdot \Gamma(n+1)}. \quad (15)$$

Якщо $n = 1$, то отримуємо звичайний $t^{1/2}$ закон спаду для напівнескінченної дифузії. При $n < 1$ перший член в правій частині (14) наближається до нескінченності при $t \rightarrow 0$, що пов'язано з дельтовидним виглядом зарядного імпульсу. Якщо тривалість імпульсу є кінцевою, але достатньо малою, на малому часі релаксації помилка визначення C_o^* також буде дуже велика через превалюючий внесок першого члена.

Методика визначення концентрації

Звичайна методика визначення концентрації високоамплітудним кулоностатичним методом, що базується на розрахунку тангенса кута нахилу релаксаційної кривої в координатах $E - t^{1/2}$ [3], призводить до нелінійної залежності тангенса від концентрації. Це пов'язано з відмінностями, які вносить урахування елемента сталої фази до часової залежності потенціалу (14). Оскільки перший член в (14) не залежить від C_o^* , а визначається тільки властивостями електрода та величиною наданого заряду, була розроблена методика визначення концентрації іонів важких металів із використанням інтегральної характеристики:

$$J = \int_{t_1}^{t_2} E(\tau) d\tau. \quad (16)$$

Моменти часу t_1, t_2 фіксовані для всіх вимірів; тим самим різниця між інтегралами (16), що обчислені для заданої концентрації та для фону, згідно (14) враховує тільки внесок члена, який залежить від концентрації.

Основна проблема, яка виникає при розрахунках інтегралів (16), це питання, як урахувати кінцеву похибку вимірювань у випадку, коли еквівалентна схема процесу апріорно не задана, особливо коли електрохімічна система, що вивчається, може характеризуватися кількома часовими константами. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є отримання додаткової інформації під час експерименту. Зокрема, для багатьох випадків трансформанта потенціалу кривої спаду, якщо її нормувати на E_0 , не залежить від форми зарядного імпульсу струму, якщо його тривалість достатньо мала. Отже, реєструючи релаксацію потенціалу в різних часових діапазонах, змінюючи при цьому величину наданого заряду, можливо збільшити чутливість методу при великому часі (в області низьких частот). Для цього потрібно кожен криву нормувати на відповідну їй величину E_0 та вибрати найбільш інформативну частку для даного часового діапазону. Така процедура збільшує загальну тривалість циклу вимірювання, але несуттєво у порівнянні з тривалістю вимірювань в загальноприйнятих методиках.

При переході до реальних об'єктів надзвичайно важливим є питання про можливість отримання неперервної сумарної релаксаційної кривої після нормування.

Остаточо, процес кожного вимірювання включає два етапи. Перший, попередній, служить для приведення електрода в заданий стан. На цьому ж етапі визначаються параметри елемента сталої фази, необхідні для розрахунку концентрації. Другий етап складається з одного або кількох записів кривої спаду потенціалу, розрахунку інтегральної характеристики та порівняння отриманих даних з калібровочною прямою. Загалом процес вимірювання займає 2...3 с.

Адекватність моделі

Залежності J від ΔQ експериментально досліджувались у хромовмісних розчинах із концентрацією хрому в діапазоні $5 \cdot 10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ М.

Для забезпечення необхідних метрологічних характеристик аналізу, високої чутливості та відтворюваності результатів, в якості матеріалу робочого електрода вибрано золото, з урахуванням його електрохімічної інертності в широкому діапазоні потенціалів, високої перенапруги виділення водню та кисню, низького омичного опору та простоти процесу підготування поверхні. Електроди виготовлялися із золотого (99,99 %) дроту, який запресовувався у фторопласт при високій температурі.

Встановлено, що залежності J від ΔQ приводять до лінійного калібровочного графіка, що свідчить про адекватність запропонованої моделі процесам, які протікають при релаксації потенціалу в області, що відповідає граничному дифузійному струмові.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Delahay, P. Fundamentals of coulometric analysis [Text] / P. Delahay // Anal. Chem. – 1962. – v. 34, No. 10. – P. 1267-1272.
2. Капітонов, О. Г. Математична модель релаксації електричного заряду на твердофазних електродах. Питання адекватності [Текст] / О. Г. Капітонов // Системні технології. Регіональний міжвуз. зб. наук. пр. – Вип. 2 (67). – Д., 2010. – С. 96-99.
3. Kudirka, J. M. Comparison of coulometric data analysis techniques [Text] / J. M. Kudirka, P. H. Daum, C. G. Enke // Anal. Chem. – 1972. – v. 44, No. 2. – P. 309-314.

Надійшла до редколегії 14.05.2010.

Прийнята до друку 19.05.2010.