Метрологические характеристики метода инверсионной вольтамперометрии существенным образом зависят от кинетических особенностей процессов разряда-ионизации. Метод инверсионной вольтамперометрии может быть применен для изучения кинетики электрохимических реакций, однако он в основном используется как эффективный метод определения малых количеств неорганических и органических веществ. Известен ряд моделей, описывающих обратимое электрохимическое растворение металла с поверхности твердого электрода, однако сравнительный анализ этих моделей не проводился. Решением уравнений, описывающих каждую из приведенных моделей, является функция, определяющая форму вольтамперной кривой.

Модель Никольсона - Шейна базируется на уравнении Шевчика - Рендлса для осциллографической полярографии. Это уравнение было решено и дополнено рядом авторов, таких как Мацуда и Аябе, Рейнмут, Гохштейн. В модели Никольсона - Шейна образование новой фазы на поверхности электрода не является обязательным условием.,

Модель Делахея - Берзинса предполагает образование объемного осадка металла на поверхности электрода. При этом активность осадка с момента начала электрокристаллизации предполагается равной 1.

Модель Маргарет Никольсон описывает вольтамперную кривую растворения незаполненного монослоя металла. В этих условиях активность осадка на электроде является функцией времени.

Модель Брайниной предполагает существование микро- и макрофазы металла на поверхности электрода. Для малых количеств металла на электроде - микрофазы - активность зависит от его количества. Для макрофазы активность не зависит от количества металла на электроде и равна активности объемного осадка. Микро- и макрофазы и определяют наличие двух энергетических состояний металла на электроде.

Таким образом, модель Никольсона - Шейна не учитывает образование новой фазы, модели Делахея - Берзинса и Маргарет Никольсон описывают два предельных случая существования осадка металла на электроде, а модель Брайниной является обобщением двух предыдущих подходов. Для проверки этих теоретических соотношений в качестве модельного примера нами было использовано серебро, поскольку, согласно литературным данным, процесс разряда-ионизации серебра с поверхности графитовых электродов является близким к обратимому.

Для теоретических моделей обратимого электрорастворения металла нами рассчитаны значения функций, описывающих форму вольтамперных кривых, и построены их графики с параметрами, максимально близкими к проведенному эксперименту.

Экспериментальную кривую электрохимического растворения серебра получили на вольтамперометрическом анализаторе АВА-1. Использовали H-образную 3х-электродную ячейку с пористой перегородкой между рабочим электродом и электродом сравнения. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платину. Потенциал платинового электрода сравнения относительно хлоридсеребряного электрода составлял -0.56 В. В качестве рабочего электрода использовали углеситалловый дисковый электрод. На рисунке показан рабочий цикл анализатора АВА-1, который использовался при получении экспериментальной вольтамперной кривой электрохимического растворения серебра. Потенциал регенерации +0.3 В, время регенерации 30 секунд, потенциал электролиза (электролиз при вращающемся электроде) -0.9 В, время электролиза 60 секунд, потенциал успокоения -0.8 В, скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Мы сравнивали расчетные и экспериментально полученные вольтамперные кривые по следующим параметрам: по потенциалам и высотам пиков, левой, правой полуширине и их отношению, и уравнениям касательных, проведенных в точках, определяющих полуширину. На рисунках представлены вольтамперные кривые соответствующих моделей.

1. не нормированные
2. нормированные нами по потенциалу
3. нормированные нами по потенциалу и по высоте.

Из приведенных данных видно, что по потенциалам наиболее близки к эксперименту модели Никольсона - Шейна, Маргарет Никольсон и Брайниной, а по высотам модели Делахея - Берзинса и Брайниной. Исходя из полуширин пиков и уравнений касательных в точках, определяющих полуширину, форму экспериментальной кривой лучше описывают модели Делахея - Берзинса, Маргарет Никольсон и Брайниной.

Таким образом, сравнительный анализ показал, что процесс разряда-ионизации серебра является обратимым. Из рассмотренных теоретических зависимостей следует, что экспериментальные данные нельзя однозначно описать ни моделью монослойного покрытия, ни моделью объемного осадка. Можно предположить, что на поверхности электрода одновременно присутствуют две фазы: адсорбированный монослой и объемные зародыши металла. Отсюда следует, что универсальная модель до сих пор не разработана и что эксперимент должен описываться моделью, допускающей одновременное существование металла на электроде в двух различных фазовых состояниях.