

УДК 5411.3

В.В. Нечипорук, І.В. Берладин, М.М. Ткачук

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ПРИ КАТОДНОМУ ОСАДЖЕННІ МЕТАЛІВ**

Для електрохімічної системи при катодному осадженні металів у присутності сильного окисника запропоновано математичну модель у вигляді трьох нелінійних диференціальних рівнянь, що враховує виділення на електроді газоподібного водню. Використовуючи методи лінійної теорії стійкості та біфуркаційний аналіз, знайдено умови біфуркації Хопфа для потенціостатичного режиму. Нелінійна система рівнянь розв'язана за допомогою математичної програми Mathcad та знайдено вигляд автоколивань густини струму, ступеня запасивованої поверхні та концентрації іонів металу.

Багатогранна поведінка далеких від рівноваги електрохімічних систем у вигляді множинних стаціонарних станів, осциляцій і детермінованого хаосу може бути зумовлена автотермічністю, формуванням граничного шару, дифузиею пор, адсорбат-адсорбат взаємодією, поверхневими фазовими переходами, вимогою вакантних місць для реакцій, явищем активних-пасивних переходів при електророзчиненні металу тощо [1–5].

В даний час важко встановити механізм такої складної поведінки у будь-якій експериментальній системі через те, що відповідальними можуть бути або один із перерахованих факторів, або їх сукупна дія.

Очевидно, цим зумовлений той факт, що хоча автоколивання струму або потенціалу в залежності від режиму процесу спостерігаються як при катодному осадженні, так і при анодному розчиненні, кількість математичних моделей, які б описували таку поведінку з використанням механізму коливань, є обмеженою.

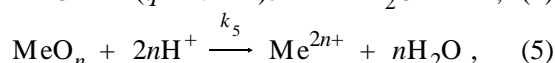
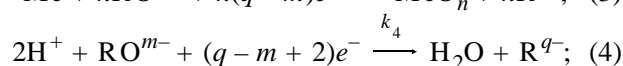
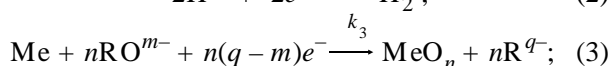
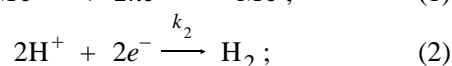
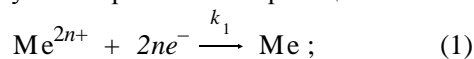
Розглядаючи експериментальну поведінку електрохімічної системи при катодному осадженні металів, можна виділити дві групи процесів, при проходженні яких за певних умов спостерігаються коливання струму в потенціостатичних умовах чи коливання потенціалу в гальваностатичних умовах [6]: осадження, що проходить у присутності сильного окисника і осадження, що відбувається в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР).

В обох випадках коливання в системі, очевидно, зв'язані з утворенням та розчиненням пасиваційної плівки: у першому випадку — за ра-

хунок взаємодії окисника з поверхнею катода, а в другому — завдяки адсорбції ПАР на поверхні електроду.

Нами детально розглянуто перший випадок та запропонована його математична модель.

В основу моделі покладено наступні припущення і спрощення. Процеси, що відбуваються на катоді, описуються рівняннями реакцій:



де  $\text{R}^{q-}$  — йон (наприклад,  $\text{NO}_2^{-}$  або  $\text{Cl}^{-}$ ), що утворюється після відновлення на катоді йона сильного окисника ( $\text{NO}_3^{-}$  або  $\text{ClO}_3^{-}$ ).

Вважається, що реакції (1) і (2) відбуваються лише на вільній поверхні електрода і не проходять на поверхні, зайнятій окисною плівкою  $\text{MeO}_n$ ; на поверхні електроду не відбувається хімічне осадження солей катіонів  $\text{Me}^{2n+}$  з утворенням сольової плівки за реакцією  $m\text{Me}^{2n+} + 2n\text{RO}^{m-} \rightarrow \text{Me}_m(\text{RO})_{2n}$ , оскільки ми вважаємо, що  $[\text{Me}^{2n+}] \cdot [\text{RO}^{m-}] < \text{ДР}_{\text{Me}_m(\text{RO})_{2n}}$ .

Число переносу йонів водню набагато більше, ніж число переносу йонів металу, отже основний вклад в процес переносу заряду в розчині вносять саме йони  $\text{H}^{+}$  [5].

Концентрація йонів  $\text{H}^{+}$  у дифузійному шарі

залежить від концентрації йонів  $Me^{2n+}$ , які відтісняють від поверхні електрода йони  $H^+$  (йони водню мають на порядок вищу рухливість). Умова електронейтральності в кожній точці описується наступним рівнянням:

$$C_{H^+}^0 + 2nC_{Me^{2n+}}^0 + mC_{RO^{m-}}^0 + qC_{R^{q-}}^0 = C_{H^+}^{p03ч} + 2nC_{Me^{2n+}}^{p03ч} + mC_{RO^{m-}}^{p03ч} + qC_{R^{q-}}^{p03ч} \quad (6)$$

Концентрацію окисника в розчині та на поверхні катоду приймаємо незмінною в часі завдяки відносно малій швидкості реакцій (3) і (4). При цьому концентрації аніонів біля поверхні електрода ( $C_{RO^{m-}}^0$  і  $C_{R^{q-}}^0$ ) та в об'ємі ( $C_{RO^{m-}}^{p03ч}$  і  $C_{R^{q-}}^{p03ч}$ ) задовольняють рівнянню:

$$mC_{RO^{m-}}^0 + qC_{R^{q-}}^0 = mC_{RO^{m-}}^{p03ч} + qC_{R^{q-}}^{p03ч} \quad (7)$$

Співвідношення концентрацій катіонів водню і металу біля поверхні електрода ( $C_{H^+}^0$  і  $C_0$  відповідно) і в об'ємі розчину ( $C_{H^+}^{p03ч}$  і  $C_{Me^{2n+}}^{p03ч}$ ) одержуємо з (6) та (7):

$$C_{H^+}^0 = C_{H^+}^{p03ч} + 2nC_{Me^{2n+}}^{p03ч} - 2nC_0 = C_{H^+ + Me^{2n+}}^{p03ч} - 2nC_0$$

Товщина дифузійного шару  $\delta_0 = \text{const}$ .

У процесі електророзчинення металу утворюється газоподібний водень, що виділяється на поверхні електрода, це приводить до неоднорідного розподілу концентрації йонів металу з максимумом на віддалі  $\delta_x$  від поверхні електрода. Це є однією з основних причин появи та існування автоколивань у системі [7]. Профіль концентрації йонів металу в дифузійному шарі вважатимемо лінійним в областях  $[0, \delta_x]$  і  $[\delta_x, \delta_0]$  (рис. 1).

Розглянемо паралелепіпед з основою  $Q$  ( $Q$  — повна площа електрода) та висотою  $\delta_x$  (рис. 1).

Сумарний потік речовини в об'єм, що обмежений поверхнями в точках 0 та  $\delta_x$ , визначається наступним рівнянням:

$$J = J_K + J_D + J_M = \frac{dn_{Me^{2n+}}(t)}{Qdt} \quad (8)$$

де  $J$  — потік речовини;  $J_K$  — потік йонів металу, зумовлений реакціями на катоді;  $J_M$  — міграційний потік;  $J_D$  — дифузійний потік;  $n_{Me^{2n+}}$  — кількість йонів металу в об'ємі  $V=Q\delta_x$ .

Згідно з рівнянням (8) приріст кількості йонів металу в об'ємі паралелепіпеда за час  $dt$  становить:

$$dn_{Me^{2n+}}(t) = n(t+dt) - n(t) = Q\sum Jdt = Q\int_0^{\delta_x} [C(t+dt,x) - C(t,x)]dx \quad (9)$$

Врахувавши реакції (1) та (5), одержуємо:

$$J_K = k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1-\Theta)C_0 \quad (10)$$

де  $\Theta$  — відношення поверхні електрода, яка є запасивованою, до загальної.

Згідно з першим законом Фіка,

$$J_D = -D \cdot \text{grad} C_{Me^{2n+}} = D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \quad (11)$$

де  $D$  — коефіцієнт дифузії йонів  $Me^{2n+}$ ;  $C_{\delta_0}$  — концентрація йонів металу в об'ємі розчину.

Міграційний потік визначається наступним рівнянням:

$$J_M = \frac{t_{Me^{2n+}} I}{FQ} \quad (12)$$

де  $I$  — сила струму;  $F$  — число Фарадея;  $t_{Me^{2n+}}$  — число переносу йонів металу. Оскільки число переносу йонів  $Me^{2n+}$  набагато менше, ніж число переносу йонів водню, міграційним потоком для йонів металу можна знехтувати.

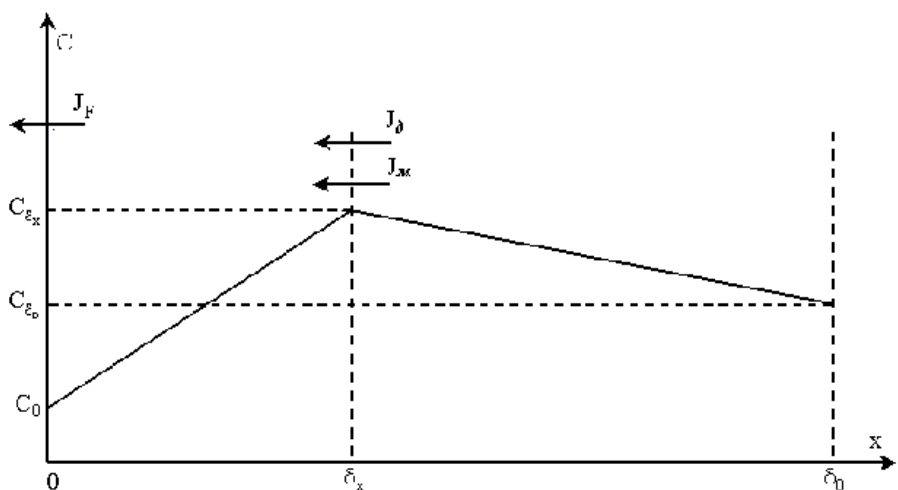


Рис. 1. Розподіл концентрації та потоків йонів металу в дифузійному шарі в момент виділення газу.

Тоді, згідно з рівняннями (9)—(12), одержуємо:

$$dn_{\text{Me}^{2n+}}(t) = Q \left[ k_5 \Theta (C_{\text{H}^+}^0)^{2n} - k_1 (1 - \Theta) C_0 + D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right] dt. \quad (13)$$

Ми вважаємо, що концентрація йонів є функцією часу і віддалі від електрода:

$$C = C(t, x).$$

Приймемо, що концентрація лінійно залежить від віддалі  $x$ . При  $t = \text{const}$  маємо:

$$C(t, x) = \alpha(t)x + \beta(t). \quad (14)$$

Із рівняння (14) при  $x=0$  одержимо:

$$C(t, x|_0) = C_0(t) = \beta(t),$$

$$C(t, x|\delta_x) = C_{\delta_x}(t) = \alpha(t)\delta_x + C_0(t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha(t) = \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x}.$$

Отже,

$$C(t, x) = \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x} x + C_0(t); \quad (15)$$

$$C(t+dt, x) = \frac{C_{\delta_x}(t+dt) - C_0(t+dt)}{\delta_x} x + C_0(t+dt). \quad (16)$$

Згідно з рівняннями (9), (15) і (16)

$$\begin{aligned} dn_{\text{Me}^{2n+}}(t) &= Q \int_0^{\delta_x} \left[ \frac{C_{\delta_x}(t+dt) - C_0(t+dt)}{\delta_x} x + C_0(t+dt) - \frac{C_{\delta_x}(t) - C_0(t)}{\delta_x} x - C_0(t) \right] dx = \\ &= \frac{Q \delta_x}{2} [C_{\delta_x}(t+dt) + C_0(t+dt) - C_{\delta_x}(t) - C_0(t)] = \\ &= \frac{Q \delta_x}{2} [dC_{\delta_x}(t) + dC_0(t)]. \end{aligned} \quad (17)$$

З рівнянь (13) та (17) маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Me}^{2n+}}(t)}{dt} &= Q \left[ k_5 \Theta (C_{\text{H}^+}^0)^{2n} - k_1 (1 - \Theta) C_0 + D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right] = \\ &= \frac{Q \delta_x}{2} \left[ \frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} + \frac{dC_0(t)}{dt} \right]. \end{aligned}$$

Тоді

$$\frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} + \frac{dC_0(t)}{dt} = \frac{2}{\delta_x} \left[ k_5 \Theta (C_{\text{H}^+}^0)^{2n} - k_1 (1 - \Theta) C_0 + D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right) \right]. \quad (18)$$

$$+ D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right)]. \quad (18)$$

Представимо зміну в часі концентрації йонів металу на віддалі  $\delta_x$  від поверхні електрода  $\left( \frac{dC_{\delta_x}}{dt} \right)$  у вигляді суми:

$$\frac{dC_{\delta_x}}{dt} = \frac{dC'_{\delta_x}}{dt} + \frac{dC''_{\delta_x}}{dt}, \quad (19)$$

що враховує наявність на віддалі  $\delta_x$  від електрода відмінної від нуля дивергенції дифузійного потоку (складова  $\frac{dC'_{\delta_x}}{dt}$ ) і виділення газоподібного водню (складова  $\frac{dC''_{\delta_x}}{dt}$ ).

Уточнимо наші припущення щодо лінійного розподілу концентрації йонів металу (і залежного від неї дифузійного потоку) в дифузійному шарі. Для  $0 \leq x \leq \delta_x - (\Delta x)/2$  дифузійний потік

$$J_1 = -D \cdot \text{grad} C_1 = D \cdot \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} = \text{const}, \quad (20)$$

а для  $\delta_x + \frac{\Delta x}{2} \leq x \leq \delta_0$ :

$$J_2 = -D \cdot \text{grad} C_2 = D \cdot \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} = \text{const}. \quad (21)$$

Вважаємо, що біля точки  $\delta_x$  ( $\delta_x - \frac{\Delta x}{2}$ ,  $\delta_x + \frac{\Delta x}{2}$ ) дифузійний потік змінюється лінійно і його дивергенція описується наступним рівнянням:

$$\text{div} J|_{\delta_x} = \frac{J_2 - J_1}{\Delta x}. \quad (22)$$

Для знаходження першої складової  $\frac{dC'_{\delta_x}}{dt}$  скористаємося фундаментальним співвідношенням:

$$\frac{dC'_{\delta_x}}{dt} = -\text{div} J = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{J_1 - J_2}{\Delta x} \right). \quad (23)$$

Враховуючи (20), (21) і (23), одержимо:

$$\frac{dC'_{\delta_x}}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right). \quad (24)$$

Другу складову  $\frac{dC''_{\delta_x}}{dt}$  знаходимо, виходячи з припущення:

$$\frac{dC''_{\delta_x}}{dt} = K v_2, \quad (25)$$

де  $K$  — коефіцієнт пропорційності,  $v_2 = k_2(1 - \Theta) \cdot (C_{\text{H}^+}^0)^2$  — швидкість реакції (2).

Остаточоно отримуємо з (24) і (25):

$$\frac{dC_{\delta_x}}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) + Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \quad (26)$$

З урахуванням (26) рівняння (18) можна записати так:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0(t)}{dt} = & \frac{2}{\delta_x} \cdot [k_1\Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - k_1(1 - \Theta)C_0 + \\ & + D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right)] - \frac{D}{\Delta x} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \right. \\ & \left. - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) - Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \quad (27) \end{aligned}$$

Зміна площі запасивованої поверхні  $\Theta$  в часі визначається кінетикою рівнянь (3) і (5):

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_3(1 - \Theta) - k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n}. \quad (28)$$

Значення густини струму можна розрахувати, прийнявши, що повний струм у системі дорівнює фарадеївському струму, обумовленому електрохімічними реакціями:  $i = i_F = F \sum_k n_k v_k$ , де  $v_k$  — швидкість електрохімічної реакції,  $n_k$  — кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті реакції.

Тоді, з урахуванням реакцій (1) і (2), густину струму можна описати наступним рівнянням (реакції (3) і (4) внаслідок їх малої швидкості помітний вклад у перенесення заряду через поверхню електрода не вносять):

$$i = F \sum_k n_k v_k = 2F [k_1(1 - \Theta)C_0 + \delta_0 k_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2].$$

Таким чином, система нелінійних диференціальних рівнянь для параметрів, що характеризують поведінку даної електрохімічної системи, виглядає так:

$$\begin{aligned} f_1(\Theta, C_0) &= \frac{d\Theta(t)}{dt} = k_3(1 - \Theta) - k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n}; \\ f_2(\Theta, C_0, C_{\delta_x}) &= \frac{dC_0(t)}{dt} = \frac{2}{\delta_x} \cdot [k_5\Theta(C_{H^+}^0)^{2n} - \\ &- k_1(1 - \Theta)C_0 + D \cdot \left( \frac{C_{\delta_x} - C_0}{\delta_x} + \frac{C_{\delta_0} - C_{\delta_x}}{\delta_0 - \delta_x} \right)] - \\ &- \frac{D}{\Delta x} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) - Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_3(\Theta, C_0, C_{\delta_x}) &= \frac{dC_{\delta_x}(t)}{dt} = \frac{D}{\Delta x} \cdot \left( \frac{C_0 - C_{\delta_x}}{\delta_x} - \frac{C_{\delta_x} - C_{\delta_0}}{\delta_0 - \delta_x} \right) + \\ &+ Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0)^2. \quad (29) \end{aligned}$$

Для дослідження стабільності в лінійному наближенні введемо малі збурення так, що  $\theta = \Theta - \Theta_S$ ,  $c_0 = C_0 - C_{0S}$  і  $c_{\delta_x} = C_{\delta_x} - C_{\delta_x S}$ . При цьому лінеаризована система рівнянь для збурень буде наступною:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \theta \\ c_0 \\ c_{\delta_x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \theta \\ c_0 \\ c_{\delta_x} \end{pmatrix}, \quad (30)$$

$$\text{де при } n=1 \quad a_{11} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial \Theta} \right|_0 = -[k_3 + k_5(C_{H^+}^0)^2],$$

$$a_{12} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial C_0} \right|_0 = 4k_5\Theta_S(C_{H^+}^0), \quad a_{13} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 = 0,$$

$$a_{21} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial \theta} \right|_0 = \frac{2}{\delta_x} \cdot [k_5(C_{H^+}^0)^2 + k_1C_{0S}] + Kk_2(C_{H^+}^0)^2,$$

$$a_{22} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial C_0} \right|_0 = -\frac{2}{\delta_x} \cdot [4k_5\Theta_S(C_{H^+}^0) + k_1(1 - \Theta_S) +$$

$$+ \frac{D}{\delta_x}] - \frac{D}{\Delta x \delta_x} + 4Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0), \quad a_{23} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 =$$

$$= \frac{D \cdot (2\Delta x(\delta_0 - 2\delta_x) + \delta_0\delta_x)}{\delta_x^2(\delta_0 - \delta_x)\Delta x}, \quad a_{31} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial \theta} \right|_0 =$$

$$= -Kk_2(C_{H^+}^0)^2, \quad a_{32} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial C_0} \right|_0 = \frac{D}{\Delta x \delta_x} -$$

$$- 4Kk_2(1 - \Theta)(C_{H^+}^0), \quad a_{33} = \left. \frac{\partial f_3}{\partial C_{\delta_x}} \right|_0 =$$

$$= -\frac{D \cdot \delta_0}{\Delta x \delta_x (\delta_0 - \delta_x)}.$$

Характеристичне рівняння для (30) має вигляд:

$$\omega^3 - T\omega^2 + \Psi\omega - \Delta = 0. \quad (31)$$

Для рівняння (31) з урахуванням, що  $a_{13}=0$ , маємо:

$$\begin{aligned} T &= a_{11} + a_{22} + a_{33}, \quad \Psi = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} + \\ &+ a_{11}a_{33} + a_{22}a_{33} - a_{32}a_{23} \quad \text{і} \quad \Delta = a_{11}a_{22}a_{33} + \\ &+ a_{12}a_{23}a_{31} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{11}a_{32}a_{23}. \end{aligned}$$

При певних умовах (наприклад,  $D=10^{-9}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k_1=10^{-4}$ ,  $k_2=1.58 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_3=10^{-5}$ ,  $k_5=10^{-5}$ ,  $K=$

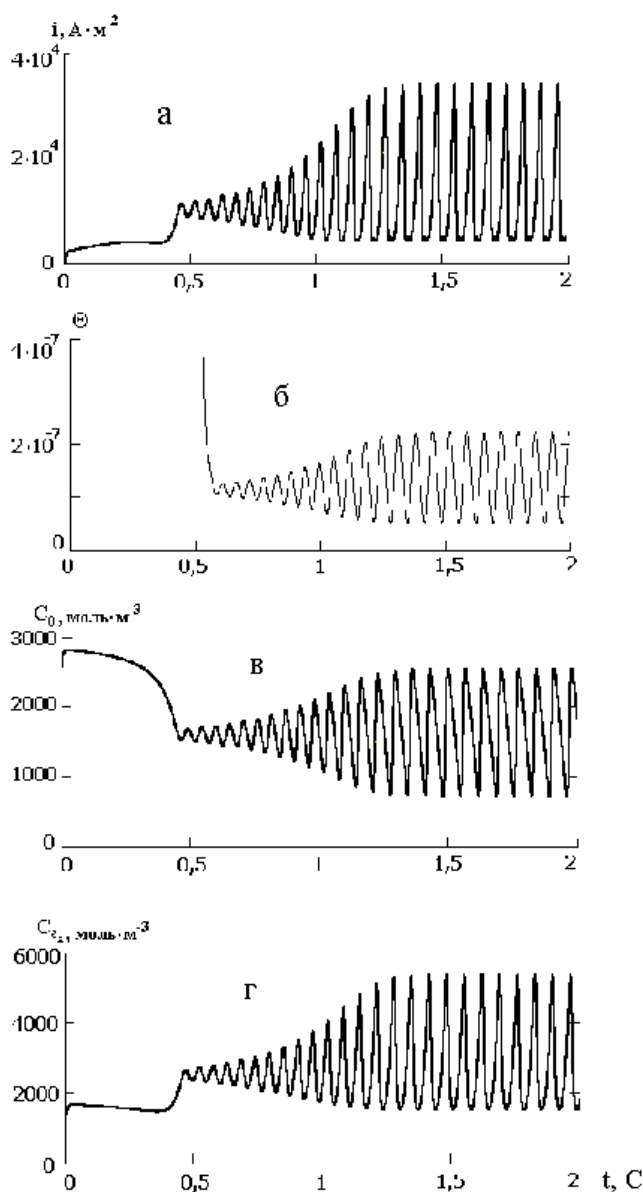


Рис. 2. Автоколивання деяких параметрів системи при катодному осадженні металів: густини струму (а); ступеня запасованої поверхні (б); концентрації йонів металу біля поверхні електрода (в) і концентрації йонів металу в площині  $\delta_x$  (г).

$=250$ ,  $C_{H^+}^{розч} = 1000$  моль·м<sup>-3</sup>,  $\delta_0 = 10^{-4}$  м,  $\delta_x = 10^{-5}$  м) слід  $T$  матриці Якобі в стаціонарному стані для системи рівнянь (30) при значенні параметра  $C_{Me^{2n+}}^{розч} = 2673$  моль·м<sup>-3</sup> змінює знак, що говорить про можливість існування незатухаючих коливань у системі. Це припущення підтверджується при розв'язанні системи рівнянь (29) за допомогою математичної програми Mathcad (рис. 2).

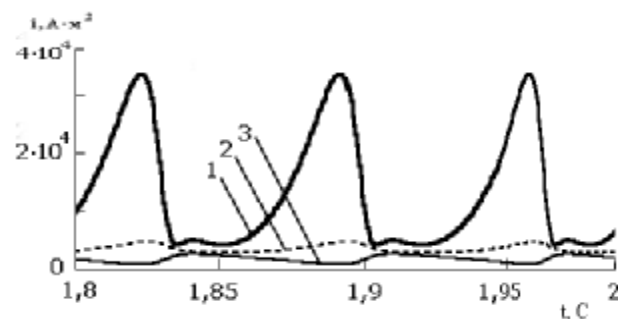


Рис. 3. Зміна з часом густини струму (1), концентрації йонів металу в площині (2) та біля поверхні електрода (3).

Періодичні розв'язки системи рівнянь (29) показують досить незначну амплітуду коливань ступеня запасованої поверхні при максимальному його значенні  $\Theta_{\max} = 2 \cdot 10^{-7}$  (рис. 2, б). Отже, можна вважати, що процес утворення–розчинення пасиваційної плівки не впливає на зміну сили струму в системі.

Розглядаючи зміну параметрів  $i$ ,  $\Theta$ ,  $C_0$  та  $C_{\delta_x}$  в часі, характер якої визначається для кожного з параметрів знаком першої похідної по часу, відмітимо, що вона по чергово приймає позитивні та негативні значення в залежності від співвідношення конкуруючих узагальнених сил внаслідок проходження реакцій (1), (2) і (5), дифузійних потоків та виділення газу. З рис. 3 видно наприклад, що зростання сили струму супроводжується зменшенням концентрації йонів металу біля поверхні електрода та збільшенням на відстані  $\delta_x$  від нього. Така поведінка пояснюється виділенням водню на катоді, який відтісняє йони металу від поверхні електрода в розчин.

**РЕЗЮМЕ.** Для электрохимической системы при катодном осаждении металлов в присутствии сильного окислителя предложена математическая модель в виде трех нелинейных дифференциальных уравнений, которая учитывает выделение на электроде газообразного водорода. Используя методы линейной теории устойчивости и бифуркационный анализ, определены условия бифуркации Хопфа для потенциостатического режима. Нелинейная система уравнений решена с помощью математической программы Mathcad и определен вид автоколебаний плотности тока, степени запассивированной поверхности и концентрации ионов металла.

**SUMMARY.** We consider the cathode sedimentation of metals in the presence of a strong oxidizer. A mathematical model consisting of three nonlinear differential equations is proposed that takes into account the isolation of gaseous hydrogen on the electrode. Using the linear stability theory and the bifurcation analysis, we find the

Hopf bifurcation conditions for the potentiostatic process. The nonlinear system of equations is solved using Mathcad. We obtain autooscillations of current density, the fractional coverage of the electrode with the passive oxide layer, and the concentration of metal ions.

1. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surf. Sci. -1984. -**137**. -P. 151—166.
2. Быков В.И., Яблонский Г.С., Слинко М.Г., Покровская С.А. // Докл. АН СССР. -1976. -**230**, № 4. -С. 872—875.

3. Быков В.И., Яблонский Г.С., Ким В.Ф. // Там же. -1978. -**242**, № 3. -С. 637—639.
4. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -P. 1277—1284.
5. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
6. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Сер. электрохим. -1989. -**30**. -С. 170—231.
7. Нечипорук В.В., Берладин I.B. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 99—103.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 09.12.2004

УДК 543.63:546.5:669.21

**Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова**

## **НОВИЙ АУРУМ-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД З ПЛАСТИФІКОВАНОЮ МЕМБРАНОЮ**

Створено новий аурум-селективний електрод з пластифікованою мембраною на основі йонного асоціату ауруму (III) з кристалічним фіолетовим. Досліджено вплив різних факторів на функціонування електроду та розраховані його найважливіші хіміко-аналітичні властивості (лінійність електродної функції, кут нахилу, час відгуку та ін.). Отримано значення коефіцієнтів селективності щодо багатьох речовин, в тому числі тих металів, які супроводжують аурум в реальних зразках. Розроблена нова методика визначення ауруму в зразках руд Мужівського комбінату.

На даний час визначення мікрокількостей ауруму в реальних зразках залишається складною задачею аналітичної хімії. Більшість відомих методів визначення ауруму передбачають процедуру попереднього концентрування чи розділення через їх недостатню чутливість або селективність [1, 2]. Метод атомно-абсорбційного аналізу дозволяє селективно визначати аурум в розчинах і є достатньо чутливим, але потребує складної прободготовки та кошовної апаратури. Інші методи вимагають великих затрат ресурсів та часу, а найголовніше — не забезпечують необхідної правильності результатів. У випадку аналізу золотомісних зразків ця проблема стає ключовою.

На сьогоднішній день великою популярністю користуються йонометричні методи аналізу з використанням йоноселективних електродів (ЙСЕ). ЙСЕ дозволяють визначати чимало елементів та сполук у широкому інтервалі концентрацій [3—8]. Проте серійні аурум-селективні електроди промисловістю не виробляються. Хоча відомо [9—11], що аурум можна визначати ЙСЕ з рідкою мембраною, що містить йонні асоціати (ЙА) з основними барвниками. Так, авторами [9] опи-

сані ЙСЕ на основі  $10^{-3}$  М розчину ЙА малахітового зеленого з диціаноауратом в *o*-дихлорбензолі. Отримано лінійну залежність  $E-pC$  у діапазоні  $5 \cdot 10^{-6}$ — $10^{-1}$  М  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  з нахилом 58 мВ/ $pC$  та межею визначення ауруму  $1.2 \cdot 10^{-4}$  М. У роботі [10] описано методику визначення ауруму в гальванічних ваннах позолоти шляхом потенціометричного титрування диціаноаурату водним розчином кристалічного фіолетового (КФ) в двофазній системі вода—хлороформ з рідинним ЙСЕ. Мембраною електроду служив  $10^{-3}$  М розчин пікрату КФ у нітробензолі. Мембрана на основі ЙА родаміну Б з тетрахлорауратом у дихлоретані є зворотною до  $\text{AuCl}_4^-$  з крутизною електродної функції 56 мВ/ $pC$  [8]. Аналогічні властивості має і мембрана на основі ЙА метиленового голубого в *o*-дихлорбензолі: 56 мВ/ $pC$  в межах  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  М  $\text{AuCl}_4^-$  при рН 2. Селективність електродів не висока. Крім того, відомо, що конструкція електродів з рідкою мембраною є досить складною та ненадійною [2, 7]. Для стабілізації межі розділу фаз використовують пористий диск з нерозчинного матеріалу. В корпусі передбачається порожнина з розчином електродо-

© Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова, 2006