

TEORIE OSCILOGRAFICKÉ POLAROGRAFIE SE STŘÍDAVÝM PROUDEM

KAREL MICKA

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

V hrubých rysech je podán přehled teorie oscilopolarografických křivek.

Teorie oscilografické polarografie se střídavým proudem vychází z obecné integrální rovnice, popisující reversibilní děje na rtuťové elektrodě při polarisaci proudem libovolného časového průběhu. Tuto rovnici lze exaktně řešit, tj. najít funkční vztah mezi potenciálem elektrody E a časem, $E = f'(t)$, ve třech mezních případech:

1. specifický náboj elektrody je zanedbatelný,
2. faradayický proud je zanedbatelný,
3. změny potenciálu elektrody jsou malé.

Dospějeme tak ke třem mezním řešením, z nichž lze odvodit rovnici obsahující dva blíže neurčené parametry, která vystihuje přibližně skutečný stav elektrody při polarisaci střídavým proudem. Z této rovnice plynou veškeré používané funkce, $E = f'(t)$, $dE/dt = f''(t)$ a $dE/dt = f_1(E)$ ve shodě s pokusy [1, 2].

Z teorie vyplývá, že potenciál ve vrcholu zářezu na křivce $dE/dt = f_1(E)$ je roven půlvlnovému potenciálu depolarisátoru. Velikost zářezu, stejně jako derivace, je vyjádřena v jednotkách V/s, což nás přivádí k nutnosti provést přesnou kalibraci obrazovky polaroskopu v jednotkách V/s. Abychom se vyhnuli kalibraci, charakterisujeme velikost zářezu bezrozměrnou veličinou, tzv. relativní hloubkou h , což je poměr mezi hloubkou zářezu a výškou křivky za nepřítomnosti depolarisátoru:

$$h = \frac{Kc_{1a}}{Kc_{1a} + C' \sqrt{\omega}}$$

kde $K = n^2 F^2 \sqrt{D_1} / 4 RT^*$. Vidíme hned, že závislost relativní hloubky zářezu na koncentraci je hyperbola jejíž jednou asymptotou je osa úseček. V praxi je tato závislost splněna ovšem jen zhruba následkem různých zjednodušujících předpokladů při výpočtu. Dalším důsledkem právě uvedeného vzorce je, že relativní hloubka zářezu se zmenšuje s rostoucí frekvencí střídavého proudu, a to dosti pomalu. Pro závislost na teplotě plyne z výrazu pro h :

$$\frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial T} = (1-h) \left(\frac{1}{2D_1} \frac{\partial D_1}{\partial T} - \frac{1}{C'} \frac{\partial C'}{\partial T} - \frac{1}{T} \right)$$

Uvážíme-li možné hodnoty temperaturních koeficientů, $(1/2 D_1) \partial D_1 / \partial T \approx 0,02$; $(1/C') \partial C' / \partial T = -0,05$ až $+0,05$; $1/T = 0,0034$, pak pro malé zářezy, tj. $h \ll 1$, je $(1/h) \partial h / \partial T = 0$ až $+0,012$ a závisí na složení základního elektrolytu. Pro větší zářezy je temperaturní koeficient ještě menší, neboť $1-h$ je malé. Z toho poznáváme, že teplota má malý vliv na relativní hloubku zářezu, je-li elektrodový děj reversibilní.

Za nepřítomnosti depolarisátoru je derivace dána výrazem $dE/dt = -i_0/C'$, závisí tedy při daném proudu na diferenciální kapacitě, která je opět závislá na druhu elektro-

* c_{1a} je analytická koncentrace oxydované formy depolarisátoru (pro redukovanou formu platí obdobný výraz), D_1 její difusní koeficient, ω kruhová frekvence střídavého proudu, C' specifická diferenciální kapacita.

lytu a na potenciálu elektrody. Závislost diferenciální kapacity na potenciálu je pro každý elektrolyt charakteristická; při určitém potenciálu jeví často maximum, které se na křivce $dE/dt = f_1(E)$ zobrazí jako propad, tj. útvarem analogický zářezu depolarisátoru, někdy tupý, lalokovitý, jindy (zvláště za přítomnosti povrchově aktivních látek) ostřejší, nápadně podobný zářezu depolarisátoru, někdy i velmi ostrý, jehlovitý. Může dojít dokonce ke vzniku „protizářezu“, tj. zářezu namířenému špičkou v opačném směru než u obvyklých zářezů. Tento jev se pozoruje ve zředěných elektrolytech (například 10^{-3} M- H_2SO_4) a odpovídá výraznému minimu diferenciální kapacity rtuťové elektrody při určitém potenciálu. Veškeré tyto jevy, pozorované v podstatě již Grahamem a jinými autory na křivkách závislosti kapacity na potenciálu, shrnujeme společným názvem „kapacitní jevy“. Rozeznáváme mezi nimi hlavně kapacitní zářezy a laloky. Jsou-li tyto jevy způsobeny pouze základním elektrolytem nebo povrchově aktivní látkou, která se rychle adsorbuje a rychle desorbuje (jako pyridin), pak se řídí uvedeným vzorcem pro derivaci, tedy nejsou závislé na frekvenci střídavého proudu a lze je tak odlišit od jiných zářezů. Jde-li však o pomalou adsorpci, zmenšují se kapacitní zářezy s rostoucí frekvencí. Abychom i v tomto případě bezpečně poznali, že jde o kapacitní jev, je nutno porovnat křivku čistého základního elektrolytu s křivkou po přidávku povrchově aktivní látky a nebo depolarisátoru. V oblasti potenciálu, kde je látka naadsorbována na elektrodu, sníží se kapacita elektrody a podle uvedeného výrazu pro derivaci zvýší se hodnota derivace. To znamená, že křivka $dE/dt = f_1(E)$ se v dané oblasti zvýší ve srovnání s křivkou základního elektrolytu. Naproti tomu v případech, kdy jde o přenos elektronů (například redukcí nějaké látky), nikdy se nepozoruje zvýšení křivky, nýbrž naopak snížení (při potenciálu negativnějším než potenciál zářezu), a to následkem spotřeby proudu na redukcii depolarisátoru, jak plyne též z numerických výpočtů.

Teorie objasňuje též význam stejnosměrné složky proudu. Hustota proudu, kterým elektrodu polarisujeme, je, jak již bylo uvedeno, dána vztahem $i = i_0 \sin \omega t + i_1$, kde i_0 je amplituda proudu a i_1 je stejnosměrná složka proudu (na 1 cm^2 povrchu elektrody). Při velkém i_1 se elektroda postupem času nabíjí stále negativněji, takže může dojít k tomu, že potenciál elektrody se stane trvale rovným potenciálu, při kterém se redukuje kation základního elektrolytu. Křivka $dE/dt = f_1(E)$ tak zdegeneruje na pouhý bod. Má-li tato křivka být správně vyvinuta a nemá-li zdegenerovat na bod, musí být splněn vztah plynoucí z teorie

$$|i_1| < \frac{i_0}{2} \sqrt{\frac{T}{2t}},$$

kde t značí dobu měření (dobu kapky) a T periodu střídavého proudu. Je-li například $T = 0,02 \text{ s}$, $t = 2 \text{ s}$, musí být $|i_1| < 0,035 i_0$. Při pokusech byly však zjištěny znatelně vyšší přípustné hodnoty stejnosměrné složky, při nichž ještě křivka nezdegenerovala. Podle teoretických výpočtů by mělo být možné pracovat bez užití stejnosměrné složky, což rovněž není splněno, s výjimkou větších hustot proudu ($> 0,02 \text{ A/cm}^2$). Tyto odchylky jsou způsobeny patrně nedokonalou reversibilitou elektrodových dějů, například inaktivací produktu redukcí základního elektrolytu, což se projevuje zvláště výrazně v roztočích silných kyselin nebo železnatých solí, kde stejnosměrná složka může být značně velká (až $0,5 i_0$).

V obecném případě mohou být dvě příčiny ireversibility: jednak ztráty produktu redukcí základního elektrolytu, jednak ztráty produktu anodického rozpouštění rtuť. Prvé z nich (ztráty redukované formy) mají podle Nerstovy formule za následek posun potenciálu elektrody k pozitivnějším hodnotám; tento posun je možno vykompenzovat stejnosměrnou složkou, která nabíjí elektrodu na negativnější potenciálový obor. Druhé

z nich (ztráty oxidované formy) mají právě opačný následek a uplatňují se v menší míře než první.

Ztráty produktu redukce základního elektrolytu jsou způsobeny:

1. vibracemi rtuťové elektrody (následkem periodických změn povrchového napětí rtuti), kterými se vyrovnávají rozdíly v koncentraci amalgamy uvnitř a na povrchu elektrody, čímž se snižuje povrchová koncentrace;

2. rozkladem amalgamy alkalického kovu (je-li základním elektrolytem sůl alkalického kovu) reakcí s elektrolytem. Tato reakce je pomalá v alkalických roztocích, ale zrychluje se s klesajícím pH. Uplatňuje se tedy daleko více v roztoku chloridu draselného než hydroxydu draselného;

3. inaktivací produktu redukce, což nastává v roztocích silných kyselin, kde vzniklý atomární vodík se spojuje v molekuly, které nelze převést elektrodovou reakcí zpět na ionty. Dále, je-li například základním elektrolytem roztok síranu železnatého, vzniklé atomární železo přechází rychle na formu, kterou nelze na elektrodě zpět zoxydovat na ionty.

Ztráty produktu anodického rozpouštění rtuti mohou naproti tomu mít zřejmě jen jednu příčinu, a to vibrace rtuťové elektrody, kterými se produkt dostává dále od povrchu elektrody. Je-li však produktem sraženina, jako chlorid rtuťný, utvoří film, který lpí na povrchu elektrody. Použití stejnosměrného katodického proudu při polarisaci rtuťové elektrody střídavým proudem je tedy nutné, nechceme-li zvyšovat hustotu střídavého proudu, zvláště u kapkové elektrody.

ТЕОРИЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

КАРЕЛ МИЦКА

Полярографический институт Чехословацкой академии наук
в Праге

Выводы

Теория осциллографической полярografie выходит из общего интегрального уравнения, описывающего обратимые процессы на ртутном капельном электроде при поляризации током любого временного хода. Решение этого уравнения можно точно провести для синусоидального переменного тока в трех предельных случаях: 1. специфический заряд электрода можно пренебречь, 2. ток Фарадея можно пренебречь, 3. изменения потенциала электрода не большие. Из трех предельных решений можно вывести приближительное уравнение описывающее действительное состояние электрода при поляризации переменным током. Из этого уравнения вытекают все применяемые функции, $E = f(t)$, $dE/dt = f'(t)$ и $dE/dt = f_1(E)$ в согласии с экспериментами. Потенциал в вершине пика на кривой $dE/dt = f_1(E)$ равен потенциалу полувольты деполяризатора. Относительная глубина зубца (равна отношению между глубиной зубца и высотой кривой без деполяризатора) постепенно уменьшается с нарастающей частотой переменного тока; с нарастающей температурой или не изменяется, или немножко повышается. Емкостные явления определяются всеми изменениями на форме кривой $dE/dt = f_1(E)$ причиненными изменениями дифференциальной емкости ртути.

Из теории вытекает, как можно все эти явления отличить от зубцов причиненных деполаризатором. Дальше выяснено значение постоянной слагающей тока, которая по теории нужна к этому, чтоб выкомпенсировались потери продукта восстановления на электроде. В идеальном случае, когда не возникают эти потери, достаточно прикладывать на ртутный электрод только переменный ток без постоянной слагающей, чтоб получилась правильно выраженная кривая $dE/dt = f_1(E)$ на экране поляроскопа. Потери продукта восстановления обусловлены неустойчивостью амальгам, вибрацией ртутного электрода или тоже необратимостью электродного процесса, проявляющиеся тем, что потенциал электрода имеет тенденцию сдвигаться в сторону более положительных значений потенциала.

THEORIE DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE MIT WECHSELSTROM

KAREL MICKA

Polarographisches Institut
an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Praha

Zusammenfassung

Die Theorie der oszillographischen Polarographie geht von der allgemeinen Integralgleichung, die die reversiblen Vorgänge an der Quecksilberelektrode bei der Polarisation durch Strom vom beliebigen Zeitverlauf beschreibt, aus. Die Lösung dieser Gleichung kann für einen sinusförmigen Strom in drei Grenzfällen genau durchgeführt werden: 1. die spezifische Ladung der Elektrode ist vernachlässigbar, 2. der faradayische Strom ist vernachlässigbar, 3. die Potentialänderungen der Elektrode sind klein. Aus den drei Grenzfällen kann eine approximative Gleichung abgeleitet werden, die den tatsächlichen Stand der Elektrode bei der Wechselstrompolarisation beschreibt. Aus dieser Gleichung folgen im Einklang mit den Versuchen alle anwendungsfindende Funktionen: $E = f(t)$, $dE/dt = f'(t)$, $dE/dt = f_1(E)$. Das Potential der Spitze des Einschnittes an der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ ist gleich dem Halbstufenpotential des Depolarisators. Die relative Einschnitttiefe (die dem Verhältnis zwischen der Tiefe des Einschnittes und der Höhe der Kurve ohne Depolarisator gleich ist) verkleinert sich langsam mit steigender Frequenz des Wechselstromes; mit Erhöhung der Temperatur vergrößert sie sich ein wenig oder bleibt sogar ohne Änderung. Als Kapazitätserscheinungen werden alle Änderungen der Gestalt der Kurve $dE/dt = f_1(E)$, die durch die Änderung der Differentialkapazität des Quecksilbers verursacht werden, bezeichnet.

Es ergibt sich aus der Theorie, wie diese Erscheinungen von den Einschnitten der Depolarisatoren unterschieden werden können. Es wird auch die Bedeutung der Gleichstromkomponente, die der Theorie nach, zur Kompensation der Verluste der Reduktionsprodukte an der Elektrode notwendig ist, erklärt. Im idealen Falle, bei dem der erwähnte Verlust nicht in Frage kommt, genügt es, um am Bildschirm eine gut entwickelte Kurve zu bekommen, die Quecksilberelektrode nur mit Wechselstrom ohne Gleichstromkomponente zu polarisieren. Die Verluste der Reduktionsprodukte sind durch die Unbeständigkeit der Amalgame, Vibration der Elektrode oder auch Irreversibilität des Elektrodenvorganges verursacht und äussern sich durch die Tendenz, das Potential der Elektrode zu positiveren Potentialwerten zu verschieben.

THEORY OF THE OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY
WITH A. C. CURRENT

KAREL MICKA

Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Praha

Summary

The theory of the oscillographic polarography starts from the general integral equation describing reversible processes at the mercury electrode during the polarization by means of the current of an arbitrary time course. The solution of this equation can be carried out rigorously for the sineshaped a. c. current in three limiting cases: 1. the specific charge of the electrode is negligible, 2. the faradaic current is negligible, 3. the changes of the electrode potential are small. From the three limiting solutions the approximate equation describing the true state of the electrode during the polarization by means of the a. c. current can be derived. From this equation follow all the used functions, $E = f(t)$, $dE/dt = f'(t)$ and $dE/dt = f_1(E)$ in agreement with the experiments. The potential of the peak of the incision at the curve $dE/dt = f_1(E)$ is equal to the half-wave potential of the depolarizer. The relative depth of the incision (equal to the ratio between the depth of the incision and the height of the curve without the depolarizer) is decreased slowly with increasing frequency of the a. c. current; with increasing temperature it is either slightly increased or remains unchanged. The capacity effects are defined like all changes of the shape of the curve $dE/dt = f_1(E)$ caused by the change of the differential capacity of mercury.

From the theory it follows how these effects can be distinguished from the incisions caused by the depolarizer. Further the significance of the d. c. component of the current is elucidated which, according to the theory, is necessary for compensation of the losses of the reduction products at the electrode. In the ideal case when these losses do not occur, it is fully sufficient to polarize the mercury electrode by the a. c. current without the d. c. component to obtain a rightly developed curve $dE/dt = f_1(E)$ on the screen of the polaroscope. The losses of the reduction products are caused by the instability of the amalgams, by the vibrations of the mercury electrode or also by the irreversibility of the electrode process, and are manifested by the tendency of the electrode potential to shift towards the more positive values.

LITERATURA

1. Micka K., Collection 24, 3708 (1959); Z. physik. Chem. 206, 345 (1957). — 2. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillografische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960.

Adresa autora:

Prom. chemik Karel Micka, kandidát chemických věd, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.