Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XCII, 1982 г.

УДК 550.834:543.31

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТОКА ПРИ "БЕСФОНОВОЙ" ПОЛЯРОГРАФИИ

О.Ф.ПУТИКОВ

В лабораторных методах полярографического анализа исследуемая жидкость смешивается с индифферентным электролитом высокой концентрации, называемым полярографическим фоном. Использование фона обеспечивает появление полярографической волны исследуемого компонента в допустимой области потенциалов (вне области потенциалов разложения воды) и подавление миграционного тока путем уменьшения удельного сопротивления раствора.

Исследование природных вод с помощью полярографического каротажа без добавления индифферентного электролита, начатое на территории Балтийского щита, относится к "бесфоновой" полярографии [2, 3]. При "бесфоновой" полярографии покоящейся жидкости необходимо учитывать движение ионов как за счет диффузии их, так и за счет миграции в электрическом поле.

Положим, как это принято в теории электрохимии [1], что объемная плотность электрического заряда ρ равна нулю за пределами двойного электрического слоя:

$$\rho = \sum_{n=1}^{N} z_{n+} C_{n+} - z_{n-} C_{n-} = 0, \qquad (1)$$

где C_{n+} и C_{n-} – концентрация соответственно катионов и анионов номера n, моль/л; z_{n+} и z_{n-} – валентности соответственно катионов и анионов номера n; N – число растворенных бинарных электролитов.

Третье уравнение Максвелла для электромагнитного поля в этом случае примет вид [4] $div\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} = 0$, где $\vec{E}$ – напряженность электрического поля; ε – диэлектрическая проницаемость жидкости. Пренебрегая индукционными эффектами в связи с относительно малой скоростью изменения электромагнитного поля во времени при постояннотоковой полярографии, запишем второе уравнение Максвелла в виде [4] $rot\vec{E} = 0$. Тогда $\vec{E} = -grad U$, где U = потенциал электрического поля, подчиняющийся уравнению Лапласа, $\nabla^2 U = 0$.

Дифференциальные уравнения для концентраций ионов с учетом условия (1) примут вид [2, 4]:

$$\nabla^2 C_{n+} - \frac{u_{n+}}{D_{n+}} \vec{E} \cdot \operatorname{grad} C_{n+} - \frac{1}{D_{n+}} \frac{\partial C_{n+}}{\partial \tau} = 0;$$
$$\nabla^2 C_{n-} + \frac{u_{n-}}{D_{n-}} \vec{E} \cdot \operatorname{grad} C_{n-} - \frac{1}{D_{n-}} \frac{\partial C_{n}}{\partial \tau} = 0, \qquad (2)$$

где u_{n+} и u_{n-} – подвижности катионов и анионов номера n; D_{n+} и D_{n-} – коэффициенты диффузии катионов и анионов номера n; τ – временная координата.

Если раствор содержит только один бинарный электролит, уравнения (2) сводятся к одному уравнению диффузии [I]:

$$\nabla^2 C - \frac{1}{D_{эфф}} \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \qquad (3)$$

где $C = C_+ / z_- = C_- / z_+$ в соответствии с условием (I); $D_{эфф} = [D_+ D_- (z_+ + z_-)] / [D_+ z_+ + D_- z_-]$ – эффективный коэффициент диффузии.

При выполнении „фоновой" полярографии условие подавления миграционного тока плотностью $\vec{j}_м = 0$, исходя из закона Ома, эквивалентно выполнению равенства $\vec{E} = 0$. С учетом этих условий из уравнений (2) получим дифференциальные уравнения диффузии для концентраций ионов в случае „фоновой" полярографии

$$\nabla^2 C_{n+} - \frac{1}{D_{n+}} \frac{\partial C_{n+}}{\partial \tau} = 0;$$
$$\nabla^2 C_{n-} - \frac{1}{D_{n-}} \frac{\partial C_{n-}}{\partial \tau} = 0. \qquad (4)$$

Дифференциальные уравнения (4) концентрации ионов для „фоновой" полярографии отличаются от дифференциального уравнения (3) „бесфоновой" полярографии одного бинарного электролита величиной коэффициента диффузии.

Это различие сказывается и на величинах предельных токов, регистрируемых при полярографическом анализе. В частности, путем решения уравнений (3) и (4) В.Г.Левичем [I] показано, что в случае постояннотоковой полярографии с использованием ртутного капающего электрода

$$\frac{j_{пр}}{j_0} = \left(1 + \frac{z_+}{z_-}\right) \sqrt{\frac{D_+ z_+ + D_- z_-}{D_- (z_+ + z_-)}}, \qquad (5)$$

где $j_{пр}$ – предельная плотность тока катионов при полярографии бинарного электролита; j_0 – предельная плотность тока катионов при их „фоновой" полярографии.

Следовательно, в бинарном электролите предельная плотность тока увеличивается по сравнению с „фоновой" поляризацией за счет миграционной составляющей [I].

При „бесфоновой" полярографии, когда в растворе содержится более одного бинарного электролита, что, как правило, имеет место при исследовании природных вод, уравнения (2) уже нельзя свести к уравнению диффузии. В этом случае, чтобы найти концентрации ионов, необходимо решать непосред-

ственно уравнения миграционной диффузии (2), найдя предварительно напряженность электрического поля с помощью решения уравнения Лапласа для потенциала или полагая ее известной величиной.

Рассмотрим два возможных режима проведения исследований.

Стационарный процесс на сферическом электроде

Этот режим возможен, например, при использовании стационарной ртутной капли и медленной развертки потенциала.

Введем сферическую систему координат с началом в центре электрода радиуса r_0. Тогда, с учетом сферической симметрии, уравнение Лапласа $\nabla^2 U = 0$ для потенциала электрического поля примет вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dU}{dr}\right) = 0, \qquad (6)$$

где r - расстояние от центра электрода.

Граничные условия запишутся в виде

$$U\Big|_{r=r_0} = -U_0; \quad U\Big|_{r=\infty} = 0,$$

где U_0 - потенциал электрода при катодной поляризации, возникающий за счет падения напряжения в растворе.

Решением задачи при данных граничных условиях является функция $U = -U_0 r_0/r$. Учитывая, что $\vec{E} = -\mathrm{grad}U$, находим

$$E = -\frac{dU}{dr} = -\frac{U_0 r_0}{r^2}. \qquad (7)$$

С учетом стационарности процесса, подставив выражение (7) в уравнение (2), получим

$$\nabla^2 C_+ + \frac{u_+}{D_+}\frac{U_0 r_0}{r^2}\mathrm{grad}\,C_+ = 0, \qquad (8)$$

где u_+ и D_+ - подвижность и коэффициент диффузии исследуемых катионов соответственно; C_+ - концентрация исследуемых катионов.

В сферической системе координат с учетом центральной симметрии уравнение (8) примет вид

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dC_+}{dr}\right) + B\frac{dC_+}{dr} = 0, \qquad (9)$$

где $B = U_0 u_+ r_0/D_+$.

В момент записи предельного тока в соответствии с законом электрохимической кинетики можно положить $C_+\Big|_{r=r_0} = 0$. Условие на бесконечности имеет вид $C_+\Big|_{r\to\infty} = C_0$, где C_0 - исходная концентрация исследуемых катионов в растворе. Решением задачи (9) в указанных условиях является функция

$$C_+ = C_0\frac{1 - e^{-B\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{r}\right)}}{1 - e^{-\frac{B}{r_0}}}. \qquad (10)$$

Так как ток через поверхность сферического электрода переносится только за счет изучаемых катионов, то плотность тока на поверхности сферического электрода

$$j = \left(- z_+ D_+ F \frac{dC_+}{dr} + E z_+ u_+ F C_+ \right) \Big|_{r = r_0} , \qquad (II)$$

где F - число Фарадея.

С учетом нулевого граничного условия для концентрации на поверхности электрода выражение (II) для модуля предельной плотности тока примет вид

$$\left| j_{пр} \right| = z_+ D_+ F \left| \frac{dC_+}{dr} \right| \Big|_{r = r_0} . \qquad (I2)$$

Подставляя функцию (I0) в выражение (I2), найдем

$$\left| j_{пр} \right| = z_+ D_+ F \frac{C_0 B}{r_0^2 \left(1 - e^{-\frac{B}{r_0}} \right)}$$

или

$$\frac{\left| j_{пр} \right|}{k} = \frac{\varphi_0}{1 - e^{-\varphi_0}} , \qquad (I3)$$

где $k = z_+ D_+ F C_0 / r_0$; $\varphi_0 = (u_+ U_0)/D_+$ - безразмерный потенциал индикаторного электрода.

Для „фоновой" полярографии $\varphi_0 = 0$. В соответствии с этим предельная плотность тока исследуемых катионов $j_0 = \left| j_{пр} \right|_{\varphi_0 \to 0} = k$. Выражение (I3) в этом случае можно записать в виде

$$\frac{\left| j_{пр} \right|}{j_0} = \varphi_0 / \left(1 - e^{-\varphi_0} \right) . \qquad (I4)$$

Учитывая, что $u_+ = D_+ z_+ F / RT$; найдем $\varphi_0 = U_0 z_+ F / RT$. При температуре 20 °С $RT/F = 0{,}025$ В. Следовательно, для этой температуры формула (I4) примет вид

$$\frac{\left| j_{пр} \right|}{j_0} = \frac{\frac{U_0 z_+}{0{,}025}}{1 - e^{-\frac{U_0 z_+}{0{,}025}}} , \qquad (I5)$$

где U_0 - потенциал электрода.

Нестационарный процесс на плоском электроде

Ртутный капающий электрод с периодом капания 2-6 с и радиусом капли около 0,5-I мм можно рассматривать как плоский, так как „толщина" зоны изменения концентрации много меньше радиуса электрода: $\sqrt{D \tau} / r_0 \ll 1$. Однако процесс на таком плоском электроде, который эквивалентен реальному сферическому электроду, будет существенно нестационарным.

Дифференциальное уравнение (2) для концентрации катионов в этом случае примет вид

$$\frac{\partial^2 C_+}{\partial x^2} - \frac{u_+}{D_+} \vec{E} \, \mathrm{grad} \, C - \frac{1}{D_+} \frac{\partial C_+}{\partial \tau} = 0 ,$$

где ось x направлена от поверхности электрода внутрь раствора.

Учитывая, что при катодной поляризации вектор $\vec{E}$ направлен против оси x, получим

$$\frac{\partial^2 C_+}{\partial x^2} + \frac{v_+}{D_+}\frac{\partial C_+}{\partial x} - \frac{1}{D_+}\frac{\partial C_+}{\partial \tau} = 0, \qquad (16)$$

где $v_+ = u_+ E$ – модуль вектора скорости движения катионов; E – модуль вектора напряженности электрического поля.

Граничные условия аналогичны первому случаю

$$C_+\Big|_{x=0} = 0; \quad C_+\Big|_{x=\infty} = C_0; \quad C_+\Big|_{\tau=0} = C_0.$$

Решая задачу (16) при этих условиях методами операционного исчисления и подставляя полученное выражение для концентрации C_+ в формулу (12), при $r = x$ и $r_0 = 0$ найдем

$$|j_{пр}| = \frac{z_+ v_+ F C_0}{2}\left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{v_+}{2}\sqrt{\frac{\tau}{D_+}}\right)\right] + z_+ F C_0 \sqrt{\frac{D_+}{\pi}}\,\frac{e^{-\frac{v_+^2\tau}{4D_+}}}{\sqrt{\tau}},$$

где $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$ – интеграл вероятности.

В случае «фоновой» полярографии $E = 0$ и $v_+ = 0$. Следовательно,

$$j_0 = |j_{пр}|_{v_+ \to 0} = z_+ F C_0 \sqrt{\frac{D_+}{\pi}}\,\frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

и

$$\frac{|j_{пр}|}{j_0} = e^{-\frac{v_+^2\tau}{4D_+}} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi\tau}{D_+}}\,v_+\left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{v_+}{2}\sqrt{\frac{\tau}{D_+}}\right)\right]. \qquad (17)$$

Как было отмечено выше, заметное изменение концентрации ионов для рассматриваемых условий происходит в зоне, прилегающей к поверхности сферического электрода и имеющей толщину, много меньшую радиуса электрода. В связи с этим за величину напряженности электрического поля можно принять напряженность его на поверхности сферического электрода. В соответствии с формулой (7)

$$E = E\Big|_{r=r_0} = -U_0/r_0; \quad v_+ = -U_0 u_+/r_0.$$

Поэтому формулу (17) можно переписать в виде

$$\frac{|j_{пр}|}{j_0} = e^{-b^2 U_0^2} + bU_0\sqrt{\pi}\left[1 + \operatorname{erf}(bU_0)\right], \qquad (18)$$

где $b = \frac{\sqrt{\tau}}{2r_0}\,\frac{u_+}{D_+}$.

По формуле (18) рассчитаны теоретические зависимости отношения модулей предельных плотностей тока от величины потенциала U_0 при различных значениях параметра b (рис.1).

С целью экспериментальной проверки результатов теоретического анализа на постояннотоковом полярографе были выполнены записи полярограмм ряда растворов.

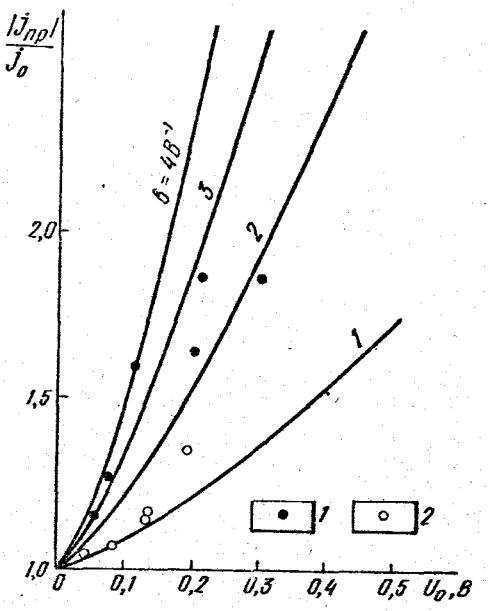


Рис. I. Зависимость отношения предельных плотностей тока $|j_{пр}|/j_0$ волны Mn^{2+} от видимого смещения потенциала волны U_0
1 и 2 – экспериментальные данные для концентраций Mn^{2+}, равных 3 мг/л и 10 мг/л соответственно

В качестве индикаторного электрода использовался ртутный капающий электрод с периодом капания I,5 с, в качестве вспомогательного – „ртутное дно". Скорость развертки потенциала 600 мВ/мин. Система компенсации падения напряжения в растворе не использовалась.

Исследовались растворы соли $MnCl_2$ с заданной концентрацией Mn^{2+} и с переменной концентрацией $NaCl$. Это позволяло изменять общую минерализацию раствора, удельное сопротивление его и, следовательно, падение напряжения в растворе и напряженность электрического поля в нем.

На экспериментальных полярограммах с увеличением минерализации раствора за счет $NaCl$ наблюдалось уменьшение по модулю видимого потенциала полярографической волны Mn^{2+} и уменьшение предельного тока этой волны (рис.2). Практически эти изменения прекращались при добавлении 5 г/л $NaCl$, что соответствовало переходу к „фоновой" полярографии. За величину U_0 принималось смещение видимого потенциала волны Mn^{2+} по отношению к „фоновой" полярограмме.

Отношение предельных плотностей токов определялось по полученным полярограммам, по равенству

$$\frac{|j_{пр}|}{j_0} = \frac{J_{пр}}{J_0},$$

где $J_{пр}$ – предельная сила тока волны Mn^{2+} при заданной концентрации $NaCl$; J_0 – предельная сила тока той же волны в случае „фоновой" полярографии (при концентрации $NaCl$ 5–I0 г/л).

Сравнение экспериментальных полярограмм с теоретическими кривыми, несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, показывает соответствие характера зависимости $|j_{пр}|/j_0$ от U_0, определенной теоретически и экспериментально.

Наилучшее совпадение с экспериментальными данными соответствует теоретической кривой, имеющей модуль $b_{эксп} = 2,5\ В^{-1}$. Принимая в соответствии с условиями эксперимента $r_0 = 0,05$ см, $D_+ = I \cdot I0^{-5}$ см^2/с, $\tau = I,5$ с, $b_{эксп} = 2,5\ В^{-I}$, получим

$$\left(\frac{u_+}{D_+}\right)_{эксп} = b\frac{2r_0}{\sqrt{D_+\tau}} = 65\ В^{-1}.$$

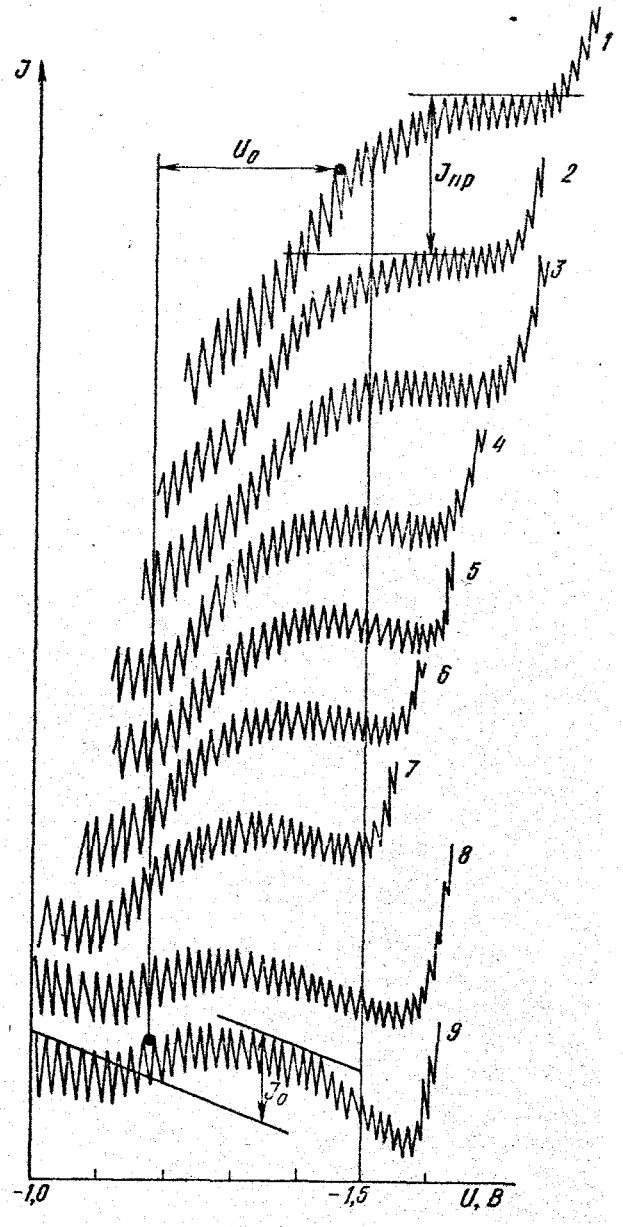


Рис.2. Катодные полярограммы раствора $MnCl_2$ (концентрация марганца 3 мг/л) при концентрациях NaCl, мг/л: 1 - 0,2; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 50; 5 - 100; 6 - 500; 7 - 1000; 8 - 5000; 9 - 10000
Полярограммы смещены вдоль оси силы тока

С другой стороны, учитывая, что $u_+/D_+ = z_+ F/RT$, для двухвалентного марганца и температуры 20 °С

$$\left(\frac{u_+}{D_+}\right)_{теор} = 2F/RT = 2/0{,}025 = 80\ В^{-1}.$$

Учитывая погрешность измерения, совпадение теоретического и экспериментального значений величины u_+/D_+ можно признать удовлетворительным.

Этим самым обосновывается правомерность предложенного варианта теории „бесфоновой" полярографии, основанного на решении системы дифференциальных уравнений для концентрации (2) и электрического поля $\nabla^2 U = 0$, $\vec{E} = -grad\,U$.

В отличие от теории В.Г.Левича [I], пригодной в случае одного бинарного электролита, в изложенном варианте теории возможен учет удельного сопротивления раствора. Удельное сопротивление раствора определяет величину напряженности электрического поля $\vec{E}$ и потенциал электрода U_0, входящий в окончательные формулы (I5) и (I8).

Если общая минерализация воды более 0,I-0,2 г/л, то изменение высоты полярографи-

ческой волны Mn^{2+} за счет миграционного тока не превышает 20 % от ее величины в случае "фоновой" полярографии. Таким образом, для природных вод в большинстве случаев при указанной погрешности определений можно пренебречь влиянием миграционного тока. При более точных определениях и в более пресных водах необходимо учитывать влияние миграционного тока.

Выводы

1. Обоснована теоретическая схема "бесфоновой" полярографии, предполагающая решение упрощенной системы дифференциальных уравнений концентраций ионов и электрического поля.

2. Получены решения этой системы уравнений для некоторых частных случаев.

3. Выполнены экспериментальные исследования и проведено сопоставление с теоретическим решением, подтверждающее правомерность теоретической схемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.

2. Путиков О.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки. Л., изд. ЛГИ, 1980.

3. Путиков О.Ф., Бугорков М.С., Уваров Н.Н. К изучению природных вод в скважинах полярографическим методом. – Изв. вузов. Геология и разведка, 1980, № 3.

4. Шейнман С.М. Современные физические основы теории электроразведки. Л., Недра, 1969.