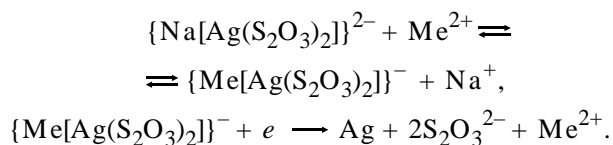


ду  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ . Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра с добавками перхлоратов ЩЗМ протекает с предшествующей химической реакцией:



Радиус гидратированных катионов ЩЗМ из-за уменьшения гидратации снижается в ряду  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$ . При образовании ИП катионами ЩЗМ с анионом  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  в этой же последовательности происходит большее сближение катиона и аниона. Уменьшение расстояния между центрами гидратированных катионов ЩЗМ и аниона  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  в ИП приводит к ускорению переноса электрона на центральный атом серебра анионного комплекса  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методами гідродинамічної вольтамперометрії та потенціометрії з  $Na^+$ -селективним електродом вивчено вплив добавок перхлоратів лужно-земельних металів на електрохімічне відновлення тиосульфатного комплексу срібла  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ . Додавання катіонів лужно-земельних металів у розчин, що містить  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$  і  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$  внаслідок іон-іонної взаємодії аніонного комплексу  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  з катіонами приводить до утворення більш стійких іонних пар

$\{Me[Ag(S_2O_3)_2]\}^-$ . Струми обміну і коефіцієнти переносу реакції відновлення електрохімічно активних іонних пар збільшуються в наступній послідовності:  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ .

**SUMMARY.** The influence of additions of alkali-earth (AE) perchlorates on the electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a  $Na^+$  selective electrode. The addition of AE cations to a solution containing  $1 \text{ mM } AgClO_4$  and  $25 \text{ mM } Na_2S_2O_3$  leads to the formation of more stable ion pairs  $\{Me[Ag(S_2O_3)_2]\}^-$  due to ion-ion interaction of the anionic complex  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  with cations. The exchange currents and transfer coefficients of the reduction of these electrochemically active ion pairs increases in the order  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ .

1. *Aylmore M.G., Muir D.M.* // Miner. Eng. -2001. -**14**, № 2. -P. 135—174.
2. *Стезьянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
3. *Миронов В.Е., Исаев И.Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
4. *Marcus Y., Hefter G.* // Chem. Rev. -2006. -**106**, № 11. -P. 4585—4621.
5. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
6. *Sillen L.G., Martell E.A.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. -London: Chem. Soc., Special Publ. № 17, 1964.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.05.2011

УДК 541.13.001.2

**В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова**

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНОДНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ВИДЕ ДВОЙНОГО ПИКА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ—ДИТИЗОН НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Предложен механизм возникновения анодного аналитического сигнала в виде двойного пика в инверсионной вольтамперометрии системы свинец—дитизон на ртутно-пленочном электроде. Путем моделирования кинетики электродного процесса, осложненного адсорбцией лиганда, выведена аппроксимационная формула, позволяющая численно идентифицировать аналитический сигнал, а также оценить кинетические параметры электродного процесса и адсорбции. Полученная формула подтверждена экспериментально.

**ВВЕДЕНИЕ.** В инверсионной вольтамперометрии (ИВА) комплексных соединений металлов

аналитические сигналы часто представлены в виде двойных пиков, что обусловливается влиянием

© В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, 2011

адсорбции лиганда или поверхностного комплексного соединения. В литературе такие двойные адсорбционные пики рассматриваются неоднозначно: с одной стороны, как аналитически нежелательные эффекты [1], а с другой, как аналитические сигналы для определения некоторых типов ионов [2].

Поскольку двойной адсорбционный пик несет в себе определенную информацию, как о кинетике электрохимического процесса, так и о кинетике адсорбции, то представляет интерес детальное изучение механизма электрохимической реакции в присутствии адсорбированных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В настоящей работе методом ИВА на ртутно-плёночном электроде (РПЭ) изучали анодный аналитический отклик системы лиганд—металл. В качестве лиганда использовали дитизон (ранее [3] была изучена адсорбция дитизона на ртути). В качестве металла был выбран свинец по следующим соображениям. Известно [4, 5], что адсорбция органических ПАВ на РПЭ зависит от потенциала электрода. Причем максимальная адсорбция наблюдается при величинах потенциалов, близких к нулю. Поэтому существенному влиянию адсорбции ПАВ на ток Фарадея будет подвергаться процесс окисления металлов, имеющих наиболее положительный потенциал пика, к числу которых относится свинец.

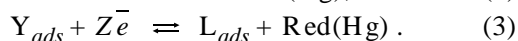
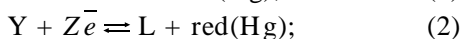
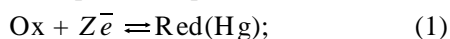
#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В рассматриваемой системе протекают следующие процессы.

1. Обратимая адсорбция лиганда  $L$  и комплекса  $Y$  ( $L_{ads}$  и  $Y_{ads}$  — адсорбированные лиганд и комплекс):  $L \rightleftharpoons L_{ads}$ ,  $Y \rightleftharpoons Y_{ads}$ .

2. Обратимое комплексообразование ( $Ox$  — окисленная форма металла в объеме раствора):  $Y \rightleftharpoons L + Ox$ ,  $Y_{ads} \rightleftharpoons L_{ads} + Ox$ .

3. Обратимые электрохимические процессы, формирующие анодный аналитический сигнал ( $Red$  — восстановленная форма металла в объеме РПЭ,  $Z$  — количество электронов, принимающих участие в электродном процессе):



Для создания модели анодного аналитического сигнала примем первое приближение: вклад процессов (2) и (3) в ток Фарадея анодного процесса пренебрежимо мал по сравнению с вкладом процесса (1). Согласно теории активных столкно-

вений, скорость бимолекулярных реакций пропорциональна стерическому фактору, характеризующему вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении [6]. Процессами (2) и (3) можно пренебречь, так как их стерический фактор достаточно мал.

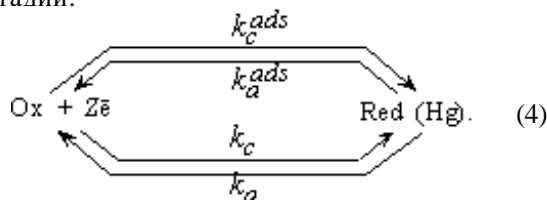
Таким образом, источником аналитического сигнала следует считать только реакцию (1), осложненную адсорбцией лиганда и комплекса.

В отсутствие адсорбции аналитический сигнал процесса (1) имеет вид одиночного пика. В работе [7] был изучен механизм появления такого пика — экстремума функции тока Фарадея в зависимости от потенциала. Передняя ветвь пика формируется за счет экспоненциального роста скорости электрохимической реакции вследствие развертки потенциала. Задняя ветвь пика формируется за счет уменьшения величины концентрации остающейся восстановленной формы металла в амальгаме. Потенциал пика определяет константа скорости анодной реакции: чем меньше величина константы, тем положительнее потенциал пика.

Активная адсорбция дитизона происходит при потенциалах РПЭ, начиная от  $-0.5$  В до нуля. На стадии растворения с линейной разверткой потенциала двойной пик возникает следующим образом. При потенциалах, соответствующих незначительным степеням заполнения поверхности РПЭ адсорбатом, происходит формирование пика вследствие растворения металла через свободную поверхность. Адсорбционная блокировка свободной поверхности РПЭ прерывает нормальное растворение восстановленной формы металла. В результате этого после регистрации первого пика в амальгаме остается еще некоторое количество металла. С продолжением изменения потенциала степень заполнения поверхности адсорбатом увеличивается вплоть до полного заполнения. Адсорбат не препятствует дальнейшему растворению металла в процессе (1). Однако растворение металла через поверхность, занятую адсорбатом, требует большей энергии активации, чем растворение через свободную поверхность. Адсорбция уменьшает величину константы скорости анодного процесса (1). При дальнейшей развертке потенциала происходит формирование второго пика растворения металла через поверхность, занятую адсорбатом. Механизм формирования второго пика такой же, как и в случае со свободной поверхностью [7].

Таким образом, двойной анодный пик растворения свинца в присутствии дитизона описы-

вается процессом, состоящим из двух параллельных стадий:



В схеме процесса (4)  $k_c$  и  $k_a$  — константы скоростей накопления и растворения металла через свободную поверхность РПЭ, а  $k_c^{ads}$  и  $k_a^{ads}$  — константы скоростей накопления и растворения металла через поверхность, занятую адсорбатом.

Примем второе приближение: скорости катодных реакций в процессе (4) пренебрежимо малы по сравнению со скоростями анодных реакций [7].

В таком случае процесс (4) можно описать одним кинетическим уравнением:

$$D_{\text{Red}} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = - \left[ (1-\theta) \cdot k_a \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + \theta \cdot k_a^{ads} \cdot \exp\left(\beta_{ads} \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right] \cdot C_{\text{Red}}(x,t), \quad (5)$$

где  $C_{\text{Red}}(x,t)$  — концентрация восстановленной формы в объеме РПЭ;  $\theta$  — степень заполнения адсорбатом поверхности РПЭ;  $D_{\text{Red}}$  — коэффициент диффузии вещества Red в амальгаме;  $\beta$  и  $\beta_{ads}$  — коэффициенты переноса заряда через свободную поверхность и через поверхность, занятую адсорбатом;  $\varphi(t)$  — потенциал электрода ( $\varphi < 0$ );  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура системы. Уравнение (5) описывает поток восстановленной формы металла Red через поверхность РПЭ.

Диффузию металла в очень тонкой ртутной пленке (толщина  $l=10-3$  см) можно считать пренебрежимо малой. В этом случае концентрация Red постоянна и поток определяется следующим образом:

$$D_{\text{Red}} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = l \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(0,t)}{dt}. \quad (6)$$

Для рассматриваемого анодного процесса  $\varphi(t) = \varphi_0 + \omega t$  ( $\omega$  — скорость развертки потенциала,  $\varphi_0$  — потенциал начала развертки). Поскольку время  $t$  явно не входит в формулу (5), то удобнее перейти от независимой переменной  $t$  к независимой переменной  $\varphi$ :

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - \left[ (1-\theta) \cdot \frac{k_a}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) + \right.$$

$$\left. + \theta \cdot \frac{k_a^{ads}}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta_{ads} \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \right] \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (7)$$

Равновесная адсорбция дитизона описывается уравнением изотермы Ленгмюра:

$$\theta(\varphi) = \frac{b(\varphi) \cdot C_{Dz}}{1 + b(\varphi) \cdot C_{Dz}}, \quad (8)$$

где  $b(\varphi)$  — адсорбционный коэффициент, зависящий от потенциала;  $C_{Dz}$  — концентрация дитизона.

В работе [3] была изучена адсорбционная активность дитизона на ртути методом электрокапиллярных кривых. По экспериментальным данным зависимости степени заполнения поверхности дитизоном от потенциала электрода была построена экспериментальная зависимость коэффициента адсорбции от потенциала, которая достаточно точно аппроксимировалась функцией  $b(\varphi) = b_0 \exp(\mu \cdot \varphi)$ , где  $b_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $\mu$  — параметр, характеризующий степень зависимости коэффициента адсорбции от потенциала.

В этом случае зависимость степени заполнения поверхности от потенциала примет вид:

$$\theta(\varphi) = \frac{b_0 \cdot C_{Dz} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}{1 + b_0 \cdot C_{Dz} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}. \quad (9)$$

На рис. 1 изображен вид функции  $\theta(\varphi)$ . Она имеет точку перегиба, потенциал  $\varphi_{\text{inf}}$  в которой равен:  $\varphi_{\text{inf}} = \frac{1}{\mu} \cdot \ln\left(\frac{1}{pb_0 \cdot C_{Dz}}\right)$ . Наклон этой функции в точке перегиба определяется только коэффициентом  $\mu$ :  $\left(\frac{d\theta(\varphi)}{d\varphi}\right)_{\varphi=\varphi_{\text{inf}}} = \frac{\mu}{4}$ . Фактически потенциал перегиба  $\varphi_{\text{inf}}$  является потенциалом начала активной адсорбции. Потенциал перегиба становится более отрицательным с ростом концентрации адсорбтива.

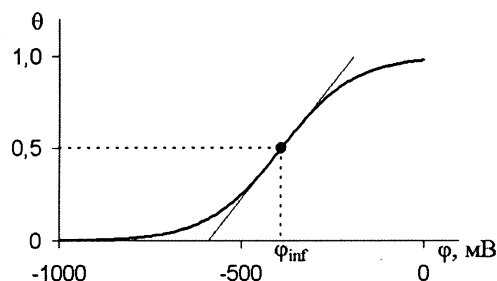


Рис. 1. Вид функции зависимости степени заполнения поверхности от потенциала.

С учетом формулы (9) выражение (7) примет вид:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - \left\{ \left[ \frac{k_a}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) + b_0 C_{\text{Dz}} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \frac{k_a^{\text{ads}}}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta_{\text{ads}} \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \right] / \left(1 + b_0 \cdot C_{\text{Dz}} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)\right) \right\} \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (10)$$

Для удобства обозначим:

$$\tilde{k}_a = \frac{k_a}{l \cdot \omega}, \quad \tilde{k}_a^{\text{ads}} = \frac{k_a^{\text{ads}}}{l \cdot \omega},$$

$$B = b_0 \cdot C_{\text{Dz}}, \quad \tilde{\beta} = \beta \frac{ZF}{RT}, \quad \tilde{\beta}_{\text{ads}} = \beta_{\text{ads}} \frac{ZF}{RT}$$

и введем функцию  $f(\varphi)$ :

$$f(\varphi) = \frac{\tilde{k}_a \exp(\tilde{\beta} \cdot \varphi) + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \tilde{k}_a^{\text{ads}} \cdot \exp(\tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \varphi)}{1 + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}. \quad (11)$$

Тогда формула (10) запишется в виде:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = -f(\varphi) \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (12)$$

Из уравнения (12) получаем формулу для производной концентрации Red, определяющей ток Фарадея:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = -C_{\text{Red}}(\varphi_0) \cdot f(\varphi) \cdot \exp\left(-\int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right),$$

где  $\psi$  — переменная интегрирования.

Ток Фарадея равен [7] ( $S$  — площадь поверхности электрода):

$$\begin{aligned} I(\varphi) &= SZF \cdot l\omega \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = \\ &= -A \cdot f(\varphi) \cdot \exp\left(-\int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $A = SZF \cdot l\omega \cdot C_{\text{Red}}(\varphi_0)$  — константа.

Функция (13) в системе с уравнением (11) аппроксимирует аналитический сигнал в виде двойного пика анодного растворения металла, осложненного адсорбцией. Интеграл вычисляется численными методами, исходя из заданных семи кинетических параметров:  $A$ ,  $\tilde{k}_a$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $B$ ,  $\mu$ ,  $\tilde{k}_a^{\text{ads}}$ ,  $\tilde{\beta}_{\text{ads}}$ . Аналитический сигнал идентифицируется путем подбора указанных параметров с целью максимально приблизить аппроксимационную функцию к экспериментальной.

Идентификацию второго пика (адсорбцион-

ного) можно выполнить аналитически, что уменьшает число подбираемых параметров до четырех. В работе [7] была решена эта задача. Параметры  $\tilde{k}_a^{\text{ads}}$  и  $\tilde{\beta}_{\text{ads}}$  адсорбционного пика определяются по величинам потенциала пика  $\varphi_p^{\text{ads}}$  и ширины полупика  $\Delta\varphi_{1/2}^{\text{ads}}$ :

$$\tilde{\beta}_{\text{ads}} = \frac{2.446}{\Delta\varphi_{1/2}^{\text{ads}}}, \quad \tilde{k}_a^{\text{ads}} = \tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \exp(-\tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \varphi_p^{\text{ads}}). \quad (14)$$

Константа  $A$  определяется из условия, что аппроксимационная функция (13) в точке потенциала адсорбционного пика совпадает с экспериментальной:

$$A = -\frac{I(\varphi_p^{\text{ads}})}{f(\varphi_p^{\text{ads}})} \cdot \exp\left(\int_{\varphi_0}^{\varphi_p^{\text{ads}}} f(\psi) d\psi\right).$$

Окончательная система уравнений для численной аппроксимации анодного аналитического сигнала в виде двойного пика примет следующий вид:

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= \left[ \tilde{k}_a \cdot \exp(\tilde{\beta} \cdot \varphi) + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \right. \\ &\left. \cdot \exp\left(\tilde{\beta}_{\text{ads}}(\varphi - \varphi_p^{\text{ads}})\right) \right] / \left(1 + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)\right), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} I(\varphi) &= I(\varphi_p^{\text{ads}}) \cdot \frac{f(\varphi)}{f(\varphi_p^{\text{ads}})} \cdot \\ &\cdot \exp\left(\int_{\varphi_0}^{\varphi_p^{\text{ads}}} f(\psi) d\psi - \int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right). \end{aligned} \quad (16)$$

В этом случае идентификация производится путем подбора четырех кинетических параметров:  $\tilde{k}_a$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $B$  и  $\mu$ . При этом идентифицируется только первый пик.

Алгоритм подбора параметров для идентификации первого пика следующий:  $\tilde{\beta}$  определяет наклон передней ветви первого пика;  $\mu$  — наклон задней ветви первого пика;  $B$  — смещение задней ветви первого пика вдоль оси аргумента;  $\tilde{k}_a$  — высоту первого пика, которая изменяется при варьировании параметров  $\tilde{\beta}$ ,  $\mu$  и  $B$ .

Для экспериментальной проверки полученных теоретических закономерностей были проведены следующие исследования. В режиме ИВА на РПЭ регистрировались вольт-амперные характеристики системы свинец—дитизон (растворитель дитизона — ацетон) на водном фоне. Эксперименты проводили при варьировании концентрации дитизона в пределах от  $2.7 \cdot 10^{-6}$  до  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М. Кон-

центрация свинца составляла  $2.0 \cdot 10^{-5}$  М. Вольтамперограммы снимали при постоянной скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Проверляли пропорциональную зависимость величины параметра  $B$  от концентрации дитизона. Для каждой вольтамперограммы по формуле (14) определяли параметры  $\tilde{k}_a^{ads}$  и  $\tilde{\beta}_{ads}$ . Затем численными методами согласно уравнениям (15) и (16), в соответствии с приведенным алгоритмом подбирали параметры  $\tilde{k}_a$ ,  $\beta$ ,  $B$  и  $\mu$  путем минимизации погрешности аппроксимации. Погрешность аппроксимации оценивали по критерию  $R$  — отношению разности в площадях экспериментальной и аппроксимационной кривых к площади экспериментальной кривой [9]:

$$R = \frac{\int_{\Phi_{beg}}^{\Phi_{fin}} |I_{exp}(\psi) - I_{appr}(\psi)| d\psi}{\int_{\Phi_{beg}}^{\Phi_{fin}} I_{exp}(\psi) d\psi}.$$

Интегрирование проводили численными методами в пределах от потенциала начала двойного пика  $\Phi_{beg}$  до потенциала конца двойного пика  $\Phi_{fin}$ . Результаты экспериментов приведены в таблице.

На рис. 2 представлено несколько аналитических сигналов в виде двойных пиков. Кружочками нанесены соответствующие аппроксимационные кривые. Как видно и из рис. 2, и по величинам критерия  $R$ , математическая модель (15), (16) достаточно точно аппроксимирует экспериментальный аналитический сигнал. Точность аппроксимации подтверждает не только правильность

**Значения критерия  $R$  и зависимость параметров  $B$ ,  $\mu$ ,  $\beta$ ,  $\beta_{ads}$ ,  $k_a$ ,  $k_a^{ads}$  от концентрации дитизона  $C_{Dz}$**

№ п/п	$C_{Dz} \cdot 10^6$ , М	$R \cdot 100$ , %	$B \cdot 10^{-5}$	$\mu \cdot 10^2$ , 1/мВ	$\beta$	$\beta_{ads}$	$cm/c$	
							$k_a \cdot 10^3$	$k_a^{ads} \cdot 10^4$
1	2.72	8.11	2.0	4.67	0.13	0.12	5.98	6.81
2	10.88	6.34	3.0	8.17	0.16	0.17	1.06	2.88
3	13.60	5.01	5.0	7.01	0.14	0.24	1.88	13.80
4	16.32	8.38	7.0	7.79	0.15	0.18	2.88	9.98
5	19.04	9.89	7.0	8.17	0.16	0.17	3.64	7.10
6	21.76	9.14	9.0	7.79	0.18	0.47	8.56	22.34
7	24.48	17.85	10.0	5.84	0.16	0.34	4.50	10.15
8	24.48	16.77	10.0	5.45	0.20	0.35	10.00	9.68

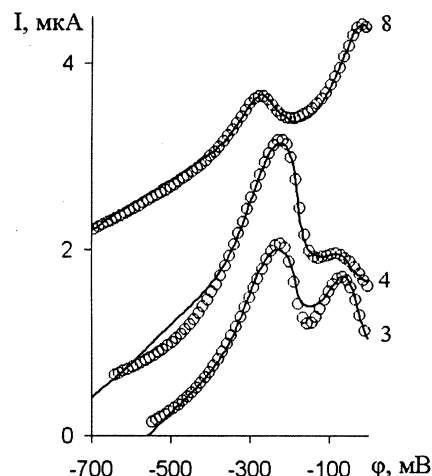


Рис. 2. Аналитические сигналы (номера 3, 4, 8 соответствуют приведенным в таблице) в виде двойных пиков и аппроксимационные кривые (кружочки).

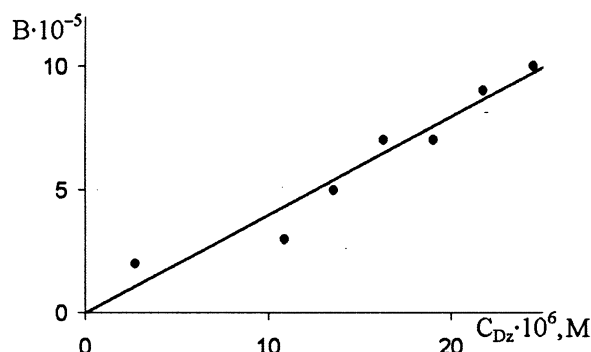


Рис. 3. Зависимость величины параметра  $B$  от концентрации дитизона.

предложенной модели электрохимического процесса, но и правильность модели адсорбции дитизона, зависящей от потенциала РПЭ.

На рис. 3 представлена зависимость величины параметра  $B$  от концентрации дитизона. Пропорциональность этой зависимости также является экспериментальным подтверждением теоретической модели. Коэффициент пропорциональности зависимости  $B$  от  $C_{Dz}$  — параметр  $b_0 = 4 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}$ .

Аппроксимационная формула позволяет идентифицировать как кинетические параметры двух параллельных электрохимических процессов, так и параметры кинетики ад-

сорбции. Предложенная модель открывает перспективы для изучения свойств двойного слоя.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано механізм виникнення анодного аналітичного сигналу у вигляді подвійного піка в інверсійній вольтамперометрії системи свинець—дिति́зон на ртутно-плівковому електроді. Шляхом моделювання кінетики електродного процесу, ускладненого адсорбцією ліганда, отримано апроксимаційну формулу, що дозволяє чисельно ідентифікувати аналітичний сигнал, а також оцінити кінетичні параметри електродного процесу та адсорбції. Одержана формула підтверджена експериментально.

**SUMMARY.** The mechanism of origination of an anodic analytical signal in the form of double peak in inversion voltammetry systems lead—dithizon on a mercury film electrode is offered. By modeling of kinetics of the electrode process complicated by adsorption, the approximating formula allowing numerically to identify an analytical signal is gained. The formula allows to estimate nu-

merically kinetic parameters of electrode process and adsorption. The received formula is confirmed experimentally.

1. *Бонд А.* Полярографические методы в аналитической химии / Пер. с англ. -М.: Химия, 1983.
2. *Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия / Пер. с чешск. -М.: Мир, 1980.
3. *Смирнова И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 1996.
4. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
5. *Левин А.И.* Теоретические основы электрохимии. -М.: Металлургия, 1972.
6. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.
7. *Шелепенко В.В.* // Укр. хим. журн. -2010. № 11. -С. 17—22.
8. *Органическая электрохимия:* В 2-х кн.: Кн. 1: Пер. с англ. / Под. ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988.
9. *Ларин С.Л.* Дисс. ... канд. хим. наук. -Томск: Томский политехнический университет, 2005.

Донбасский государственный технический университет

Поступила 30.03.2011