

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Н. В. Серебrenникова
Н.В. Иванова

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Учебное пособие

(2-е издание, переработанное и дополненное)

Кемерово 2007

УДК 543.25

ББК

С – 32

Печатается по решению редакционно-издательского и научно-методического советов ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент **Н. М. Ким**;

кандидат химических наук, доцент **М. П. Кирсанов**

Серебренникова, Н. В.

С-32 Вольтамперометрия: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб и доп. / Н. В. Серебренникова, Н. В. Иванова; ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет» – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2007.– 81 с.

ISBN

Учебное пособие разработано по курсу «Электрохимические методы анализа» для специальности 020101 и направления 020100 – Химия. В пособии рассмотрены такие методы вольтамперометрии как классическая, осциллографическая полярография, инверсионная вольтамперометрия. Последний метод описывается более подробно, поскольку широко применяется в практике химического анализа, вместе с тем в программе общего курса метод не рассматривается.

ISBN

ББК

© Н. В. Серебренникова, Н. В. Иванова, 2007

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2007

Содержание

1. Вольтамперометрия	5
1.1. Основные положения полярографического анализа. Поляризационные кривые. Уравнение Ильковича.....	8
1.2. Уравнение катодной полярографической волны.....	13
1.3. Уравнение анодной волны	15
1.4. Уравнение анодно-катодной волны	17
1.5. Качественный полярографический анализ.....	18
1.6. Количественный полярографический анализ	19
1.7. Причины искажения полярограмм. Токи недиффузионного характера.	22
1.3. Аппаратура полярографического метода.....	28
2. Осциллографическая полярография.....	31
2.1. Вольтамперная осциллографическая полярография при заданном напряжении	34
2.2. Виды и формы импульсов напряжения, применяемых в осциллополярографии.....	39
3. Инверсионная вольтамперометрия	41
3.1. Основы инверсионных электрохимических методов	45
3.2. Электрохимический процесс.....	51
3.4. Оценка эффективности электролиза в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН)	59
3.4. Процесс растворения и методы его исследования	64
3.5. Вольтамперометрия со стационарными ртутными и твердыми электродами при линейном изменении потенциала	65
3.6. Растворение металлов из стационарных ртутных капельных и пленочных электродов.....	69
3.7. Растворение осадка с поверхности электрода	72
3.8. Аппаратура метода инверсионной вольтамперометрии	74
Литература.....	81

Список используемых сокращений и обозначений

S – площадь электрода;

I – ток;

I_d – предельный диффузионный ток;

$I_{пред.}$ – предельный ток;

$I_{кат.}$ – катодный ток;

$I_{анод.}$ – анодный ток;

t – время;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

F – постоянная Фарадея;

n – число электронов

z – заряд иона;

c – молярная концентрация;

α – коэффициент переноса катодного процесса;

E – потенциал;

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны;

v – скорость развертки потенциала;

ν – кинематическая вязкость;

η – динамическая вязкость;

ρ – плотность;

σ – поверхностное натяжение;

δ – толщина диффузионного слоя;

РКЭ – ртутный капающий электрод;

РПЭ – ртутно-пленочный электрод;

АПН – амальгамная полярография с накоплением;

ВАМ ЛП – вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала;

ЭКК – электрокапиллярная кривая;

Введение

Среди физико-химических методов анализа большое место занимают электрохимические методы вследствие их многообразия, высокой чувствительности, точности результатов, быстроте проведения анализа и возможности автоматизации.

Электрохимические методы анализа - это методы качественного и количественного анализа веществ, находящихся в газообразном, жидком (в растворах и расплавах) или твердом состояниях, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границе соприкасающихся фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации.

Вольтамперометрия. Термин "вольтамперометрия" появился в электрохимических измерениях в 40-х г. XX века. Вольтамперометрия объединяет методы исследования зависимости тока от напряжения поляризации, накладываемого на исследуемую ячейку, когда рабочий электрод имеет потенциал, значительно отличающийся от его равновесного значения.

Вольтамперометрия по разнообразию методов является самой большой областью электрохимических методов анализа, и в настоящее время ее методы широко используются в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах и расплавах и в различных физико-химических, электрохимических исследованиях.

1. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей межфазной границы поляризующийся электрод – раствор электролита, в которых могут содержаться определяемые вещества, имеющие, как правило, электроактивные свойства.

Электролит с погруженными в него электродами находится в вольтамперометрической ячейке, которая в простейшем случае содержит индикаторный электрод и во много раз превосходящий его по площади вспомогательный электрод. При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом, и поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротив-

ления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит. В этих условиях напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов или, иначе говоря, потенциалу индикаторного электрода, измеренного относительно постоянного потенциала второго электрода.

Таким образом, регистрируемое напряжение между электродами и ток во внешней цепи отражают электродные процессы на поверхности индикаторного электрода. При этом из-за малого падения напряжения транспорт электроактивного вещества в растворе происходит в основном за счет диффузии.

Присутствие электроактивных частиц отражается на регистрируемой вольтамперной кривой в зависимости от способа ее получения в виде характерных ступеней (волн) или пиков. При этом их положение на оси потенциалов (потенциал полуволны $E_{1/2}$) является показателем, позволяющим идентифицировать определяемые вещества, а высота I_l несет информацию об их концентрации в растворе.

В вольтамперметрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданный потенциал индикаторного электрода, изменяющийся во времени по некоторому закону $E(t)$, либо заданный ток $I(t)$. В первом случае аналитическим сигналом является ток, во втором – электродный потенциал. В соответствии с этим аппаратные методы вольтамперметрии могут быть либо с контролируемым потенциалом – *потенциостатические методы*, либо с контролируемым током – *гальваностатические методы*.

Основные аппаратные вольтамперметрические методы в зависимости от условий получения аналитического сигнала можно разделить на несколько основных групп.

Первая группа методов характеризуется тем, что в процессе получения вольтамперной зависимости происходит периодическое возобновление начальных условий электролиза у индикаторного электрода – либо за счет обновления электрода, либо за счет скачкообразного изменения потенциала электрода до начального значения. В таких условиях процесс получения вольтамперограммы дискретен (даже при непрерывной регистрации тока), так как за период между двумя моментами возобновления начальных условий снимается одна точка кривой. К этой группе методов относится *классиче-*

ская постояннотоковая полярография, использующая РКЭ и СРКЭ, потенциал которых изменяется по линейному, либо ступенчатому закону. К этой же группе методов следует отнести и *нормальную импульсную полярографию*, в которой изменение потенциала РКЭ и СРКЭ от начального значения имеет вид прямоугольных импульсов с линейно растущей амплитудой.

Вторую группу методов составляют *хроновольтамперометрические методы*, характеризующиеся быстрым изменением воздействующего сигнала по линейному или линейно-ступенчатому закону со скоростями от долей вольт до сотни и более вольт в секунду. при этом фиксируется динамическая вольтамперная кривая, а фарадеевский сигнал для неосложненного электрохимического процесса имеет пикообразный вид. Изменение потенциала может быть реверсивным (катодно-анодным) с однократной или многократной разверткой потенциала (*циклическая вольтамперометрия*). Для визуальной регистрации вольтамперометрического сигнала при быстрой развертке потенциала обычно используют электронно-лучевую (осциллографическую трубку), поэтому хроновольтамперометрические методы иногда называют *осциллографической полярографией*.

Третью группу методов называют переменноточковыми методами первого порядка. В этих методах воздействующий сигнал представляет собой контролируемый переменный потенциал ΔE малой амплитуды и заданной частоты, наложенный на медленно изменяющуюся постоянную составляющую E_n . При этом измеряется зависимость амплитуды переменного тока той же частоты от E_n . Аналитический сигнал в данном случае имеет вид симметричного пика. К этой группе методов следует отнести также *дифференциальную импульсную полярографию*, в которой на напряжение развертки в конце жизни каждой капли накладывается прямоугольный импульс небольшой амплитуды.

Четвертую группу методов составляют нелинейные переменноточковые методы второго порядка, в которых контролируемый потенциал $E(t)$ состоит из одной или нескольких гармонических составляющих, наложенных на медленно изменяющуюся постоянную составляющую. Регистрируемым сигналом является амплитуда переменной составляющей, появляющейся в результате нелинейно-

го преобразования воздействующего сигнала.

К разновидностям вольтамперометрии также относят такие, сравнительно редко используемые в аналитической практике методы как *хроноамперометрия* (регистрируется зависимость тока от времени при единичном скачке потенциала), *хронопотенциометрия* (зависимость потенциал – время при скачке тока) и *амперометрия* (изменение тока при постоянном потенциале).

Исторически впервые вольтамперометрический метод анализа с использованием ртутного капающего электрода был предложен в 1922 году Ярославом Гейровским и назван *полярографией*. В его память название полярография сохранено за вольтамперометрическими методами, использующими РКЭ.

1.1. Основные положения полярографического анализа. Поляризационные кривые. Уравнение Ильковича.

Для получения поляризационных кривых $I - E$ со ртутным капельным катодом используют схему 1. На ячейку типа 1, содержащую ртутный анод большой поверхности и непрерывно капающий ртутный катод, подается от аккумулятора А через реостат К плавно повышающееся напряжение. Кривые $I - E$, то есть силы тока, проходящего через ячейку в зависимости от поданного напряжения, называются поляризационными вольтамперными кривыми, или полярограммами. Следует отметить, что указанный тип ячейки с данными электродами не единственный, но наиболее простой и распространенный (рис. 1) .

При катодной поляризации применяют катод с небольшой поверхностью, в данном случае – это ртутная капля и анод с большой поверхностью. Плотность тока, поэтому, велика на катоде и мала на аноде. Поляризуемый электрод, сделанный меньше по размерам, называют микроэлектродом. Налагаемое напряжение идет на поляризацию катода и на прохождение тока через раствор. Анод при этом практически не поляризуется.

Увеличивая непрерывно напряжение, увеличиваем непрерывно потенциал катода. Если имеет место анодная поляризация, то меньшим по размерам будет анод, и он поляризуется, а катодом будет электрод больший по размерам.

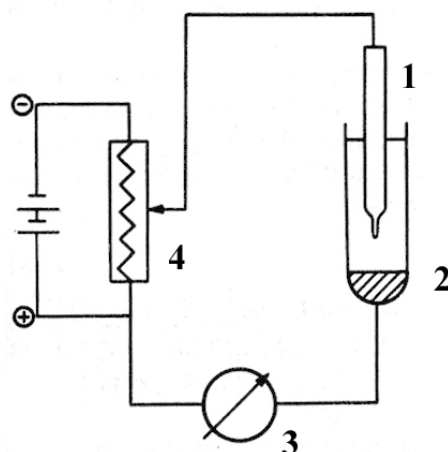


Рис.1. Принципиальная схема классического полярографа постоянного тока. 1 – РКЭ; 2 – ртутный анод; 3 – гальванометр; 4 – реостат.

Если при катодной поляризации в растворе нет ионов, способных восстанавливаться, то ток через раствор почти не проходит, кривая $I - E$ имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. В действительности при данном значении потенциала ток, протекающий через электролизер, будет пульсирующим. Каждый импульс тока соответствует падению одной капли ртути. Зависимость тока от времени имеет вид пилообразной кривой с рядом острых максимумов. Искомой величиной является среднее значение тока, изображаемое горизонтальной прямой, проведенной так, чтобы площади заштрихованных областей выше и ниже её были равны.

Показания гальванометра вследствие его механической инерции и электромагнитного демпфирования не соответствуют теоретической кривой тока, а фактически характеризуются волнистой сплошной линией. При небольшой величине колебаний гальванометра усреднение его показаний не представляет затруднений. Колебания эти практически можно свести до минимума, если параллельно гальванометру присоединить конденсатор, который закорачивает переменную составляющую тока. Поэтому вид зависимости $I - E$ изображается волнообразной линией, называемой полярографической волной (рис. 2,3).

Если в растворе есть ионы, способные восстанавливаться, то при достижении определенного потенциала E , называемого потенциалом восстановления, ионы начинают разряжаться, через раствор

проходит ток. При этом раствор возле ртутного катода быстро обедняется ионами, наступает концентрационная поляризация.

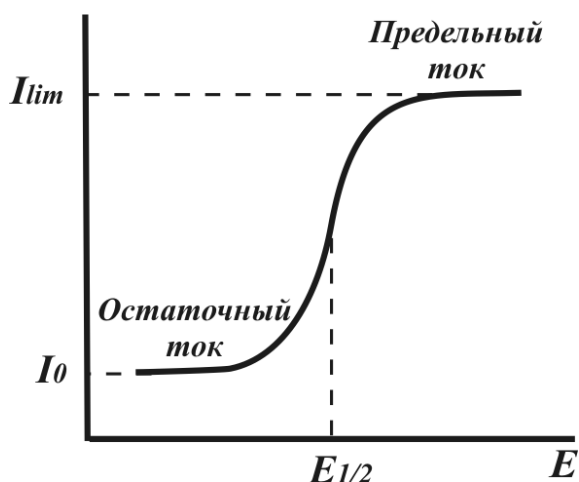


Рис.2. Полярографическая волна.

Концентрация ионов у поверхности катода непрерывно уменьшается, пока не станет практически равной нулю. Концентрация ионов в глубине раствора остается постоянной. Новые количества ионов доставляются к поверхности электрода путем диффузии. Скорость диффузии пропорциональна разности концентрации в глубине раствора и в приэлектродном пространстве. Слой раствора, где имеет место градиент концентрации, называется диффузным слоем.

$$v = k(C_s - C_0),$$

$$\text{при } C_0 = 0 \quad v = kC_s,$$

т.е. скорость диффузии при этом пропорциональна C_s , исходной концентрации данного иона в электролите, в этом случае все ионы, поступающие к электроду за счет диффузии, успевают разрядиться. v — скорость подачи ионов можно оценить как величину, равную количеству моль-экв. вещества (n), диффундирующих к электроду в единицу времени в расчете на единицу поверхности электрода (S) в см^2 . В результате этого через раствор будет проходить предельный диффузионный ток, который не растет при возрастании потенциала. На полярограмме появляется волна. При наложении потенциала на электрод могут иметь место различные виды токов конденсаторный или емкостной, ток максимума, миграционный, кинетический, диффузионный. В полярографии наибольшее значение имеет диффузионный ток.

В целом процесс восстановления иона на электроде складывается из нескольких стадий: 1) диффузия восстанавливаемого иона к электроду; 2) восстановление иона в приэлектродном слое или на поверхности электрода; 3) диффузия восстановившегося иона вглубь электрода.

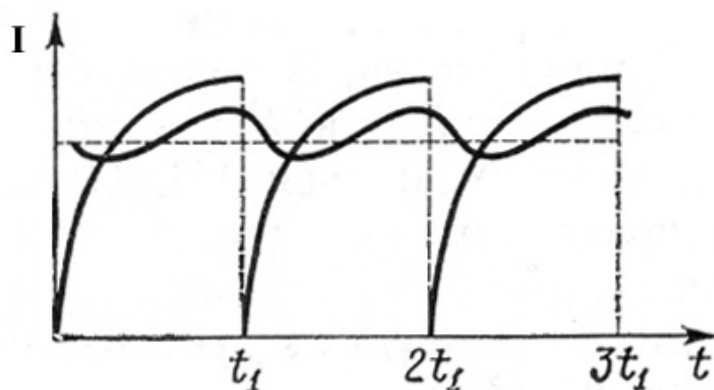


Рис.3. Изменение величины предельного диффузионного тока во времени в зависимости от изменения величины поверхности капли ртути (1) и зависимость величины среднего тока от инерционности гальванометра (2) и (3).

Пусть имеется плоский электрод с площадью s , рассмотрим процесс диффузии к нему на расстоянии x . По закону Фика число ионов N , диффундирующих на расстоянии x , за время t , равно:

$$dN = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} dt \quad (1.1),$$

где D - коэффициент диффузии, c - концентрация иона.

Сила тока в этом случае равна:

$$I = n \cdot F \frac{dN}{dt} = n \cdot F \cdot D \cdot S \frac{dc}{dx} \quad (1.2)$$

где $\frac{dc}{dx}$ - изменение концентрации с изменением расстояния до поверхности индикаторного электрода, и это изменение связано с изменением концентрации со временем (2-й закон Фика).

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = \frac{dc}{dt} \quad (1.3)$$

Если уравнение (1.3) решить при следующих начальных условиях,

$$c_{xt} = c^0 \text{ при } t = 0;$$

и граничных условиях:

$$c_{xt} = 0 \text{ при } t > 0;$$

т. е. в начальный момент концентрация у поверхности электрода равна исходной, в конечный момент концентрация исследуемого вещества равна нулю. Получаем уравнение предельного диффузионного тока для стационарного плоского электрода:

$$I_d = nFSD^{1/2} \frac{c}{\sqrt{\pi t}}. \quad (1.4)$$

Для ртутной капли условия диффузии сложнее. Имеет место диффузия ионов и движение поверхностного слоя ртути в результате роста капли

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{dc}{dx}. \quad (1.5)$$

Если поверхность капли связать с массой и временем образования капли $S = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$, то, решая уравнение при тех же граничных условиях, получаем уравнение диффузионного тока для ртутного капающего электрода, называемое **уравнением Ильковича**:

$$I_{пред} = 0,732 n F c D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \quad (1.6)$$

Так как регистрируется не предельное значение тока, а среднее за период жизни капли, величина, равная $6/7 I_{пред}$, подставляя максимальное значение F , получаем:

$$I_{пред} = I_d = 605 n c D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6},$$

где m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 сек, мг;

I_d – сила диффузионного тока, мкА,

n – валентность восстанавливающегося иона или число электронов, передаваемых в 1 акте катодного восстановления,

c – концентрация деполаризатора в растворе, ммоль/л,

D – коэффициент диффузии, см²/с;

t – время образования капли, сек;

Коэффициент диффузии – величина, зависящая от природы восстановившегося иона, от присутствия посторонних электролитов, от рН среды. От природы восстанавливаемого иона зависит и величина n , а величины m и t зависят от свойств применяемого электрода. В некоторых случаях в уравнение входит член, характеризующий условия снятия полярограммы.

В общем случае, то есть для любого типа электрода, для лю-

бых условий, уравнение Ильковича (уравнение диффузионного тока) можно представить выражением:

$$I_d = k_1 k_2 k_3 c,$$

где k_1 , k_2 , k_3 — константы, характеризующие, соответственно, свойства полярографируемого иона, свойства электрода и условия снятия полярограммы.

Величина t для данного капилляра остается постоянной, если гидростатическое давление ртути неизменно. Время между падением капель зависит и от давления ртути и от величины приложенного потенциала.

Большое значение на величину диффузионного тока оказывает температура, т.к. все члены, за исключением n , в определенной степени зависят от t . Основное значение для величины D имеет температура, известно, что ток диффузии I_d возрастает на 1 – 2 % при изменении температуры на 1°C вблизи комнатной температуры. Поэтому температура должна поддерживаться с точностью до нескольких долей градусов.

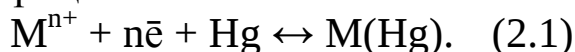
Уравнение Ильковича не дает истинного значения тока диффузии, если уменьшается период падения капель до величины меньшей 3 – 4 сек. В этом случае диффузионный ток становится выше, чем по уравнению Ильковича, воспроизводимость результатов ухудшается. Это явление связано с перемешиванием электролита быстро падающими каплями и нарушением диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии, а следовательно, и ток зависят от вязкости среды. Сила тока обратно пропорциональна квадратному корню из относительной вязкости среды. Это соотношение справедливо в отсутствие коллоидальных веществ в растворе, но нарушается при увеличении вязкости за счет добавления гидрофильных коллоидов (например, желатины). Величина предельного тока зависит и от концентрации фонового электролита.

1.2. Уравнение катодной полярографической волны.

Уравнение зависимости I от E можно вывести из уравнения Нернста при условии, что реакции на индикаторном электроде взаимно обратимы. Причем, поскольку растворы, изучаемые в полярографии, всегда сильно разбавлены, можно считать, что активность

и концентрация иона не отличаются значительно друг от друга. Такое же допущение справедливо и для активности и концентрации металла в амальгаме. Пусть на электроде протекает обратимый электрохимический процесс:



Где $M(Hg)$ означает некоторый металл, растворенный в ртути.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{c_{восст}}{c_{окисл}} = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{c_a^0}{c_s^0},$$

c_a^0 - концентрация элемента в амальгаме, c_s^0 - концентрация элемента в приэлектродном слое, 0 - символ, относящийся к реакциям, происходящим на границе раздела между ртутью и жидкостью.

Для любого момента, то есть для любой точки полярографической кривой (волны), можно связать концентрации с силой проходящего тока уравнением:

$$I = k_s (c_s - c_s^0), \quad (2.3)$$

c_s - концентрация в глубине раствора.

$$I = k_a c_a^0, \quad (2.3'),$$

где k_s и $k_a = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$, но для k_s - D коэффициент диффузии иона в растворе, а для k_a - коэффициент диффузии металла в амальгаме. Для предельного тока, когда все диффундирующие ионы восстанавливаются, имеем

$$I_d = k_s c_s, \quad (2.4)$$

или, подставив 2.4 в 2.3

$$I = I_d - k_s c_s^0 \quad (2.5') \quad \text{и} \quad c_s^0 = \frac{I_d - I}{k_s} \quad (2.5).$$

Подставим уравнения (2.5) и (2.3') в уравнение Нернста (2.2), получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{2,3nF} \lg \frac{I/k_a}{\frac{I_d - I}{k_s}} = E^0 - \frac{RT}{2,3nF} \left[\lg \frac{k_s}{k_a} - \lg \frac{I}{I_d - I} \right]. \quad (2.6)$$

Для середины волны, когда $I = 0,5I_d$, и $\lg \frac{I}{I_d - I} = 0$

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{2,3nF} \lg \frac{k_s}{k_a} = E^0 - \frac{RT}{2,3nF} \lg \frac{D}{D'}. \quad (2.7)$$

Тогда, учитывая выражение (2.7) преобразуем

$$E_{PKЭ} = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3nF} \lg \frac{I}{I_d - I}, \quad (2.8)$$

здесь: $E_{PKЭ}$ - потенциал в любой точке волны,

I – сила тока в этой точке волны,

$E_{1/2}$, – потенциал полуволны.

Уравнение (2.8) называют *уравнением полярографической волны Гейровского-Ильковича*.

1.3. Уравнение анодной волны

Если на электроде происходит анодное окисление, то в растворе присутствует лишь восстановленная форма деполяризатора. Возможны два случая: восстановленная форма находится в объеме ртутной капли, например, вместо чистой ртути из капилляра вытекает амальгама, полученная при растворении металла в ртути или путем электролиза. Эта восстановленная форма, то есть металл, окисляясь на поверхности ртутного капельного электрода, образует катионы, диффундирующие в раствор; возможно, восстановленная форма находится в растворе. Она диффундирует к поверхности электрода, где окисляется. Окисленная форма потом диффундирует в объем раствора.

В обоих случаях направление диффузии окисленной и восстановленной форм деполяризатора противоположно тем, которые имеют место при катодном восстановлении. При анодном окислении восстановленная форма диффундирует к поверхности электрода, где отдает электроны. Ток по направлению противоположен катодному и называется анодным, регистрируется он под нулевой линией гальванометра.

Для диффузии восстановленной формы справедливо выражение:

$$-\bar{I} = k'(c_{\text{восст}} - c_{\text{восст}}^0), \quad (3.1)$$

где $c_{\text{восст}}$ – концентрация в глубине раствора,

$c_{\text{восст}}^0$ – концентрация на поверхности электрода.

$\bar{I}$ – среднее значение тока.

Частицы деполяризатора, окисленные на поверхности электрода, диффундируют назад в раствор, так как по условию исходная равновесная концентрация окисленной формы равна нулю, $c_{\text{ок}} = 0$, то

$$-I = kc_{\text{ок}}^0, \quad (3.2) \quad \text{где} \quad k = 0,627nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}.$$

По уравнению Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{восст.форма}]}{[\text{окисл.форма}]}, \quad (3.3)$$

Учитывая (3.1) и (3.2)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \cdot \frac{k}{k'} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \sqrt{\frac{D}{D'}}.$$

Для анодного тока $I_a = \frac{I_d}{2}$ потенциал равен потенциалу полу-
волны:

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}} \approx E^0.$$

На рис.4 изображены катодная и анодная полярограммы.

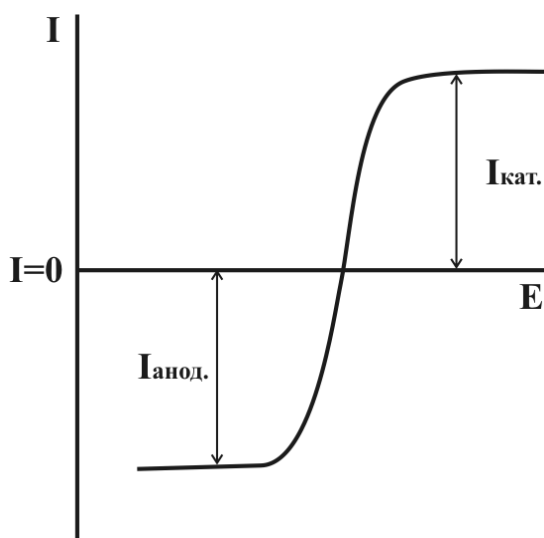


Рис.4. Анодно-катодная волна. Раствор 10^{-3} М Fe^{3+} и 10^{-3} М Fe^{2+} в 0,2 М оксалате натрия.

1.4. Уравнение анодно-катодной волны

Рассмотрим окислительно-восстановительную систему, в которой обе формы присутствуют в растворе до начала электролиза. В этом случае должно наблюдаться два предельных диффузионных тока. При полном израсходовании окислительной формы у поверхности электрода, то есть при достаточно отрицательных потенциалах, достигается предельный катодный ток, при полном отсутствии у электрода восстановленной формы — предельный анодный ток при достаточно положительных потенциалах. Здесь возможны два случая. Окисленная форма находится в растворе, а восстановленная - в объеме ртутной капли в виде амальгамы, или как окисленная, так и восстановленная формы находятся в растворе. Ток в обоих случаях определяется соотношением

$$I = k(c_{ок} - c_{ок}^0), \quad (4.1)$$

$$I = k'(c_{восст} - c_{восст}^0). \quad (4.2)$$

В условиях достижения предельных токов концентрация соответствующей формы деполяризатора равна нулю, то есть [окисл.] = 0, [восст.] = 0.

Тогда

$$\begin{aligned} I_{d\text{кат}} &= kc_{ок}, \quad I_{d\text{анод}} = -k'c_{восст}, \\ E &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_{d\text{анод}}}{I_{d\text{кат}} - I} \sqrt{\frac{D}{D'}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Из общего уравнения (4.3) можно получить уравнения для случая катодного восстановления или анодного окисления. Если в системе перед электролизом есть только окисленная форма деполяризатора, то $I_{d\text{анод}} = 0$, уравнение (4.3) переходит в уравнение катодной волны

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_{d\text{кат}} - I} \sqrt{\frac{D}{D'}}.$$

При наличии в системе только восстановленной формы деполяризатора $I_{d\text{кат}} = 0$ тогда имеем уравнение волны анодного окисления. Величина катодного или анодного окисления на графике оп-

ределяется длиной перпендикуляра, опущенного на ось абсцисс – нулевая линия гальванометра, $\bar{I}_{d\text{ кат}} = 0$. Для потенциала E , соответствующего току равному нулю

$$E_{I=0} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{восст.форма}]}{[\text{окисл.форма}]},$$

при $E = 0$ концентрации компонентов редокс-системы у поверхности электрода такие же, как в объеме раствора. Положение точки пересечения волны с нулевой линией гальванометра зависит от концентрации обеих форм окислительно-восстановительной системы. Для точки полуволны анодно-катодной полярограммы

$$I = \frac{I_{d\text{ кат}} - I_{d\text{ анод}}}{2},$$

Тогда

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}} \approx E^0.$$

Потенциал $E_{1/2}$ не зависит от концентрации ее компонентов и приблизительно равен нормальному потенциалу системы. Это справедливо, поскольку для большинства деполяризаторов, когда окисленная и восстановленная формы находятся в растворе, коэффициенты диффузии почти не отличаются. Даже если они отличаются на 10 %, то $\sqrt{1,1} = 1,05$, тогда разница между потенциалом полуволны и нормальным потенциалом для $n = 2$ составляет $\Delta E = 0,6$ мВ, то есть величина незначительная.

Имея полярографические кривые редокс-системы, можно определить концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе, количество электронов, участвующих в электродном процессе.

1.5. Качественный полярографический анализ

Природа восстанавливающегося или окисляющегося компонента характеризуется его потенциалом полуволны. Для обратимых процессов эта величина постоянная.

$E_{1/2}$ – это потенциал полярографической волны, не зависящий от концентрации компонента.

Точно определение потенциала полуволны проводят обычно не по вольтамперной кривой, а расчетным путем. Для этого на участке образования полярографической волны определяют при разных потенциалах силу диффузионного тока I , вычисляют $\frac{I}{I_d - I}$ и его логарифм. При $E = E_{1/2}$, когда $I = I_d/2$, $\frac{I}{I_d - I} = 1$, а $\lg \frac{I}{I_d - I} = 0$.

Строя график $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$, получим величину $E_{1/2}$, как пересечение прямой с осью потенциалов, наклон прямой определяется валентностью (зарядом) восстанавливающегося иона, если волна катодная. Величина, обратная тангенсу угла наклона, равна при 18°C:

для однозарядных ионов 0,059,

для двухзарядных ионов 0,029.

При других температурах необходимо вводить поправку.

Значения $E_{1/2}$ сильно зависят от pH среды, причем следует учитывать, относительно какого электрода сравнения определялась величина $E_{1/2}$.

Зависимость $E_{1/2}$ от pH среды используют для отдельного определения элементов, так как, меняя величину pH , можно подобрать такую, при которой величины $E_{1/2}$ будут достаточно отличаться друг от друга.

1.6. Количественный полярографический анализ

В основе количественных полярографических определений лежит уравнение Ильковича:

$$I_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}.$$

Определив величину I_d , характеристику капилляра $m^{2/3}t^{1/6}$, подставив значение коэффициента диффузии D , взятое из таблиц, рассчитывают концентрацию c :

$$c = \frac{I_d}{605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}}. \quad (6.1)$$

Величины коэффициентов диффузии определены для неболь-

шого круга ионов, Если высота столба ртути h меняется, то будет изменяться масса вытекающей ртути m , время жизни капли τ . При этом будет меняться зависимость I_d от c .

$$I_d = k\sqrt{h},$$

где h -высота столба ртути над капилляром.

Если же температура постоянна, m и τ для данного капилляра не меняются, то для определенного сорта ионов уравнение Ильковича имеет вид:

$$I_d = kc, \quad (6.3)$$

где $k = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}$.

Уравнение (6.3) лежит в основе наиболее распространенного метода полярографического анализа – метода калибровочного графика. Определяют величины предельных токов в зависимости от концентрации, а затем неизвестную концентрацию находят по измеренной величине предельного тока I_d . I_d измеряют в микроамперах или в миллиметрах (единица измерения высоты волны). При нормальных условиях основная зависимость $I_d - c$ прямая, проходящая через начало координат. Иногда от прямопропорциональной зависимости наблюдаются отклонения в сторону уменьшения I_d . Это наблюдается для больших концентраций определяемых веществ. Причина заключается в том, что при высоких концентрациях восстанавливающегося вещества величина диффузионного тока зависит не только от скорости диффузии, но и от скорости восстановления вещества на катоде.

Иногда прямая пересекает ось ординат, это явление возможно, когда на волну определяемого иона накладывается волна какого-то вещества, восстанавливающегося при более положительном потенциале. Чаще всего это волна восстановления кислорода, растворенного в полярографируемом растворе. Удалив кислород, сдвиг уничтожают. Кислород удаляют, пропуская невосстанавливающийся газ, например, азот. Так как растворенный кислород может окислять ртуть, перед полярографированием желательно некоторое время продувать азот. В щелочных растворах для удаления кислорода используют сульфит калия, который восстанавливает кислород.

Возможны калибровочные прямые, пересекающие ось кон-

центрации. Эти прямые получаются при наличии нарушений прямой пропорциональности в области малых концентраций.

При обнаружении отклонений от прямой пропорциональности следует, выяснив причины, их вызывающие, устранить. Если причины постоянны, то такими графиками в целом на практике можно воспользоваться.

Метод стандартов. Параллельно на одном и том же электроде с одинаковым капилляром снимают полярограммы исследуемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого иона.

$$I_x = kc_x, \quad I_{cm} = kc_{cm},$$

$$c_x = c_{cm} \frac{I}{I_{cm}}. \quad (6.4)$$

I_x – предельный диффузионный ток для анализируемого раствора.

Если прямая пропорциональность между предельным током и концентрацией отсутствует, то снимают полярограммы двух стандартных растворов с концентрацией большей и меньшей, чем концентрация неизвестного раствора. Ошибка определения тем меньше, чем ближе c_{cm} к c_x .

$$c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1}(c_2 - c_1). \quad (6.5)$$

Метод добавок. Определяют предельный ток восстановления или окисления иона. Затем добавляют какой-то объем стандартного раствора, содержащего данный ион. Если для исследуемого иона предельный ток – I_{dx} , c_x – концентрация, V_{cm} – объем стандартного раствора с концентрацией c_{cm} , сила диффузионного тока после добавления стандартного раствора, I_1 , то при соблюдении прямой пропорциональности справедливо

$$c_x = \frac{c_{cm}}{\frac{I_1(V_{cm} + V_x)}{I_x V_{cm}} - \frac{V_x}{V_{cm}}}, \quad (6.6)$$

пусть $V_x = S$, $V_{cm} = 1$, тогда

$$c_x = \frac{c_{cm}}{\frac{I_1}{I_x}(1+S) - S}.$$

Расчетный метод по формуле $I = kc$ универсален, но ограничен из-за отсутствия точных сведений о коэффициенте диффузии для ряда ионов. Метод стандартов удобен при одиночных определениях, применим в отсутствие прямолинейной зависимости $I - c$, однако недостатком является необходимость снятия двух или трех полярограмм в строго одинаковых условиях.

По методу добавок расчеты при определении концентрации сложны, требуется соблюдение прямолинейной зависимости $I - c$, но результаты определений не зависят от условий работы капилляра.

Метод калибровочного графика удобен при массовых определениях, не требует соблюдения прямой зависимости $I - c$ может быть применен в широком интервале концентраций. Недостатком является строгая стандартизация работы электрода, необходимость построения новой калибровочной прямой при изменении условий определения.

1.7. Причины искажения полярограмм. Токи недиффузионного характера.

Количественный и качественный анализ затруднен, если имеет место искажение полярограмм. В некоторых случаях полярограмма имеет такой вид, при котором вместо горизонтальных участков имеются наклонные. Определение высоты волны по такой полярограмме затруднительно. Перегиб на полярограмме нечеткий. Подобные искажения полярограммы наблюдаются при протекании через ячейку конденсаторного тока. Природа конденсаторного тока следующая. Прилагаемое к ртутной капле напряжение поляризует ртутную каплю. Чтобы зарядить РКЭ до определенного потенциала, нужно затратить определенное количество электричества, расходуемое на создание двойного электрического слоя на границе капельный электрод – раствор. Ртутную каплю с двойным электрическим слоем можно рассматривать как конденсатор, ток, необходимый для заряжения его, не связан с протеканием электродного

процесса. Этот ток называется конденсаторным или емкостным (нефарадеевским). Если поверхность электрода имеет постоянную величину, то конденсаторный ток очень мал, так как поверхность электрода заряжается лишь один раз. Для РКЭ ток расходуется на зарядку каждой капли и значение его может быть довольно высоким. Чем больше потенциал, наложенный на каплю, тем больше сила конденсаторного тока. В момент максимальной величины капли ток становится, в полярографии используют именно этот момент. Но при помощи специальных устройств конденсаторный ток может быть сведен почти к нулю.

Миграционный ток. Движение ионов раствора к электроду возможно за счет диффузии и за счет электростатического притяжения или отталкивания между РКЭ и ионами при наложении электрического поля. Появляется электрическое мигрирование ионов. Электрическое мигрирование ведет к возникновению тока миграции, который, складываясь с диффузионным, затрудняет вывод количественных закономерностей при полярографировании. Чтобы ионы определяемого вещества перемещались к РКЭ только вследствие диффузии, а не за счет диффузии и электростатического притяжения (не за счет миграционного движения ионов) в исследуемый раствор добавляют какой-либо индифферентный электролит с катионом, восстанавливающимся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый ион. Эти ионы не мешают процессу полярографирования. Такие индифферентные электролиты носят название фоновых электролитов.

Концентрация фонового электролита (фона) берется в 100-1000 раз выше концентрации определяемого вещества. В качестве фона применяются соли, катионы которых щелочные или щелочноземельные металлы, анионы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , S^{2-} , ClO_3^- , ClO_4^- . Катионы фона движутся к РКЭ, образуя двойной электрический слой, экранирующий электрическое поле индикаторного электрода. Поэтому катионы определяемого вещества не притягиваются электрическим полем РКЭ, а двигаются только за счет диффузии. Помимо этого, фон увеличивает электропроводность раствора.

Ток максимума. При полярографировании вместо кривой в виде ступени или волны при дальнейшем повышении потенциала электрода после восстановления соответствующего иона кривая тока имеет максимум (рис.5) .

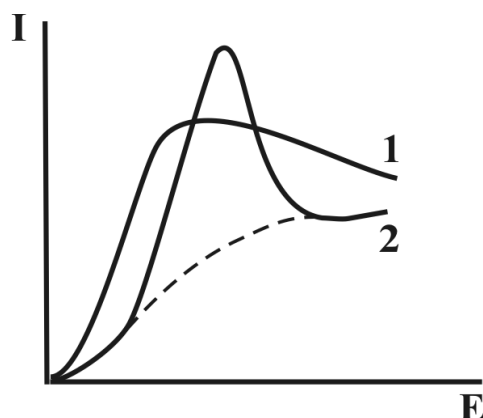


Рис.5. Полярографические максимумы первого (1) и второго (2) рода.

То есть, вместо участка параллельного оси потенциала, кривая начинает падать. Ток, уменьшаясь, достигает значения предельного диффузионного тока. Очень часто переход тока максимума к диффузионному идет постепенно и определение высоты волны затруднительно, количественный анализ невозможен (рис. 5, кривая 1). Явление возникновения максимума объясняет теория академика Фрумкина. Согласно теории, возникновение максимумов обусловлено движением поверхности РКЭ, происходящим под влиянием разницы поверхностных натяжений у вершины РКЭ и у устья капилляра. Связь между потенциалом и поверхностным натяжением описывается электрокапиллярной кривой (ЭКК), кривой с максимумом. До максимума ЭКК с повышением потенциала поверхностное натяжение растет (возрастающий участок кривой), а за максимумом – падает (нисходящий участок кривой). Между вершиной капли и её основанием всегда есть разница поверхностных натяжений, так как всегда есть некоторая разница потенциалов (поляризация). Потенциал вершины капли меньше потенциала основания, под влиянием разницы потенциалов ртуть движется от вершины к основанию (этому соответствует восходящая ветвь ЭКК).

Если поверхностное натяжение больше у основания, чем у вершины, наблюдается движение в обратном направлении (нисходящая ветвь ЭКК). Движение поверхности ведет к дополнительному перемешиванию раствора, увеличению скорости доставки восстанавливающегося вещества к катоду, и, следовательно, увеличению тока (рис.6).

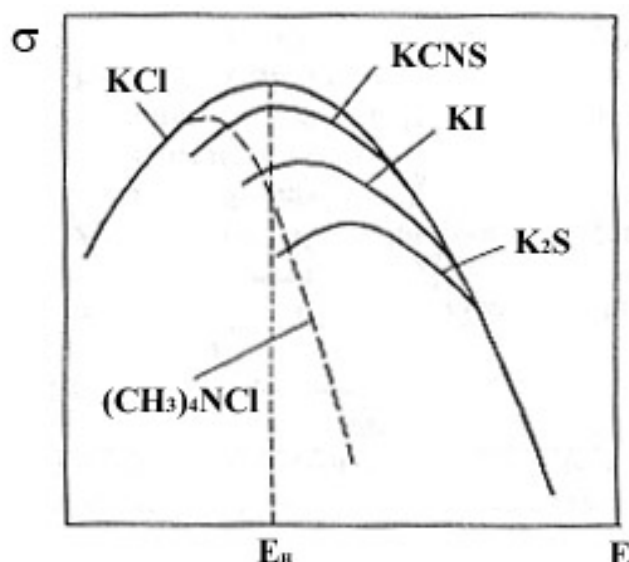


Рис.6. Электрокапиллярные кривые для различных электролитов. $E_{ш}$ – потенциал электрода, при котором поверхностное натяжение принимает максимальное значение.

Движение поверхности ртутной капли за счет неравномерной поляризации даст максимум первого рода (рис.7). Максимум пикообразный, наблюдается в узкой области потенциалов. Появляется в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) на фоне слабоконцентрированных электролитов.

Возможно, движение внутри самой ртутной капли в связи с вытеканием ртути из капилляра, это также ведет к перемешиванию раствора, росту тока (рис.7). Максимумы появляются в концентрированных растворах при использовании электродов с быстро капающими каплями. Максимумы имеют сглаженную форму, проявляются при всех потенциалах. Это максимумы второго рода (рис.5, кривая 2).

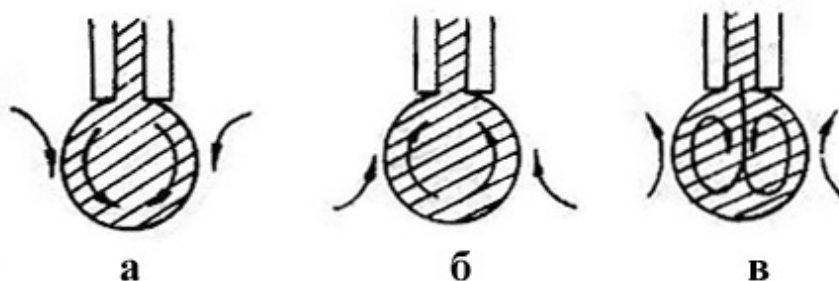


Рис.7. Различные формы движения поверхностного слоя ртути в капле: а, б – при максимуме первого рода; в – при максимуме второго рода.

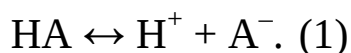
Максимумы первого, второго рода могут быть устранены до-

бавкой ПАВ, тормозящих движение ртути, таких, как желатин, агар-агар, столярный клей и др. Добавка ПАВ при максимумах второго рода не всегда эффективна и может вызвать ложные волны на вольтамперных кривых. ПАВ используются для уничтожения максимумов второго рода только при определении следов веществ в растворе.

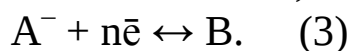
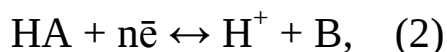
Кинетический ток. Помимо электродных процессов, в которых сила тока определяется скоростью диффузии, есть электродные процессы, ток которых определяется химическими реакциями, протекающими вблизи поверхности электрода. Этот ток кинетический. К кинетическим токам относятся токи, обусловленные восстановлением не самого растворенного вещества, которое неэлектроактивно, а его активной формы, возникающей в результате химической реакции. Кинетический ток может быть обусловлен и тем, что продукт электрохимической реакции взаимодействует с определенным компонентом раствора, превращаясь в электроактивную форму. Ток зависит тогда не только от скорости диффузии, а в большей степени от скорости химической реакции в приэлектродном слое. Иногда на полярограмме при различных потенциалах наблюдаются волны восстановления недиссоциированных молекул, например, кислот, комплексов (ток определяется скоростью диффузии), и далее – волна восстановления иона (ток зависит в этом случае от скорости диссоциации), то есть ток – кинетический.

Если имеет место восстановление органической кислоты, то при изменении pH идёт раздвоение полярографической волны. При более положительном потенциале идет восстановление недиссоциированной молекулы, при более отрицательном потенциале идет восстановление аниона, то есть в приэлектродном слое имеют место одна химическая реакция (1) и две электрохимические (2, 3).

Химическая:



Электрохимические:

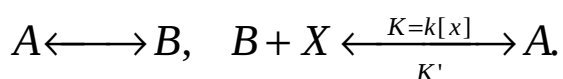


Восстановление недиссоциированных молекул ведет к уменьшению концентрации кислоты HA, равновесие реакции сдвигается влево в сторону образования молекул HA, а это в свою очередь

уменьшает концентрацию анионов. Волна восстановления аниона определяется скоростью химической реакции (1) и имеет кинетический характер. Кинетические токи имеют сложную зависимость от концентрации.

Теоретический анализ токов, соответствующих этим процессам, позволяет найти константу скорости химических реакций. Можно исследовать очень быстрые реакции в растворах, изучение которых другими методами, не полярографическими, затруднительно.

Каталитический ток. Если продукт электрохимической реакции быстро реагирует с некоторым компонентом раствора X и при этом регенерируется первоначальная электрохимически активная форма A , то идет увеличение предельного тока этой формы. Деполяризационный процесс с сопутствующей реакцией идет по схеме



K – константа скорости химических реакций, зависящая от концентрации участвующих в реакции веществ. Причем в большинстве случаев реакция идет только в одной направлении, так как $K' \ll K$. Приращение предельного тока, определяемое скоростью регенерации деполяризатора, называют каталитическим током. Каталитической активностью обладает продукт B , с участием которого идет химическое восстановление или окисление вещества X , которое само в данной области потенциала неэлектроактивно.

Появление каталитических токов можно рассмотреть на примере восстановления Fe^{3+} в присутствии H_2O_2 .

Ионы Fe^{3+} при $pH < 7$ дают диффузионный ток при потенциале растворения ртути. При добавлении перекиси водорода наблюдается повышение предельного тока. Это увеличение связано с тем, что ионы Fe^{2+} , возникающие на поверхности электрода при электровосстановлении, окисляются перекисью водорода до Fe^{3+} , эти ионы вновь электрохимически восстанавливаются на РКЭ. В избытке перекиси водорода увеличение тока определяется скоростью химической реакции между ионами Fe^{2+} и H_2O_2 . То есть, каталитический ток косвенно обусловлен химическим восстановлением перекиси водорода, электрохимическое восстановление которой идет

со значительным перенапряжением при более отрицательных потенциалах. Используя каталитические токи, возможно определение констант скорости химических реакций, возможна оценка реакционной способности отдельных частиц. Каталитические токи используют для определения комплексных ионов, если скорость каталитической реакции свободного иона металла отличается от скорости процесса, в котором участвует соответствующий комплексный ион.

1.3. Аппаратура полярографического метода

Индикаторным электродом служит, как правило, ртутно-капельный электрод (РКЭ). Конструкция любого электрода, используемого в классической полярографии, должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) ртуть в капилляре должна быть защищена от загрязнений;
- 2) высота столба ртути должна легко изменяться.

На рис.8 представлены основные типы капельных электродов, а именно: горизонтальный и вертикальный РКЭ (рис. 8 а,б), ртутно-капельный стационарный электрод с висящей и лежащей каплей (рис. 8 в).

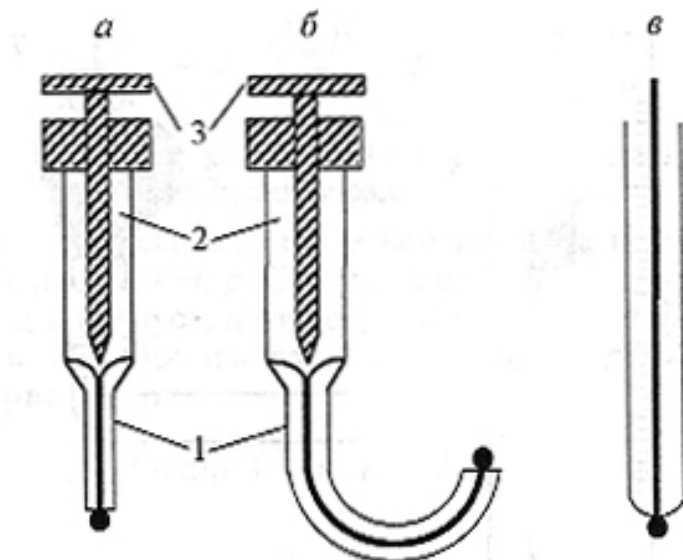


Рис.8. Основные типы капельных электродов: а – ртутный капельный электрод (1 – капилляр, 2 – ртуть, 3 – микрометрический винт); б – ртутный электрод с лежащей каплей; в – ртутная капля, подвешенная на платиновом контакте.

Следует отметить, что из РКЭ нестационарного характера вертикальный быстрокапающий РКЭ более удобен, поскольку осцилляции тока при работе с ним меньше.

Для определения характеристики капилляра следует рассчитать его константу $m^{2/3}t^{1/6}$. для этого при $E \approx 0,6$ В отбирают 50 – 100 капель и находят массу их взвешиванием. Время определяют по секундомеру. Так как величина t зависит от высоты столба ртути, ее следует при работе сохранять постоянной.

Используемые ячейки могут быть самой различной конструкции. На рис. 9а представлен электролизер Гейровского. Электролизер имеет простую конструкцию. На дно налита ртуть, с нею контактирует платиновая проволока, присоединяемая к положительному полюсу, донная ртуть в данном случае служит анодом (1), РКЭ (3) служит катодом; 4, 5 - трубки для ввода и вывода газа (H_2 или N_2), который пропускается для вытеснения O_2 . Конструкция требует достаточно большого расхода анодной ртути, больших объемов исследуемого раствора. Используют электролизер Гейровского для единичных анализов.

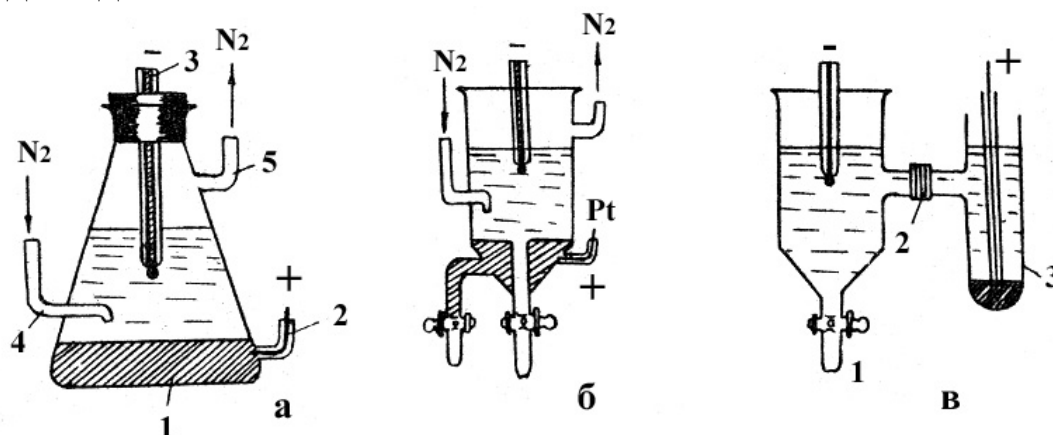


Рис.9. Основные типы электролитических ячеек: а – электролизер Гейровского (1 – анод в виде донной ртути, 2 – платиновая проволока, 3 – РКЭ, 4,5 – трубки для ввода и вывода инертного газа); б – электролизер со сливным ртутным анодом и отверстием для смены раствора; в – электролизер с выносным анодом (1 – электролизер с РКЭ и исследуемым раствором, 2 – соединительный мостик, 3 – анод – электрод второго рода).

Более удобной конструкцией, не требующей смены ртутного анода, отличается ячейка, представленная на рис. 9 б. При необходимости точного определения $E_{1/2}$ в ряде случаев применяют вы-

носной анод, например, в виде каломельного полуэлемента (рис. 9 в).

В рассмотренных электролитических ячейках различные электроды сравнения. Общим требованием к электроду сравнения является требование значительно большей поверхности, чем у электрода индикаторного. В случае несоблюдения этого требования возможна поляризация электрода сравнения, а следовательно, изменение потенциала индикаторного электрода, нарушение пропорциональной зависимости между током и потенциалом.

В качестве электрода сравнения, помимо ртути и каломельного электрода, используют меркуроиодидный, меркуросульфатный, хлоридсеребряный. При больших плотностях тока можно применять амальгамные электроды (например, 1%-ную амальгаму кадмия в растворе сульфата кадмия) или окислительно-восстановительные электроды (например, платиновый электрод в растворе солей двухвалентного и трехвалентного железа, взятых в отношении 1:1).

Установки для полярографического анализа

Любая полярографическая установка предназначена для получения кривых зависимости силы тока, протекающего через полярографическую ячейку, от потенциала, приложенного к рабочему электроду.

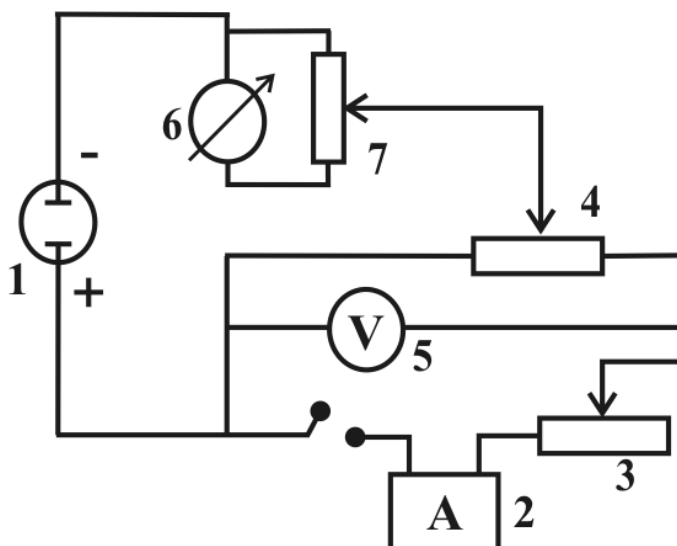


Рис.10. Принципиальная схема простейшей полярографической установки: 1— ячейка; 2 — аккумулятор А; 3 — реостат; 4 — реохорд; 5 — вольтметр; 6 — гальванометр; 7 — шунт к гальванометру.

Установка для получения кривой $I - E$ состоит из трех основных узлов: 1 - электролитическая ячейка с рабочим электродом и неполяризующимся электродом сравнения; 2 - устройство для поляризации рабочего электрода, то есть источника меняющегося во времени напряжения; 3 - приспособление для регистрации тока, возникающего при протекании процесса на рабочем электроде.

Напряжение от А подается к концам реохорда 4, реостат 3 служит для регулирования подаваемого на реохорд 4 напряжения, измеряемого вольтметром 5. Величина подаваемого напряжения определяется потенциалом полувольтны определяемых ионов. Если $E_{1/2Zn} = -1,33$ В, то E подаваемое = $-1,5$ В. Если $E_{1/2Pb} = -0,7$ В, то E подаваемое = $-1,0$ В. Перемещение подвижного контакта по реохорду позволяет постепенно увеличивать величину подаваемого на электроды ячейки I напряжения. Изменение силы тока фиксируется по шкале чувствительного гальванометра 6. Шунт 7 предназначен для изменения чувствительности гальванометра. Чувствительность устанавливается такой величины, чтобы зависимости I от E для всех определяемых ионов уложились в пределы шкалы гальванометра. Излишнее загромождение прибора вредно, это снижает в целом чувствительность определения. Отсчет поляризующего напряжения производится в соответствии с положением подвижного контакта реохорда.

2. Осциллографическая полярография

В классическом полярографическом анализе, используя электролитическую ячейку с поляризуемым микроэлектродом и неполяризуемым электродом сравнения, получают вольтамперные кривые, позволяющие судить о составе раствора электролита, о природе электродных процессов. Причем исследуется состояние границы раздела электрод-раствор только одного электрода. Меняя потенциал электрода и регистрируя ток, получают статическую вольтамперную кривую. В момент изменения тока скорость изменения потенциала равна нулю. Ток регистрируют микроамперметром или гальванометром.

Имеются полярографы с автоматическим изменением напряжения между электродами ячейки. Скорость изменения напряжения может быть различной. Если скорость не более нескольких сотых

долей вольта в секунду, ток регистрируется гальванометром или самопишущим потенциометром. Это классический тип полярографа.

С увеличением скорости на полярографической кривой появляется максимум (рис. 11). Он обусловлен появлением тока нестационарной диффузии, пропорционального градиенту концентрации ионов на границе электрод – раствор. Наибольшую величину градиент концентрации достигает при потенциале выделения вещества на электроде. При прохождении этой области потенциалов градиент концентрации уменьшается, ток падает, общий ток стремится к своему предельному значению, обусловленному скоростью самой медленной стадии электродного процесса.

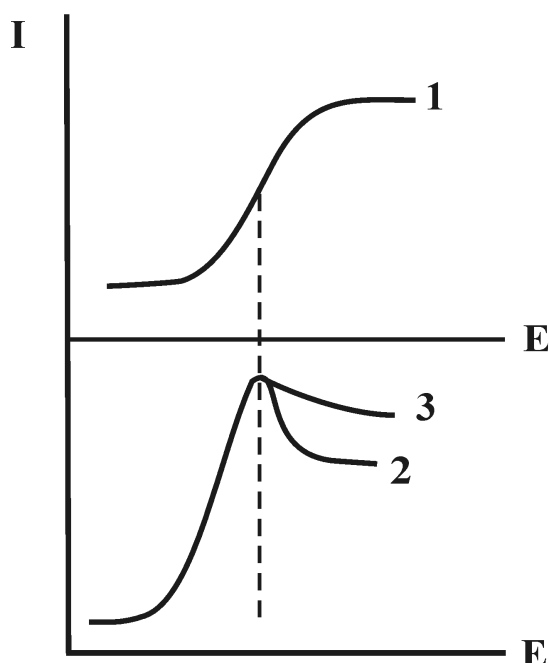


Рис. 11. Полярограммы: а – статическая вольтамперная кривая; б – осциллографическая кривая для обратимого (1) и необратимого (2) процесса.

При скорости изменения потенциала порядка 0,1 – 50 В/сек инерционные приборы не пригодны, поэтому в качестве индикатора используют электронно-лучевую трубку. Полярографы, в которых применяют высокие скорости изменения поляризующего напряжения, а результирующая кривая регистрируется с помощью электронно-лучевой трубки, называются осциллографическими полярографами (рис. 12).

Основное различие между классической и осциллографической полярографией заключается в величине скорости изменения поляризующего напряжения. Для удобства визуальной обработки полученных кривых экран должен обладать длительным послесвечением. Специальная фотоприставка позволяет фотографировать вольтамперную кривую.

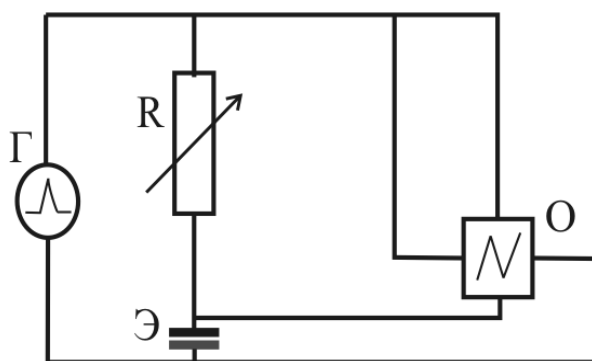


Рис.12. Принципиальная схема осциллополярографа, регистрирующего $I - E$ - кривые.

Различают вольтамперную осциллополярографию – $I - E$ метод, метод Рендлса-Шевчика, при заданном значении постоянного напряжения и регистрируемом токе, хроноамперометрию и осциллополярографию с переменным током, $E - t$ метод, метод Гибровского-Фореята.

Методы осциллополярографии по сравнению с классической более чувствительны, они дополняют возможности метода классической полярографии в изучении электродных процессов. Использование электронно-лучевых полярографов с высокими скоростями поляризующего напряжения позволяет изучать кинетику электродных процессов, обратимость катодно-анодных процессов, фиксировать промежуточные продукты электродных реакций, регистрировать быстропротекающие процессы.

Методы осциллополярографии позволяют решать некоторые вопросы структуры органических соединений, изучать их электрохимические реакции, а также реакции, сопровождающиеся адсорбционными явлениями. В качестве индикаторных электродов в осциллографической полярографии используют чаще всего РКЭ и стационарные электроды из платины. Высокая скорость получения информации при простой технике эксперимента гарантирует при-

ложение методов при контроле некоторых производственных процессов.

2.1. Вольтамперная осциллографическая полярография при заданном напряжении

В основе приборов, используемых в вольтамперной осциллополярографии лежит схема (рис.12). В данном случае аккумулятор с потенциометром заменяется электронным источником напряжения генератором Г, вместо гальванометра включено специальное сопротивление R, падение напряжения на котором подается на усилитель. Как и в других методах с заданным напряжением, здесь нужно снижать общее сопротивление в поляризующей цепи, так как потеря напряжения на каждом сопротивлении увеличивает разницу в напряжении на клеммах ячейки и на источнике питания на величину IR . Если сопротивлением в цепи можно пренебречь по сравнению с сопротивлением раствора, то разность потенциалов между электродами равна напряжению, снимаемому с источника. Поэтому необходимо, чтобы выходное сопротивление источника напряжения и специальное измерительное сопротивление R, включенное последовательно с электролизером, не превышало несколько сотен Ом. Усилитель осциллографа при применении столь низкой величины измерительного сопротивления R должен отвечать высоким требованиям. В некоторых схемах есть специальные устройства для компенсации падения напряжения на измерительном сопротивлении в поляризующей цепи. Падение напряжения на измерительном сопротивлении после усиления подается на горизонтальные пластины осциллографа (IR), на экране при этом наблюдается изменение тока, протекающего через раствор. На вертикальные пластины осциллографа подается усиленное напряжение с электродов ячейки. На экране осциллографа возникает кривая зависимости $I - E$, как и в классической полярографии (рис. 2).

Форма $I - E$ кривой зависит от вида напряжения, поляризующего электроды. Рассмотрим случай простого импульса с линейно меняющимся напряжением, накладываемым на каплю непосредственно перед ее отрывом (рис.13). При использовании линейного импульса фиксируют ток заряжения, обусловленный электрохимической реакцией.

Ток заряжения. Вольтамперная кривая, получаемая при полярографировании чистого раствора индифферентного электролита, характеризует протекание тока заряжения, который при отрицательных потенциалах переходит в ток восстановления катионов фона. В осциллополярографии можно считать, что поверхность электрода в течение времени наложения импульса постоянна.

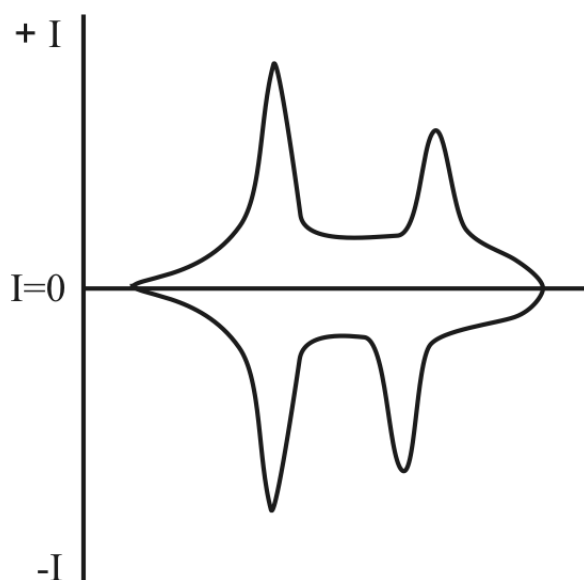


Рис.13. Осциллографические кривые тока заряжения для процессов, осложненных адсорбцией.

Для тока заряжения можно записать: $I_c = \frac{dQ}{dt}$, где Q - общий заряд электрода во время t , который можно выразить через площадь электрода q и плотность заряда, приходящегося на единицу поверхности σ :

$$Q = q\sigma, \quad (1.2)$$

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = q \frac{d\sigma}{dt} + \sigma \frac{dq}{dt}, \quad (1.3) \quad \text{или} \quad I_c = q \frac{d\sigma}{dE} \frac{dE}{dt} + \sigma \frac{dq}{dt}, \quad (1.4)$$

где E – потенциал электрода.

Если допустить, что за время жизни одной капли потенциал электрода является постоянным, то $\frac{dE}{dt} = 0$ и $q \frac{d\sigma}{dE} \frac{dE}{dt} = 0$.

Тогда $I_c = \sigma \frac{dq}{dt}$ (1.5) как в классической полярографии.

Но в случае осциллографических методов можно считать, что поверхность электрода в течение времени наложения одного импульса остается const, тогда второй член уравнения равен 0, и ток заряжения равен

$$I_c = q \frac{d\sigma}{dE} \frac{dE}{dt}. \quad (1.6)$$

По физическому смыслу – емкость 1 см^2 от поверхности электрода при заданном потенциале, иными словами, дифференциальная емкость, отличается от интегральной емкости $C' = \frac{\sigma}{E^*}$, где E^* – потенциал, C' не зависит от потенциала в отличие от емкости дифференциальной.

$\frac{dE}{dt}$ – скорость изменения налагаемого напряжения. Зависимость тока заряжения от потенциала представлена на рис.13.

Из $I_c = qC_d v$ следует, что ток заряжения в сущности характеризует зависимость дифференциальной емкости от потенциала.

Осциллографические кривые тока заряжения имеют тот же вид, что и кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала E , полученные другими методами.

Анализируя токи заряжения, можно быстро и наглядно устанавливать адсорбцию поверхностно-активных веществ (ПАВ) на электроде в широкой области потенциалов тока заряжения.

Пики на кривой соответствуют потенциалу адсорбции и десорбции, в области между пиками поверхность электрода покрыта пленкой.

При адсорбции происходит изменение C_d – дифференциальной емкости электрода, следовательно, и потенциалу адсорбции будет соответствовать острый пик на кривой, поскольку увеличивается C_d в связи с перестройкой двойного электрического слоя. Величина максимума пропорциональна также v – скорости наложения импульса напряжения.

Поведение многих электрохимически неактивных веществ, особенно органических соединений, связано с емкостными эффектами на электроде; их можно исследовать осциллополюрографическим методом, что, в свою очередь, вообще расширяет область

применения полярографии. Помимо токов заряжения через ячейку будет протекать ток, обусловленный электрохимической реакцией. Характер зависимости тока заряжения от потенциала будет зависеть от обратимости процесса.

Рассмотрим полностью обратимые электрохимические процессы. Если в растворе есть деполяризатор, то при достаточном увеличении потенциала в результате электрохимического процесса в цепи возникает ток. Раствор, прилегающий к поверхности электрода, постепенно обедняется деполяризатором. Новые порции подаются к поверхности за счет диффузии его из массы раствора, что ведет к увеличению диффузионного слоя. По мере увеличения потенциала электрода растет скорость электрохимического процесса, но одновременно замедляется доставка деполяризатора. Поэтому по мере увеличения накладываемого напряжения ток растет только до определенной величины, а затем начинает уменьшаться (рис. 11). Математическое выражение для тока обратимой электрохимической реакции, определяемого линейной диффузией вещества к электроду вывели Рэндлс и Шевчик. Зависимость тока от потенциала выражается сложной функцией, проходящей через максимум. Высота и положение максимума являются важными характеристиками, соответствующими высоте волны и потенциалу полуволны в классической полярографии

$$I_{\max} = k_1 S n^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2}, \quad (2.1)$$

где k_1 - сложная константа, зависящая от характера электрохимического процесса; S – площадь электрода в см²; n – число электронов; D – коэффициент диффузии; c – концентрация; v – скорость изменения потенциала электрода, В/сек. Для ниспадающего участка кривой после пика характерно (при $E > E_{\max}$) уменьшение тока с ростом потенциала. Зависимость подчиняется соотношению

$$I = 0,547 n F c D^{1/2} v^{1/2} [(E - E_{\max}) + 0,013]^{-1/2}, \quad (2.2)$$

$E_{\max} = E_{\text{пика}}$. Выражение справедливо и для обратимых и для необратимых процессов. Отношение тока максимума к току на ниспадающей ветви кривой определяется уравнением

$$\frac{I_{\max}}{I} = k n^{1/2} \quad - \quad \text{для обратимых процессов,}$$

$$\frac{I_{\max}}{I} = k'(\alpha n^{1/2}) - \text{для необратимых процессов,}$$

k, k' зависят только от величины потенциала.

Обратимые электрохимические реакции характеризуются ярко выраженными острыми максимумами.

Прямая пропорциональная зависимость тока максимума от концентрации в широких пределах деполяризатора от 10^{-6} до 10^{-2} М выполняется и является важным фактором для использования метода в аналитической химии. Высота первой производной осциллографической кривой также является линейной функцией концентрации деполяризатора и тоже может быть использована в анализе, как и в классической полярографии.

В отличие от уравнения Ильковича для предельного диффузионного тока высота максимума на осциллографической кривой пропорциональна числу электронов, участвующих в электрохимической реакции в степени $3/2$. Высоты пиков при одно-, двух- и трехэлектронном восстановлении находятся в отношении 1:2,8:5,2, в то время как в классической полярографии относятся как 1:2:3.

На основании зависимости величины тока от скорости увеличения потенциала v при наложении импульса можно отличить токи, обусловленные адсорбцией, которые увеличиваются линейно с изменением величины v от токов, связанных с деполяризационным процессом, которые пропорциональны $v^{1/2}$. Таким образом, ток заряжения с повышением скорости изменения v растет быстрее, чем ток, связанный с деполяризационным процессом, поэтому необходимо учитывать, что при повышении v на ток электрохимической реакции накладывается все больший емкостный ток, что затрудняет измерения.

В случае необратимого электрохимического процесса зависимость тока от потенциала имеет вид сглаженного пика (рис.11, кривая 2). Ток максимума в этом случае можно описать зависимостью:

$$I_{\max} = k_2 S n (\alpha n_a)^{1/2} c D^{1/2} v^{1/2}, \quad (2.3)$$

n_a – число электронов, участвующих в самой медленной стадии электрохимического процесса, n – общее число электронов, участвующих в процессе. Константа $k_2 = 2,99 \cdot 10^5$ при $t = 25^\circ\text{C}$. Форма кривых необратимых процессов зависит лишь от величины про-

изведения αn_a , тогда как k_c^0 – константа скорости электрохимической реакции определяет положение кривой на оси потенциалов. Так как величина α меньше единицы, а $n_a < n$, то величина i_{max} при необратимой реакции значительно меньше, чем в случае обратимого процесса. В случае необратимых электрохимических процессов E_{max} также не зависит от концентраций деполяризатора. Кривая более вытянута и сдвигается в сторону более высоких значений потенциала E , более отрицательных при восстановлении, более положительных при окислении. Поэтому по форме осциллополюрограмм можно уже приблизительно судить о характере электрохимического процесса.

Если электродные процессы ограничены скоростью химической реакции, осциллополюрограммы имеют характерную форму, совпадающую с формой классических вольтамперных кривых, в виде волны.

При таких электродных процессах деполяризатор образуется у поверхности электрода с постоянной скоростью, поэтому, пока скорость диффузии электрохимически неактивного компонента реакции превышает скорость образования электрохимически активной формы, концентрация деполяризатора не может упасть до нуля, и предельный ток, следовательно, не зависит от потенциала.

Высота кривых не зависит в широких пределах от скорости изменения напряжения импульса.

Для описания кинетических токов пригодны те же соотношения, которые используются в классической полярографии для описания кинетических токов.

2.2. Виды и формы импульсов напряжения, применяемых в осциллополюрографии

Отдельные линейные импульсы напряжения, налагаемые на электроды, могут иметь различное направление (рис. 14). Процессы восстановления исследуются при росте отрицательных потенциалов, анодные процессы, то есть процессы окисления веществ или растворения их из амальгам лучше изучать при обратном направлении поляризации. Задержка при $E = const$ перед подачей импульса бывает необходима для разряда деполяризатора, находящегося в

растворе главным образом с целью получения амальгам металлов. Из сравнения потенциала, соответствующего максимуму тока E_{max} при катодном и анодном импульсах можно судить об обратимости процесса. В случае полностью обратимого процесса $E_{max}(кат.)$ и $E_{max}(ан.)$ должны отличаться на $58/n$ мВ.

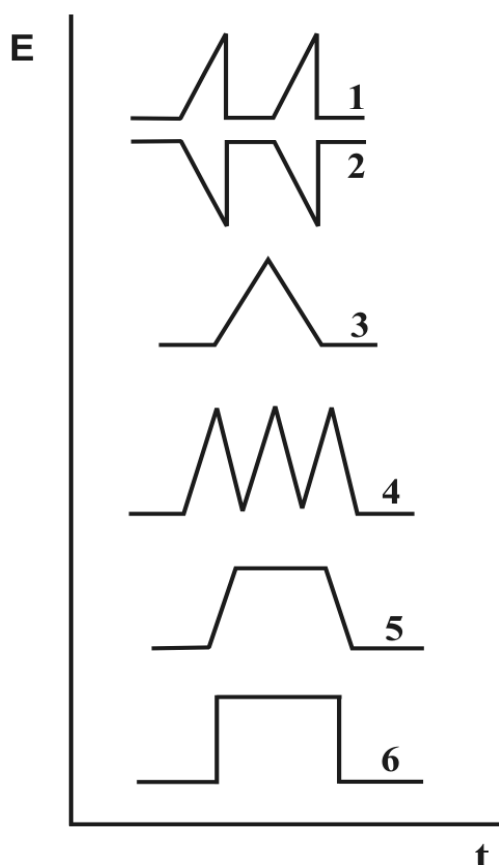


Рис.14. Различные формы подаваемых на электроды импульсов напряжения: линейно повышающееся напряжение для изучения катодных (1) и анодных (2) процессов; в виде равностороннего треугольника (3); непрерывный треугольный импульс напряжения (4); импульс в форме трапеции (5); импульс с постоянным напряжением (6).

Линейно повышающееся напряжение наиболее удобно главным образом для аналитических целей, но не является единственной формой импульсов, применяемых в осциллографической полярографии, для изучения обратимости процессов применяют импульс в виде равностороннего треугольника. Продукт восстановления деполяризатора, полученный в первой фазе, в последующей фазе быстро окисляется, или наоборот. $I - E$ - кривая имеет анодную и катодную ветви.

В случае необратимых реакций их потенциалы удалены друг от друга больше, чем на $58/n$ мВ, или один из максимумов отсутствует.

Для накопления продукта электрохимической реакции перед

включением обратной поляризации применяются импульсы в виде трапеции.

В случае наложения на электрод импульса с постоянным напряжением создаются условия, при которых можно изучать подачу деполяризатора к электроду и от электрода; на кривых видно изменение градиента концентрации деполяризатора у поверхности электрода в зависимости от времени.

Помимо указанных одноциклических методов используют многоциклические. Напряжение треугольной или пилообразной формы подается либо в последние мгновения перед отрывом капли, либо в течение всей жизни капли. Если напряжение подается в течение всей жизни капли, то ток растет пропорционально росту поверхности капли, на экране осциллографа регистрируются ряд возрастающих по высоте кривых. Их расшифровка сложна, применяются они для качественной оценки электрохимических процессов.

В осциллографической полярографии можно использовать РКЭ и стационарный ртутный, платиновый. Наиболее широко применяют РКЭ.

3. Инверсионная вольтамперометрия

В основе метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) лежит принцип предварительного электрохимического концентрирования определяемого компонента на индикаторном электроде в виде амальгамы на поверхности ртутного электрода или пленки на твердом электроде. Затем при обратном процессе компонент вновь переводится в раствор. Например, при анализе микропримесей ионов металла проводят его катодное восстановление, восстановленный металл растворяется в ртути с образованием амальгамы, а при обратном анодном процессе будет иметь место растворение металла, то есть металл окисляется до ионного состояния и переходит в раствор.

Прием электролитического накопления и последующего электрохимического растворения вещества используется во многих методах. Наибольшее распространение получила вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала во времени в связи с методической и инструментальной простотой, осциллографическая полярография, квадратно-волновая, переменноточковая полярография, хро-

нопотенциометрия и кулонометрия и др. также могут использоваться для исследования процесса растворения. Для исследования процесса растворения используются любые методы, основанные на изучении стационарных и нестационарных поляризационных кривых (табл. 1).

Таблица 1

Методы, применяемые при исследовании инверсионного процесса

Контролируемый параметр	Измеряемая функция	Название метода
Стационарные методы		
E	$I = f(E)$	Вольтамперометрия при постоянном потенциале
E	$Q = \int_0^t Idt$	Кулонометрия при постоянном потенциале
E	$Q = It$	Полярографическая кулонометрия
I	$Q = It$	Кулонометрия при постоянном токе
Нестационарные (потенциостатические методы)		
E	$I = f(t)$	Хроноамперометрия
$E = E_i + vt$	$I = f(E)$	Полярография и вольтамперометрия с переменным потенциалом
$E + E(t)$	$I(t) = f(E)$	Полярография и вольтамперометрия с наложением переменного напряжения (переменно-токовая, квадратно-волновая, импульсная)
Нестационарные (гальваностатические) методы		
I	$E = f(t)$	Хронопотенциометрия
$I + I \sin \omega t$	$\frac{dE}{dt} = f[E(t)]$	Осциллографическая полярография с переменным током

Здесь E – потенциал, E_i – начальный потенциал, $E(t)$ – потенциал, как периодическая функция времени, I – постоянный ток, $I(t)$

– переменная составляющая тока, c – концентрация, t – время, v – скорость поляризации, ω – угловая скорость.

Поскольку в методе ИВА в фазе электрода или на границе электрод – раствор определяемый компонент находится в существенно большей концентрации, чем в исследуемом, то чувствительность определений данным методом возрастает во много раз.

Для снижения предела обнаружения электрохимических методов можно использовать предварительное концентрирование хроматографическим путем, используя экстракцию. Но подобные аналитические методики продолжительны и трудоемки, возможна при этом потеря части определяемого вещества, загрязнение посторонними веществами. Поэтому предварительное концентрирование, позволяющее существенно повысить чувствительность метода, в самой электрохимической системе значительно эффективнее.

Методом ИВА возможно определение широкого круга элементов. Рабочая область потенциалов для инверсионных электрохимических методов в водной среде находится в интервале от +1,5 до 2,5 В. В некомплексообразующих основных электролитах потенциалы пиков ряда элементов совпадают или перекрываются. Лишь в единичных случаях потенциалы пиков резко отличаются и не оказывают взаимного влияния.

Относительно легко определить несколько металлов, если они находятся в растворе в одинаковых концентрациях. Однако на практике часто требуется определить следовые количества одного вещества в присутствии большого избытка другого мешающего вещества, поэтому необходимо предварительно устранить это влияние. Это трудоемкая операция.

Влияние мешающих элементов можно уменьшить электрохимическим путем: повышением избирательного накопления (например, применение потенциостата при определении металла в присутствии более электроотрицательного металла), выбором более селективного метода контроля процесса растворения (например, применение вольтамперометрии с переменной составляющей напряжения вместо классической вольтамперометрии или гальваностатического метода) или соответствующим подбором материала электрода.

Иногда можно повысить избирательность при замене электро-

лита: после стадии накопления выделенное вещество растворяется в чистом основном электролите или в другом пригодном растворе. Эти приемы сейчас применяются все чаще, особенно в присутствии подходящих комплексообразующих реагентов.

Если определяемый компонент содержится в следовых концентрациях в сложных объектах, то неизбежно предварительное отделение. И в этом случае главными методами определения будут выступать экстракционные и адсорбционные. Выбирая метод определения, нужно учитывать, чтобы компоненты системы не влияли на исследуемую электрохимическую реакцию.

При экстракционном разделении проводят рекстракцию из органической фазы в водную или же органическая фаза минерализуется и растворяется в водном растворе перед непосредственным определением. Лишь в редких случаях определения металлов ведут в неводной фазе, хотя прием этот перспективный, поскольку позволяет уменьшить число операций. Методы ИВА применяются для определения Bi, In, Cu, Tl, Pb, Cd, Sn, Zn, Mn на ртутных электродах, благородных металлов, Ag, Hg - на твердых электродах. С помощью этих методов данные элементы определяют в сплавах, чистых реактивах, водах, биологических объектах (сыворотка крови, моча), некоторых продуктах питания.

Методы широко применяются при контроле загрязнений воды и воздуха, и их использование будет расти в связи с важностью проблемы контроля загрязнения окружающей среды. Для более широкого применения ИВА в серийных и контрольных анализах нужна их автоматизация. Однако методы ИВА в принципе нельзя использовать для непрерывных определений из-за последовательности стадий накопления – растворения, но они пригодны для выполнения автоматических серийных анализов в течение определенных временных интервалов, если есть подходящая программирующая аппаратура.

Весьма перспективно применение твердых электродов, особенно графитовых в форме вращающихся дисковых электродов или угольных пастовых. Электроды дают правильные, воспроизводимые результаты. Дальнейшее изучение пленочных ртутных электродов позволит лучше использовать преимущества как ртутных, так и твердых электродов.

3.1 Основы инверсионных электрохимических методов

Электрохимическое накопление вещества из разбавленного раствора в большинстве случаев проводится при постоянном потенциале, который выбирается так, чтобы нужная электродная реакция протекала с должной скоростью. Раствор при электролизе перемешивается, чтобы осуществлялся постоянный перенос деполаризатора из раствора к поверхности электрода. Для стационарных электродов по истечении определенного времени перемешивание прекращается и раствор успокаивается. За этот период поток вещества к электроду уменьшается и соответственно величина электролитического тока также быстро падает до величины стационарного диффузионного тока. После стадии успокоения проводится растворение выделенного вещества.

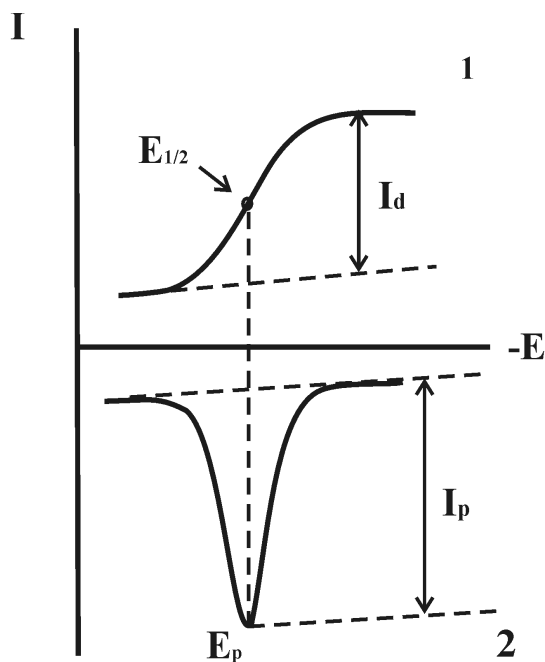


Рис.15.Схема инверсионно-вольтамперометрического определения. 1 – стадия накопления; 2 – стадия растворения.

При исследовании зависимости тока от электродного потенциала, меняющегося линейно со временем, результирующая поляризационная кривая имеет вид пика, положение которого (потенциал полупика $E_{p1/2}$) характеризует качественно данное вещество по аналогии с $E_{1/2}$ – характеристической величиной в классической полярографии, а его высота (или площадь) пропорциональна концентрации вещества в растворе при поддержании постоянных усло-

вий предэлектролиза (рис 15).

Вольтамперные инверсионные методы называют катодными или анодными в зависимости от характера инверсионного процесса (восстановления или окисления соответственно).

В инверсионной вольтамперометрии нашли применение две методики работы. Согласно одной из них необходимо полное электролитическое выделение вещества из раствора и контроль тока в течение всего времени, необходимого для полного растворения осажденного вещества. Методика позволяет получать правильные и очень хорошо воспроизводимые результаты, хотя длительность определения, особенно при больших объемах раствора, является ее недостатком. При работе с очень малыми объемами образца она все же удобна, так как деполяризатор выделяется из раствора за небольшой промежуток времени.

Чаще используется другая методика: накопление проводится в течение определенного промежутка времени при воспроизводимых условиях. В этом случае количество осаждаемого на электроде вещества является воспроизводимой долей общего количества вещества в исходном растворе. Методика требует сохранения постоянной скорости переноса вещества к электроду и удобна в тех случаях, если можно подобрать условия предварительного электролиза так, чтобы осаждаемая доля составляла только 2 – 3% от общего количества вещества.

Высота пика растворения обычно зависит от следующих факторов: а) количества вещества осажденного на электроде, которое является функцией его концентрации в растворе, потенциала накопления, скорости потока вещества из объема раствора к электроду (т.е. интенсивности перемешивания или скорости вращения электрода), площади активной поверхности электрода, состава раствора, температуры и электрохимических свойств системы;

б) условий процесса растворения, особенно от скорости процесса поляризации, площади активной поверхности электрода, скорости отвода продуктов от электрода.

Если суммарный процесс электродный включает и химическую реакцию, то на высоту пика оказывают влияние скорость этой реакции, характер продуктов реакции, растворимость образующихся соединений.

Реакции, используемые для электролитического накопления.

Для накопления вещества могут быть использованы различные электрохимические и химические реакции. Для определения веществ различных классов существуют определенные типы реакций, и в соответствии с природой образующегося осадка подбираются остальные условия, прежде всего рабочий электрод. Чаще всего используются следующие типы реакций.

1. Металлы, способные образовывать достаточно концентрированные амальгамы, могут быть сконцентрированы на стационарном ртутном электроде. Металл, образующийся при электровосстановлении ионов раствора, растворяется в ртутном электроде, затем он анодно растворяется из амальгамы: регистрируется анодный ток.

2. Ионы металла могут быть восстановлены до металла и накоплены на подходящем инертном электроде (например, из благородного металла, графита) в виде пленки. Этот процесс наиболее часто используется для определения ртути, благородных металлов и металлов, не образующих амальгам.

3. Определяемое вещество можно сконцентрировать на электроде в виде малорастворимого соединения. По способу его образования реакции делят еще на два типа: а) малорастворимое соединение образуется при взаимодействии с ионами материала электрода. Такое соединение концентрируется на электроде при потенциале, соответствующем окислению электродного материала, затем регистрируется катодное растворение пленки, например, определение хлорид-иона на серебряном электроде; б) малорастворимое соединение образуется в виде пленки на электроде при взаимодействии с некоторыми компонентами основного электролита или с реагентом, добавляемым в раствор.

Во время электродной реакции ионы определяемого вещества восстанавливаются или окисляются до степени окисления, в которой они участвуют в химической реакции, приводящей к образованию осадка. Таким образом, в химической реакции с реагентом принимают участие только ионы, полученные в результате электродной реакции (любые подобные соединения должны быть более растворимы и менее стабильны). Кроме того, образование осадка должно происходить быстрее, чем перенос продукта электродной реакции от электрода в объем раствора. Только при этих условиях

количество образовавшегося осадка пропорционально концентрации вещества в растворе.

4. Для предварительного концентрирования некоторых ионов можно использовать ПАВ. Эти ПАВ могут адсорбироваться на поверхности электрода и реагировать с определяемым ионом с образованием комплекса, или комплекс иона с ПАВ образуется в растворе, а затем адсорбируется на поверхности электрода. В том и другом случае электродная реакция при растворении сводится к восстановлению или окислению адсорбированного на электроде комплекса. При этом типе реакций можно достичь накопления даже в отсутствия электролитического тока, хотя количество адсорбированного вещества часто зависит от наложенного на электрод потенциала.

5. Экстракция адсорбированного на поверхности электрода вещества в малый объем растворителя применима для концентрирования, как и 6. концентрирование на ионообменной мембране, размещенной непосредственно на поверхности электрода.

7. Предел обнаружения инверсионных методов можно улучшить при использовании каталитических реакций. В этом случае соединение, электродная реакция которого катализируется накопленным веществом, находится в растворе, и его каталитический ток измеряется в стадии растворения.

Для понижения предела обнаружения, улучшения правильности и воспроизводимости метода большое значение имеет выбор рабочего электрода. Используемые электроды делят на две группы: ртутные и твердые.

Самым простым и наиболее употребляемым типом ртутного электрода является стационарный ртутный капельный электрод. Такой электрод состоит из капилляра, соединенного с резервуаром; ртутная капля выдавливается из капилляра и стабилизируется у его устья. Как правило, капилляр вертикален и капля "подвешена" на ртутном столбике. Капилляр можно изогнуть устьем вверх - "лежащая" капля, при этом улучшается стабильность капли, появляется возможность использовать капилляры с меньшим внутренним диаметром, что предотвращает обратную диффузию металла в капилляр. Общим недостатком стационарных электродов является проникновение раствора внутрь капилляра.

Ртутная капля может не только механически подвешиваться, но и осаждаться на небольшом контакте из инертного металла (Ag, Pt, Au). Вся поверхность контакта должна быть покрыта ртутью, а материал контакта должен иметь минимальную растворимость в ртути. Однако при конкретных определениях нужно считаться с возможностью образования интерметаллических соединений определяемого вещества с материалом контакта (особенно золота).

Ртутный пленочный электрод. Пленка ртути электролитически осаждается на благородный металл либо на графит или углерод. При использовании таких электродов можно снизить предел обнаружения, ибо у таких электродов отношение активной поверхности к объему ртути значительно возрастает (толщина пленки часто соответствует лишь нескольким молекулярным слоям). Кроме того, увеличивается и разрешающая способность, так как диффузия металла в фазе электрода весьма ограничена и пики растворения получаются более узкими. Пленочные ртутные электроды могут быть вращающимися, например, вращающийся дисковый электрод.

Воспроизводимость результатов при работе со стационарными ртутными электродами зависит от воспроизводимости размера капли (или воспроизводимости массы ртути на твердой подложке). На практике этого добиться легко и поэтому работать с такими электродами удобно. Если образуется жидкая амальгама, то можно полагать, что осаждаемое вещество имеет одинаковую активность во всем объеме электрода. При анализе большинства смесей при равных концентрациях металлы не оказывают взаимного влияния друг на друга. Высокое перенапряжение выделения водорода позволяет определять металлы, дающие волны восстановления при весьма отрицательных потенциалах. В нейтральных растворах рабочая область потенциалов находится в интервале от $-2,5$ до $+0,2$ В.

Твердые электроды из Ag, Pt, Au или графита. Твердые электроды используются при работе в области положительных потенциалов, где наблюдается растворение ртути. При изготовлении электродов обычные графитовые материалы нужно импрегнировать соответствующим образом (чтобы не происходило проникновения раствора в поры) или использовать угольные пасты. Пиролитический графит и так называемый стеклоуглерод не требуют импрегнирования.

При электролизе с твердыми электродами пленка образуется на поверхности электрода: это приводит к возникновению более сложной ситуации, чем в случае амальгамных электродов. Образование и растворение поверхностных пленок подчиняется более сложным зависимостям; на них оказывают влияние структура и поверхностная энергия электрода, поверхностные каталитические явления, структура образовавшегося осадка. При анализе смесей часто возникают взаимные помехи и достигаемые пределы обнаружения гораздо выше, чем с применением ртутных электродов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы площадь активной поверхности электрода была постоянна и воспроизводимо обновлялась. Эта проблема решается специфично для каждого случая. Несмотря на эти недостатки, твердые электроды существенно расширяют возможности инверсионных методов и сейчас интенсивно изучаются.

Угольный пастовый электрод – особый тип твердого электрода. При соответствующей конструкции электрода можно выдавливать угольную пасту подобно тому, как выдавливается ртутная капля у стационарных ртутных электродов, при этом легко обновлять активную поверхность, добиваясь достаточной воспроизводимости. Для приготовления угольной пасты используется подходящий органический растворитель или силиконовое масло. В некоторых случаях эти вещества могут принимать участие в реакциях, которые происходят при предварительном концентрировании определяемых соединений.

Для правильного выбора оптимальных условий определения и возможности заранее оценить предел обнаружения, воспроизводимость, правильность и избирательность нужно знать основные электрохимические параметры исследуемой системы. Источником этих сведений могут быть литературные данные, однако необходимо учитывать, что инверсионные методы применяются для анализа очень разбавленных растворов, и если Литературные данные относятся к макроконцентрациям, то их следует экспериментально проверить, подтвердить и скорректировать, прежде чем привлекать для выбора условий инверсионных определений.

3.2. Электрохимический процесс

Электрохимический процесс, как правило, складывается из 1) стадии подвода электроактивного вещества к электроду; 2) переноса заряда между электроактивным веществом и электродом; 3) отвода продуктов реакции переноса заряда от электрода или образование амальгамы, пленки на поверхности электрода

Электродная реакция может также включать гомогенную реакцию в растворе (предшествующую, параллельную или последующую) или параллельные реакции веществ, адсорбированных на поверхности электрода. На кинетику электрохимического процесса заметное влияние оказывают побочные реакции в растворе и на поверхности электрода, а также строение двойного электрического слоя, которое значительно меняется вследствие адсорбции компонентов системы. Эти факторы требуют учета при использовании определенной электрохимической реакции для электроаналитического определения.

Чтобы описать электрохимическую реакцию при помощи простых зависимостей, надо упростить условия протекания электрохимического процесса введением достаточного избытка индифферентного (основного) электролита.

При этом электропроводность раствора становится достаточно высокой, а омическое падение напряжения между электродами небольшое

$$U = E_a - E_c + IR \approx E_a - E_c \quad (2.1)$$

E – напряжение, подаваемое на электроды; E_a и E_c – потенциалы анода и катода; I – ток; R – сопротивление электролитической ячейки. Членом IR пренебрегаем, но при точных измерениях, особенно в системах с конвективным диффузионным переносом вещества (электролиз с перемешиванием раствора, вращающийся электрод), надо использовать трехэлектродную схему, т.к. протекающий ток сравнительно велик.

При избытке индифферентного электролита ионы его осуществляют перенос зарядов в растворе, и поэтому миграционный ток электроактивного вещества пренебрежимо мал.

Например, для одно-однозарядного электролита, катион которого электроактивен, миграционная составляющая тока (выражен-

ная числом переноса t) в отсутствие индифферентного электролита равна

$$t = \frac{c\lambda_+}{c\lambda_- + c\lambda_+} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (2.2)$$

В присутствии же его 100-кратного избытка миграционная составляющая уменьшается до

$$t' = \frac{c\lambda_+}{c\lambda_- + c\lambda_+ + 100c\lambda'_+ + 100c\lambda'_-}. \quad (2.3)$$

λ, λ' – подвижности ионов электроактивного вещества и индифферентного электролита.

В присутствии индифферентного электролита ионная атмосфера образуется исключительно ионами электролита, поэтому коэффициенты активности электроактивных компонентов в растворе приблизительно постоянны в течение измерения и их можно включить в константу скорости, тогда можно пользоваться концентрациями, а не активностями. Коэффициенты диффузии электроактивных веществ также практически постоянны при этих условиях.

Если отсутствуют ПАВ, можно с некоторым приближением считать, что строение двойного электрического слоя (ДЭС) не меняется во время измерения и изменением электрокинетического потенциала можно пренебречь.

Электрохимический процесс в целом может контролироваться различными процессами: скоростью массопереноса, кинетикой химической реакции, частично процесс может контролироваться образованием осадка на электроде.

Если реакция переноса заряда $Ox + ne \xrightleftharpoons[Ka]{Kc} Red$ контролирует в целом электрохимический процесс, то уравнение зависимости тока от потенциала, то есть уравнение поляризационной кривой, имеет вид

$$\begin{aligned} I &= nFSk_s \left\{ c_{ox}^* \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] - c_{red}^* \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \right\} = \\ &= I^0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где S - площадь поверхности электрода, k_s - константа скоро-

сти, c_{ox}^* , c_{red}^* – концентрации частиц Ox и Red на поверхности электрода, α – коэффициент переноса заряда, I^0 – ток обмена, η – перенапряжение.

Поляризационная кривая, описываемая уравнением (2.4) получается только при очень медленных реакциях переноса заряда, тогда даже при пропускании тока концентрации у поверхности электрода c_{ox}^* , c_{red}^* равны концентрациям в объеме раствора c_{ox}^0 , c_{red}^0 .

Электродные процессы, контролируемые массопереносом, делятся на стационарные, когда концентрационный градиент в растворе имеет постоянную величину, I , E – во времени не меняются, непосредственно измеряется зависимость тока от потенциала; и нестационарные, когда $\Delta c = f(t)$, где t – время, I , $E = f(t)$. В этом случае измерение проводится таким образом, что контролируется либо I , либо E , а исследуется зависимость другой величины от времени.

Стационарное состояние в системе достигается, если изменение концентрации вследствие электролиза компенсируется принудительной конвекцией (при перемешивании раствора, вращении или вибрации электрода), или очень маленький электрод помещается в большой объем раствора, тогда изменение концентрации компенсируется диффузией или естественной конвекцией. Вторым случаем используется редко, так как при этом наблюдается низкая сходимость результатов, нельзя внести поправку на естественную конвекцию. Напротив, первый способ важен при инверсионных определениях, так как в указанных условиях идет предварительное накопление вещества на электроде.

Вблизи электрода при стабилизированном состоянии устанавливается стационарное распределение электроактивного вещества, называемое диффузионным слоем Нернста δ . Внутри него нет конвективного перемещения электролита, концентрационный градиент электроактивных веществ определяется исключительно диффузией. Процесс предварительного накопления можно описать уравнением предельной плотности тока

$$I = \frac{nFD_{ox}}{\delta} c_{ox}, \quad (2.5)$$

где D – коэффициент диффузии, а c_{ox} концентрация окислен-

ной формы в объеме раствора.

Уравнение (2.5) является приближенным. Предположение о нулевой и линейном концентрационном градиенте и диффузионном слое не выполняется на практике. Электролит будет в покое только у поверхности электрода, интенсивность движения растет в направлении, перпендикулярном этой поверхности до тех пор, пока на определенном расстоянии от нее не достигает постоянного значения. Это расстояние равно толщине так называемого пограничного слоя δ_0 , которая для ламинарного движения раствора приблизительно равна

$$\delta_0 \approx \left(\frac{lv}{u_0} \right)^{1/2}, \quad (2.6)$$

l - соответствующий размер электрода, v - кинематическая вязкость ($v = \eta/\rho$, η - динамическая вязкость раствора, ρ - его плотность), u_0 - средняя скорость перемещения раствора относительно электрода. Концентрационный градиент в области диффузионного слоя также является линейным.

Уравнение катодной поляризационной кривой для процессов, контролируемых как скоростью переноса заряда, так и скоростью массопереноса в стационарных условиях выглядит так:

$$\frac{I_{nped} - I}{I} \frac{\chi_{red}}{\chi_{ox}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] + \frac{\chi_{red}}{nFk'} \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'}) \right],$$

$$\text{где } \chi_{ox} = \frac{nFD_{ox}}{\delta_{ox}}; \quad \chi_{red} = \frac{nFD_{red}}{\delta_{red}}.$$

Для обратимых систем k' - достаточно большая величина, поэтому пренебрегаем вторым членом и после преобразования можно получить уравнение обратимой катодной вольтамперной волны с по тенциалом полуволны $E_{1/2}$:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_{red}}{\chi_{ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{nped} - I}{I} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{nped} - I}{I}. \quad (2.8)$$

Для необратимых систем можно пренебречь первым членом, тогда

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFk'}{\chi_{ox}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{I_{nped} - I}{I} = (E_{1/2,c})_{irr} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{I_{nped} - I}{I}. \quad (2.9)$$

Возможен контроль электрохимического процесса в целом кинетикой химической реакции. Причем электроактивные вещества могут возникать в результате химической реакции из электронеактивных, присутствующих в растворе, кроме того, исходные вещества могут регенерироваться из продуктов электродной реакции - параллельная химическая реакция или продукт электродной реакции может вступать в химическую реакцию с образованием другого (последующая химическая реакция).

Параллельная и последующие химические реакции в методах с электрохимическим растворением обычно приводят к потерям осажденного вещества. Такие определения успешны, если в результате последующей химической реакции вещество осаждается на электроде. Предшествующие реакции идут при предварительном накоплении из комплексообразующей среды.

Важны в инверсионных методах анализа процессы, частично контролируемые образованием осадка на твердом электроде. Образование осадка идет в результате процессов электрокристаллизации, когда выделяемое вещество внедряется в кристаллическую решетку электрода. Движущей силой процессов электрокристаллизации является перенапряжение. Причем может осаждаться вещество на электроде из другого инертного материала, возможно, что металл анодно растворяется с образованием ионов, которые реагируют с компонентами раствора, давая малорастворимые осадки, формирующие на электроде пленку. Наконец, компоненты раствора могут участвовать в электродной реакции анодного окисления металла, непосредственно образуя поверхностную пленку. Процесс осаждения можно осуществить двумя способами. Частица в растворе диффундирует к поверхности электрода, частично десольватируется, затем диффундирует по поверхности электрода к месту постройки кристаллической решетки электрода. При осаждении на твердых электродах преобладающим является механизм поверхностной диффузии, при работе же с ртутными электродами предполагается, что формирование пленки протекает прямо на активных центрах без предшествующей поверхностной диффузии; причем число активных центров в определенной мере зависит от потенциала электрода и присутствия ПАВ. Частица может из раствора непосредственно диффундировать к месту постройки кристаллической

решетки. На этом месте происходит перенос заряда, полная десольватация и внедрение частицы в кристаллическую решетку. Причем, заряд частицы нейтрализуется не полностью. Сформированную таким образом частицу называют адатомом. Он связан с электродом адсорбционной связью, имеющей характер сильной полярной химической связи. Десольватация требует значительной энергии. Часто электроактивная частица не присутствует в растворе, а образуется в результате предшествующей химической реакции. В таких случаях скорость химической реакции может участвовать в контроле скорости всего процесса. Как правило, на электроосаждение влияет адсорбция ионов и молекул на электроде. Процессы электроосаждения могут контролироваться скоростью реакции переноса заряда (особенно на ртутных электродах, для которых перенапряжение кристаллизации меньше, чем для твердых электродов) либо скоростью переноса частиц через межфазовую границу и скоростью поверхностной диффузии.

3.3. Эффективность предварительного накопления

Предварительное накопление проводится при заданном постоянном потенциале, находящемся в области потенциалов предельного тока осаждаемого вещества в перемешиваемом растворе. Если электролиз протекает не очень долго, объем раствора, подвергаемого электролизу не очень мал, то значительного убывания осаждаемого вещества из раствора происходить не будет и предельный ток можно считать постоянным в течение электролиза (в обычных определениях $V_{рт.капли} = 1$ мкл, и раствора – 10 мл, за $t_{эл-за}$ концентрация вещества в ртути увеличивается в $10^2 - 10^3$ раз по сравнению с концентрацией в растворе, а концентрация в растворе уменьшится на 10%). Количество осажденного вещества можно оценить по за-

кону Фарадея $m = \frac{I_l \cdot t \cdot M}{nF}$, где m – масса осажденного вещества, I_l – предельный ток, t – время предварительного электролиза, n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции, F – число Фарадея, M – молекулярная масса.

В случае ртутных электродов концентрацию осажденного металла в ртути можно выразить соотношением m/V , где V – объем

капли или ртутной пленки. Для ртутной капли ($V = 4/3\pi r_0^3$, r_0 – радиус капли) концентрация исследуемого вещества в капле после электролиза равна

$$c_M = \frac{3I_l t}{4\pi r_0^3 nF}; \quad (3.1)$$

для ртутной пленки с площадью поверхности S и толщиной l концентрация вещества в пленке приблизительно равна

$$c_M = \frac{I_l t}{lSnF}. \quad (3.2)$$

Если определение проводится в очень малых объемах раствора, то наблюдается значительное изменение концентрации вещества в растворе, тогда

$$m = \frac{QM}{nF} = \frac{\int_0^t I_l M dt}{nF}. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) нельзя использовать непосредственно для оценки количества осажденного вещества в отличие от (3.2 и 3.1), так как зависимость I_l от t обычно неизвестна. При достаточно большом времени электролиза и малых объемах раствора вещество полностью осаждается из раствора на электроде.

Для оценки эффективности предварительного накопления должна быть известна величина I_l . Для подвешенного РКЭ $\sim 0,5$ мкА при $c_{в-ва}$ в растворе 10^{-5} моль/л, что после пятиминутного электролиза ($n = 1$, $r_0 < 0,05$ см) соответствует $c_{в-ва}$ в амальгаме $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Если же концентрация вещества в растворе меньше 10^{-5} моль/л, предельный ток измерить нельзя, однако его можно оценить на основе измерений при более высоких концентрациях и линейной экстраполяции к требуемой концентрации. Поскольку для ртутных пленочных электродов отношение площади пленки к ее объему во много раз выше, чем для РКЭ (l от 1 до 10 мкм), то электролиз на РПЭ при одинаковых условиях приводит к образованию значительно более концентрированных амальгам.

Для предварительной оценки эффективности накопления не всегда необходимо измерять величину предельного тока, ее можно вычислить, используя различные соотношения, особенно подходящим является уравнение

$$I_l = \frac{nFD_{ox}}{\delta_{ox}} c_{ox}^0.$$

Известно полуэмпирическое уравнение для предельного тока на стационарный сферический электрод

$$I_l = 4\pi r_0 nFD_{ox} c_{ox}^0 + knr_0^2 D_{ox}^{2/3} c_{ox}^0 u^{1/2}, \quad (3.4)$$

где c_{ox}^0 – объемная концентрация вещества, D_{ox} – коэффициент диффузии, r_0 – радиус капли, u – скорость перемешивания, k – константа пропорциональности, равная отношению скорости вращения к скорости потока электролита у поверхности электрода (определяется экспериментально для данной геометрии ячейки и вязкости раствора). При скорости вращения, равной нулю и $t = \infty$,

$$I_l = 4\pi r_0 nFD_{ox} c_{ox}^0 \quad (3.5).$$

I_l зависит от квадратного корня из величины u , следовательно, увеличение скорости перемешивания приводит к росту I_l только до предельного значения, кроме того, происходит деформация капли или даже ее отрыв при скорости перемешивания большей, чем 1000 об/мин.

Предложены уравнения для предельного тока на плоский, конический, трубчатый электроды, для горизонтального и вертикального вращающихся проволочных электродов, вибрирующих электродов.

В инверсионных электрохимических методах анализа наиболее широкое применение нашли сферический электрод в перемешиваемом растворе (подвешенный РКЭ), плоский и цилиндрический (проволочный) стационарные и вращающиеся электроды (твердые или ртутные пленочные). Сейчас среди ртутных пленочных и твердых электродов значительное распространение получил вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), который имеет по сравнению с другими два преимущества: 1) имеется строгая гидродинамическая теория для потока раствора к этому электроду, позволяющая проводить математическую обработку экспериментальных данных с такой же точностью, как для РКЭ; 2) активная поверхность электрода при обновлении гораздо легче воспроизводится, обновление достигается полированием.

Предельный ток для реакции, контролируемой переносом вещества, для ВДЭ рассчитывается по уравнению

$$I_d = 6,2 \cdot 10^{-4} n F A F A_{ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (3.6)$$

ω – угловая скорость вращения диска, $\omega = 2\pi f$, где f – частота вращения, ν – кинематическая вязкость.

Для процесса, контролируемого скоростью переноса и реакцией переноса заряда для тока на ВДЭ имеем

$$I = \frac{n F S D_{ox} c_{ox}^0}{1,61 D_{ox}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} + (D_{ox} / k_s)}. \quad (3.7)$$

k_s – константа скорости реакции переноса заряда при заданном потенциале.

Приближенные уравнения, на основе которых можно обсуждать эффективность предварительного накопления при данных условиях, получены из предположения о равномерном распределении осажденного вещества в объеме ртути. Такая ситуация возникает обычно через некоторое время после уменьшения электролитического тока до нуля, поэтому в большинстве инверсионных методов нужна стадия успокоения, чтобы произошло выравнивание концентраций во всем объеме ртути.

3.4. Оценка эффективности электролиза в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН)

Метод ИВА с индикаторными РКЭ и РПЭ называют амальгамной полярографией с накоплением. Одним из способов повышения чувствительности определений методом АПН является повышение эффективности стадии предварительного накопления. Это возможно, если добиться увеличения константы электролиза. В перемешиваемом растворе константа электролиза определяется уравнением

$$K_{эл} = \frac{I}{S c} \quad (4.1)$$

I – ток электролиза (А), концентрация (г-ион/мл) ионов металла в момент времени электролиза t (сек), S – поверхность электрода, см².

Формула (4.1) справедлива как при наличии, так и в отсутствие истощения при электролизе.

Простейший случай расчета $K_{эл}$ при электролизе в условиях практического отсутствия истощения раствора заключается в следующем.

Пусть $b = \frac{K}{nF} S \frac{t}{V} \leq 0,1$. V – объем раствора, мл ; n - число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион, F - постоянная Фарадея.

На отсутствие истощения может указывать также постоянство тока электролиза. Тогда

$$K_{эл} = \frac{I_0}{c_0} \quad (4.2).$$

I_0 – ток электролиза, c_0 – концентрация раствора в данный момент электролиза, практически равные начальному току и начальной концентрации раствора, если отсутствует истощение. В этих условиях вместо I можно мерить q – количество электричества, прошедшего через электрод

$$q = I_0 t, \quad (4.3)$$

$$K_{эл} = \frac{q}{Sc_0 t} \quad (4.4).$$

Величину q можно найти по формуле (4.3) и по площади под анодным зубцом при условии 100 %-го выхода металла из капли в процессе анодного растворения металла из амальгамы при снятии анодных полярограмм с помощью обычной процедуры, применяемой в АПН, то есть при линейном изменении потенциала со скоростью 400 – 600 мВ/мин. Для обеспечения 100 % выхода металла из амальгамы целесообразно применять прием остановки потенциала.

Прием состоит в том, что после достижения анодного предельного тока (на несколько сотых вольт положительнее анодного пика: больше 34/ n мВ для обратимого анодного пика) изменение потенциала останавливается и далее на ленте самописца записывается кривая спада предельного тока практически до нулевого значения. Остановка потенциала не влияет на площадь анодного пика, так как предельный ток не зависит от потенциала электролиза.

При наличии истощения раствора оценить величину константы электролиза можно следующим образом

$$\frac{I}{I_0} = \frac{c}{c_0} = e^{-b} \quad (4.5), \quad \lg I = \lg I_0 - \frac{K}{2,3nF} \frac{S}{V} t \quad (4.6).$$

Из (4.6) следует, что на графике в координатах $\lg I - t$ должна получиться прямая линия, из углового коэффициента которой определяется константа электролиза

Отрезок на оси ординат при $t = 0$ (полученный экстраполяцией прямой на графике) дает в соответствии с формулой (4.6) величину $\lg I_0$, где I_0 - начальный ток электролиза. Зная I_0 , c_0 , можно вычислить константу по формуле (4.2).

Описанные формулы для оценки константы электролиза на практике неудобны, так как концентрации растворов в АПН малы, токи, следовательно, тоже малы, сравнимы с остаточным током и не могут быть измерены с достаточной точностью.

Но ток электролиза, нужный для расчета $K_{эл}$ из формулы (4.6) можно вычислить косвенно из зависимости площади под анодным пиком q или его глубины I от времени из соотношений

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (4.8), \quad I = \left(\frac{q}{t} \right) \frac{dI}{dt} \quad (4.9).$$

По формуле (4.9) ток электролиза можно вычислить из кривой на графике в координатах $q - t$ по тангенсу угла касательной в данной точке кривой или из кривой на графике в координатах по тангенсу угла касательной этой кривой, умноженному на постоянный коэффициент q/t , который не зависит от времени электролиза и концентрации ионов в растворе и может быть определен по одному из анодных пиков.

Удобно применить для расчета величины $K_{эл}$ формулу (4.4), но она применима только при отсутствии истощения раствора, кроме того, в этом случае нужно знать концентрацию ионов в растворе. Можно вычислить величину $K_{эл}$ при наличии истощения, когда не требуется измерение тока электролиза и не надо знать концентрацию ионов в растворе. Исходя из формулы для степени истощения раствора γ

$$\gamma = 1 - e^{-b} \quad (4.10), \text{ с учетом (4.2)}$$

$$K_{эл} = \frac{2,3nF}{t} \frac{V}{S} \lg \frac{1}{1-\gamma} \quad (4.11) \quad \text{или} \quad \lg \frac{1}{1-\gamma} = \frac{K_{эл}}{2,3nF} \frac{S}{V} t \quad (4.12).$$

Если знать степень истощения раствора γ в момент времени t , то $K_{эл}$ можно рассчитать из (4.11).

Если известны величины степени истощения в разные промежутки времени, то на графике в координатах $\lg \frac{1}{1-\gamma}$, t получается прямая линия, выходящая из начала координат, угловой коэффициент прямой позволяет определить $K_{эл}$ по формуле, тождественной формуле (4.9). Причем для висящей капли $\frac{V}{S} = \frac{r}{3}$, для РПЭ $\frac{V}{S} = l$, l – толщина ртутной пленки.

Способы вычисления степени истощения γ

Определять степень истощения из выражений (4.7), (4.8), (4.10) неудобно

$$\gamma = 1 - \frac{I}{I_0}.$$

Количество электричества q , затраченное на выделение металла в амальгаму (при 100% выходе по току), связано со степенью истощения раствора очевидным соотношением

$$q = n\gamma_0 V \quad (4.14), \quad \gamma = \frac{q}{nFc_0 V} \quad (4.15).$$

На практике величину q вычисляют по площади под анодным пиком. Если дополнительно известна площадь под анодным пиком q_∞ при $\gamma = 1$ (полное истощение), то $\gamma = q/q_\infty$ (4.16). Учитывая пропорциональность между площадью под анодным пиком и его глубиной, вместо (4.16) можно записать

$$\gamma = \frac{I}{I_\infty} \quad (4.17);$$

I_∞ – глубина анодного пика при условии полного истощения раствора во время предварительного электролиза.

Если известно время $t_{1/2}$, когда $I = 1/2$ и $\gamma = 0,5$, из выражения (4.11) для вычисления константы электролиза учитываем, что $\lg \frac{1}{1-\gamma} = 0,3$;

$$K_{эл} = \frac{0,69nF V}{t_{1/2} S} \quad (4.18).$$

Практическое неудобство для использования данного пути за-

ключается в том, что время электролиза до полного истощения, необходимое для определения I_∞ и q_∞ слишком велико.

Можно вычислить I_∞ из кривой $I - t$, легко получаемой на практике.

В формуле (4.11) правая часть не зависит от величины t , тогда

$$\frac{1}{t} \lg \frac{1}{1-\gamma} = \text{const.}$$

Рассмотрим на графике $I - t$ две точки t_1 и $t_2 = 2t_1$. Из (4.19) имеем $(1 - \gamma_1)^2 = 1 - \gamma_2$ (4.20) или

$$\gamma_1 = 2 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (4.21).$$

Учитывая (4.17) получаем, что

$$\gamma_1 = 2 - \frac{I_2}{I_1} \quad (4.22).$$

Отсюда вычисляется γ из выражения (4.11). Далее от формул (4.22), (4.17) переходим к выражению

$$I_\infty = \frac{I_1}{2 - \frac{I_2}{I_1}} \quad (4.23).$$

Более точные результаты дает графический расчет, если на графике $I - t$ выбрать несколько пар значений времени, удовлетворяющих условию $t_2 = 2t_1$ и для каждой пары вычислить значение γ по формуле (4.22), а затем построить график в координатах $\gamma - I$.

Видно из уравнения (4.17), что график – прямая линия, выходящая из начала координат с угловым коэффициентом равным I_∞ . Выбирая затем на этой прямой точку при γ_1, I_1, t_1 вычисляем константу электролиза по формуле (4.11).

Если в условиях истощения вычислить константу электролиза по уравнению (4.4), полученное значение будет отличаться от истинного на величину

$$\frac{K_{эл}}{K^*} = \frac{2,3}{\gamma} \lg \frac{1}{1-\gamma}.$$

Это выражение получается, если разделить (4.4) на (4.11) и учесть (4.14), например, если $\gamma = 0,5$, то $K^* = 0,7 K$, то есть K^* на

30% ниже истинного значения $K_{эл}$.

Чем больше величина константы электролиза, тем процесс предварительного накопления эффективнее. Можно повысить константу электролиза, увеличивая интенсивность перемешивания. При этом перемешивание раствора возможно струей инертного газа, магнитной мешалкой или механической, ультразвуком. При перемешивании инертным газом нужно учитывать положение струи газа относительно индикаторного электрода. В любом случае недопустимо разбрызгивание раствора. Повышается чувствительность определения и при уменьшении анализируемого объема. Иначе говоря, при электролизе необходимо правильно выбрать не только потенциал и время электролиза, но и гидродинамические условия при постоянных характеристиках индикаторного электрода.

3.4. Процесс растворения и методы его исследования

Для осуществления стадии анодного растворения электрохимические условия следует изменить таким образом, чтобы происходило растворение осадка или растворение металла из амальгамы, и кроме того, необходимо контролировать некоторый электрический параметр, величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества. В практике в большинстве случаев используют для исследования процессов растворения вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала (ВАМ ЛП). Главное преимущество этого метода заключается в возможности использования без изменений современных полярографов с двух- или трех-электродной ячейкой. Метод пригоден как при использовании стационарных ртутных капельных и пленочных электродов, так и при работе с твердыми электродами, а также в условиях конвективной диффузии. Этот метод достаточно полно проработан теоретически и многократно проверен на практике.

Недостатком метода является относительно небольшая разрешающая способность и отрицательное влияние емкостного тока, который проявляется особенно при определении очень малых количеств веществ в том, что искажает пики растворения и снижает точность измерения их высоты. Существенное улучшение разрешающей способности достигается при производном или разност-

ном методе, однако разностный способ для практического использования все же достаточно трудоемкий. Для осуществления стадии электрорастворения можно использовать и хронопотенциометрию, хроноамперометрию, кулонометрию. Из этих методов преимуществом обладает хронопотенциометрический метод, который дает более воспроизводимые результаты при более низких пределах обнаружения, чем ВАМ ЛП.

Для снижения пределов обнаружения и увеличения разрешающей способности можно применить вольтамперометрию с постоянным и переменным током (табл. 1).

3.5. Вольтамперометрия со стационарными ртутными и твердыми электродами при линейном изменении потенциала

Инструментальная техника этих методов близка к классической полярографии, но вместо РКЭ используются стационарные электроды и измеряется мгновенный ток. Скорость изменения потенциала может колебаться от нескольких десятков до сотен милливольт в секунду и до единиц и десятков вольт в секунду. Измерительная схема аналогична схеме в классической полярографии.

При высоких скоростях поляризации требуются потенциостат и осциллограф.

Теоретические основы метода ВАМ ЛП разработаны были Рендлсом и Шевчиком для электродных обратимых процессов в условиях полубесконечной диффузии.

Изменения потенциала во времени происходит по линейному закону $E = E_i \pm vt$, где E_i - начальный потенциал, v скорость развертки потенциала. Для катодного процесса, если выбраны так, что вещество ox не восстанавливается, то можно считать, что концентрация в объеме раствора c_{ox} совпадает с концентрацией в начале электролиза $c_{ox}(x,0)$, а концентрация вещества Red равна нулю.

$$\begin{aligned} \text{Пусть} \quad c_{ox}(x,t) &\rightarrow c_{ox}^0 \quad \text{для} \quad x \rightarrow \infty \\ c_{red}(x,t) &\rightarrow 0 \quad \text{для} \quad x \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Считаем, что обе формы электроактивного вещества растворимы в воде. Для описания процесса необходимо решить 2-й закон

Фика

$$\frac{\partial c_{ox}(0,t)}{\partial c_{red}(0,t)} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \quad (5.1),$$

при граничных условиях

$$1. \frac{c_{ox}(0,t)}{c_{red}(0,t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{0'})\right] \exp\left[-\frac{nF}{RT}vt\right],$$

$$2. D_{ox}\left(\frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} + D_{red}\left(\frac{\partial c_{red}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$$

(т.е. сумма потоков *ox* и *red* у поверхности электрода равна нулю). При решении Шевчиком и Рендлсом получено было уравнение *I* – *E* -кривой:

$$I_l = \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} S D_{ox}^{1/2} c_{ox}^0 v^{1/2} p\left(\frac{nF}{2RT}vt\right) \quad (5.2),$$

максимальное значение функции $p = 0,4463$, зависимость $p - \frac{nF}{2RT}vt$ похожа на полярограмму. Для максимального тока (тока пика) справедливо уравнение

$$I_p = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} S D_{ox}^{1/2} c_{ox}^0 v^{1/2}, \quad (5.3)$$

S - площадь электрода.

Потенциал максимума (пика) на вольтамперной кривой определяем по уравнению

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF}, \quad (5.4)$$

а потенциал полупика по уравнению

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,1 \frac{RT}{nF}. \quad (5.5)$$

Из уравнений (5.3), (5.4) следует, что такие кривые можно использовать для аналитических целей, как волны в классической полярографии.

Положение пика характеризует природу вещества и не зависит от его концентрации, а высота пика пропорциональна концентра-

ции вещества. Чувствительность определения увеличивается пропорционально корню квадратному из скорости изменения потенциала и числу электронов, принимающих участие в электродной реакции в степени 3/2 : $I_p \sim n^{3/2}$.

В случае полностью необратимых систем для $I - E$ кривых справедливо уравнение

$$I_{irr} = \frac{n(\alpha n_a)^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} SD^{1/2} c^0 v^{1/2} \pi^{1/2} p' \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} vt \right), \quad (5.6)$$

где α - коэффициент переноса заряда, n_a - число электронов, обмениваемых в стадии, определяющей скорость процесса. Вид функции $\pi^{1/2} p'$ совпадает с видом функции p , максимальное ее значение равно 0,4958. Для тока максимума справедливо соотношение:

$$I_{Pirr} = 0,4958 \frac{n(\alpha n_a)^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} SD^{1/2} c^0 v^{1/2}. \quad (5.7)$$

Потенциал пика E_p также не зависит от концентрации реагирующего вещества, но является сложной функцией константы скорости электродной реакции, коэффициента переноса, числа электронов n_a и скорости развертки потенциала v . С изменением величины v E_p смещается, так при 25°C для αn_a смещение составляет ~ 0,03 В при десятикратном изменении v . Из уравнения (5.7) следует, что в случае необратимых процессов $I - E$ кривые также можно использовать для аналитических определений. Однако чувствительность в случае необратимого процесса ниже, кривая более растянута по оси потенциалов, так для $n = n_a = 1$

$$\frac{I_{Pirr}}{I_p} = 1,11\alpha^{1/2}, \text{ если } \alpha = 0,5, \text{ то } I_{Pirr} = 0,77.$$

Выведено уравнение $I - E$ -кривых в случае, если процесс сопровождается химическими реакциями.

Получены уравнения для обратимых процессов и в случае цилиндрической полубесконечной диффузии

$$I = 1,475 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} v^{1/2} p'', \quad (5.8)$$

где $p'' = f(r, v)$, и для сферического электрода

$$I = \frac{n^{3/2} F^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} c^0}{(2RT\Delta)^{1/2}} \cdot \frac{\partial c(r_0, t)}{c^0}, \quad (5.9)$$

где $\Delta = nF(E_2 - E_1)/RT$, r_0 – радиус электрода. Член $\frac{\partial c(r_0, t)}{c^0}$ пропорционален $r_0^{-1}, D^{1/2}, n^{-1/2}, v^{-1/2}$. Данное уравнение позволяет построить $I - E$ -кривую для различных значений Δ , кривизну поверхности электрода можно учесть, введя поправку $I_S = I_{plan} + I_{corr}$; I_S, I_{plan} – ток через сферический и плоский электроды соответственно, I_{corr} – поправочный член.

$$I_{corr} = \frac{nFSD(c^0 - c^*)}{r_0}, \quad (5.10)$$

c^* – концентрация у поверхности электрода. Для сферического электрода диффузионная задача решена и в случае необратимых систем. Общее выражение для $I - E$ - кривой для плоского и сферического электродов может быть получено с учетом выражений для I_{corr}, I_{plan} . В случае обратимых систем I_{plan} выражается уравнением (5.6), для необратимых – уравнением (5.7). Корректировочный член для обратимых систем равен

$$I_{corr} = \frac{nFSDc^0}{r_0} Q \left(\frac{nF}{RT} vt \right), \quad (5.11)$$

для необратимых

$$I_{corr} = \frac{nFSDc^0}{r_0} Q' \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} vt \right), \quad (5.12)$$

Значения Q, Q' могут быть рассчитаны, их максимальные значения равны 0,7516 и 0,694 соответственно.

Ситуация меняется, если слой металла осаждается не на ртутном, а на твердом электроде, тогда нужно учитывать изменение активности осадка по мере насыщения электродной поверхности. Уравнение $I - E$ - кривой для обратимого осаждения металла на электроде выглядит таким образом

$$I_p = 367 n^{3/2} S c_{ox}^0 D_{ox}^{1/2} v^{1/2} \quad (5.13)$$

$$E_p = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg f_{ox} c_{ox}^0 - \frac{0,0218}{n}. \quad (5.14)$$

Если в электродной реакции принимают участие несколько

веществ, результирующая $I - E$ -кривая является суммарной по соответствующим токам.

На практике надо учитывать возможность искажения формы пика вследствие влияния емкостного тока и омического падения напряжения между электродами. Емкостный ток, протекающий через электрод с поверхностью S при скорости изменения потенциала v равен $I_c = Sl_d v$ (5.15), l_d - дифференциальная емкость двойного электрического слоя при заданном потенциале. Сравнивая фарадеевский и емкостной токи для обратимой реакции на электроде, видим

$$\frac{I_c}{I_p} \approx 2,3 \cdot 10^{-8} \frac{v^{1/2}}{n^{3/2} c^0}, \quad (5.16)$$

т.е. влияние емкостного тока на измеряемый пик возрастает с увеличением скорости развертки потенциала и с уменьшением концентрации электроактивных веществ. Омическое падение наложенного напряжения IR вызывает уменьшение высоты пика, сдвиг потенциала пика и существенное уширение пика, а это приводит к уменьшению предела обнаружения и разрешающей способности метода. Для получения надежных результатов омическое падение напряжения IR не должно превышать 5/n мВ. Если рабочий электрод не слишком мал, влияние омического падения напряжения можно скомпенсировать при помощи трехэлектродной схемы.

3.6. Растворение металлов из стационарных ртутных капельных и пленочных электродов

Для использования полученных соотношений, характеризующих процессы растворения при определении металлов на ртутных электродах, нужно учесть, что концентрация вещества Red должна быть заменена на концентрацию металла в ртути; объем электрода ограничен, поэтому соотношения, полученные для полубесконечной диффузии, нельзя использовать без внесения поправки. Рейнмутом приведено решение уравнения $I - E$ - кривой при растворении металла из его амальгамы в случае обратимой электродной реакции, причем рассматривался случай линейной диффузии металла в плоской ртутной пленке.

$$\bar{I}_0 = nF \left(\bar{f} - \frac{c_{red}^0(Hg)}{S} \right) \left(\sqrt{S' D_{red}^{Hg}} \right) th(l\sqrt{SD}), \quad (6.1)$$

где S' - переменная в пространстве изображений, $\bar{f}$ - изображение функции f , которая должна быть известна для выполнения обратного преобразования и получения строгого уравнения для тока. Для сферического электрода плотность тока определяется уравнением

$$\begin{aligned} \bar{I}_0 = nF \left(\bar{f} - \frac{c_{red}^0(Hg)}{S} \right) \left(\sqrt{S' D_{red}^{Hg}} \right) \cdot ctg \left(r_0 \sqrt{\frac{S'}{D_{red}^{Hg}}} \right) - \\ - nF D_{red}^{Hg} \left(\bar{f} - \frac{c_{red}^0(Hg)}{S} \right) r_0. \end{aligned} \quad (6.2)$$

В уравнение (6.2) входит гиперболический котангенс, и последний член правой части учитывает кривизну диффузионного поля.

Гиперболические члены в уравнениях (6.1.) и (6.2) соответствуют поправке на ограниченность объема электрода. При больших значениях l (толщина пленки) и r_0 уравнения преобразуются в выражения, соответствующие полубесконечной диффузии. Если реакция обратима, т.е. $D_{red} = D_{ox}$ и обе формы вещества растворимы в растворе, из которого происходит электролиз, или в материале электрода можно записать для $r = r_0$, что сумма на поверхности электрода постоянна

$$c_{red(Hg)} + c_{ox(Hg)} = c_{red(Hg)}^0 + c_{ox(Hg)}^0. \quad (6.3)$$

Используя уравнение Нернста и соотношение (5.19), можно вычислить функцию f .

Если продолжительность предэлектролиза небольшая, а скорость развертки потенциала во время анодного растворения накопленного вещества достаточно высокая, поправкой на ограниченность объема капли можно пренебречь и учитывать только поправку на кривизну электрода. Но ее надо учитывать, если толщина диффузионного слоя больше, чем радиус капельного электрода. При обычных условиях метода ИВА со стационарным РКЭ надо учитывать только поправку на кривизну электрода. Тогда для обратимых систем уравнение $I - E$ -кривой можно выразить разницей

уравнений (5.2) и (5.11), а для необратимых – разницей уравнений (5.6) и (5.12). Теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными. Экспериментально подтверждается, что ток пропорционален $v^{1/2}$, ширина пика возрастает с увеличением радиуса электрода r_0 , скорости развертки потенциала и концентрации исследуемого вещества, причем для необратимых систем увеличение концентрации сопровождается более быстрым уширением пика. Для электродов, образованных тонкими ртутными пленками (толщиной от единиц до сотен микрометров) пренебрегать тем, что объем электрода ограничен, нельзя.

Существенно ток растворения зависит от условий накопления. Найдено, что

$$I_p = a(1 - e^{-b}) \quad (6.4),$$

$$\text{где } a = \frac{3K_1 c_{ox}^0 V}{r_0}; \quad b = \frac{4\pi K_{el}}{nF} r_0^2 \frac{t}{V}.$$

K_1 – константа пропорциональности, K_{el} – константа электролиза, зависящая от потенциала электролиза и гидродинамических условий. Это уравнение справедливо, если амальгама гомогенна по концентрации. Из уравнения (5.20) следует, что при $b < 0,1$ $1 - e^{-b} \approx b$, а

$$I_p = ab = \frac{12\pi}{nF} K_1 K_{el} c_{ox}^0 r_0 t, \quad (6.5)$$

$$\text{причем } r_0^2 \frac{\tau}{V} < 0,1 \frac{nF}{4\pi K_{el}}; \quad c_{ox} > 0,95 c_{ox}^0 \quad (6.6)$$

Из (6.5) и (6.6) следует, что для достаточно малых τ и r_0 и достаточно больших V ток пика не зависит от V раствора и изменением концентрации деполяризатора в растворе за время электролиза можно пренебречь (погрешность $< 5\%$). Ток при этом пропорционален τ и r_0 .

$$\text{При } b > 3 \quad I_p = a = 3K_1 c_{ox}^0 V \frac{1}{r_0} \quad (6.7),$$

$$\text{тогда } r_0^2 \frac{t}{V} < 3 \frac{nF}{4\pi K_{el}}; \quad c_{ox} > 0,05 c_{ox}^0.$$

Таким образом, для достаточно малых V и больших τ и r_0 ток пика не зависит от t , прямо пропорционален V и обратно пропор-

ционален r_0 . Наблюдается практически полное выделение анализируемого вещества из раствора.

Для $0,1 < b < 3$ зависимость I_p от V , t и r_0 выражается кривой с максимумом. I_{pmax} достигается при $b = 1,26$. Т.е. при данных t и V радиус капли, соответствующий I_{pmax} вполне определен и является оптимальным. Таким образом, I_p определяется не каждым отдельным параметром, а величиной b – сложной функцией объема, времени и радиуса капли, сложной является и зависимость тока пика от потенциала электролиза.

3.7. Растворение осадка с поверхности электрода

Выполняя расчеты с использованием уравнения $I - E$ -кривой для электрода, покрытого пленкой вещества, которое переходит в электролит в условиях метода ВАМ ЛП, учитывать следует три фактора: 1) кинетику переноса заряда (энергию активации реакции); 2) активность осадка; 3) скорость транспортировки продуктов реакции переноса заряда от электрода.

Возможен ряд случаев. Может иметь место растворение пленок металла или его малорастворимого осадка с поверхности инертного плоского электрода в перемешиваемом растворе, растворение осадка малорастворимых соединений, образующихся при взаимодействии с ионами материала электрода, растворение пленок металла с поверхности электрода в условиях конвективной диффузии (с использованием ВДЭ). Уравнение для тока растворения пленок металла с поверхности инертного плоского электрода показывает, что ток пика пропорционален количеству осадка на поверхности электрода во всех исследованных случаях, а именно, для обратимых и необратимых процессов, для тонких пленок, когда $\gamma Q_0 \ll 1$, для толстых – когда $\gamma Q_0 \gg 1$ (γ – коэффициент пропорциональности, Q_0 – начальное количество вещества, осажденное на электроде, выраженное в единицах количества электричества):

$$Q = nFSDc_{ox}^0 t / \delta. \quad (7.1)$$

Как и для ртутных пленочных электродов, потенциал пика не зависит от концентрации вещества, а зависит от скорости развертки потенциала.

Если металл восстанавливается или окисляется на электроде

до такой степени окисления, в которой он реагирует с каким-либо компонентом раствора с образованием малорастворимого соединения, для вывода общих соотношений важное значение имеет проводимость пленки. Для проводимых пленок справедливы уравнения, подобные уравнениям для растворения металлов с электрода; если пленка имеет малую проводимость, то идет ее ионизация, связанная с переносом электроактивной частицы к поверхности электрода, а затем наступает собственно растворение. Следовательно, растворение пленки нужно рассматривать как электродный процесс с предшествующей химической реакцией. Ток растворения в этом случае – функция, прямопропорциональная количеству осажденного вещества и количеству ионов в растворе, если концентрация ионов достаточно высока по сравнению с минимальной общей концентрацией ионов металла, при которой осадок на электроде еще образуется.

Пленка малорастворимого соединения может быть образована при взаимодействии с ионами материала электрода и ионами раствора. При растворении такой пленки ионы материала электрода, входящие в состав осадка на электроде, восстанавливаются, а затем вновь возвращаются в кристаллическую решетку электрода. Описать $I - E$ кривую этого процесса можно теми же уравнениями, которые справедливы при рассмотрении растворения пленок металла с поверхности плоского инертного электрода.

Если использовать в качестве рабочего вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) и считать, что электродная реакция, обратима, то справедливо следующее соотношение:

$$I^{ВДЭ} = \frac{Q_0}{t} \exp \left[\frac{nF}{RT} vt - \frac{RT}{nFvt} \left(\exp \frac{nF}{RT} vt - 1 \right) \right] \quad (7.2)$$

$$I_p^{ВДЭ} = \frac{nF}{RT} v Q_0 \left(\exp \frac{RT}{nFvt} - 1 \right) \quad (7.3)$$

$$(E_p - E_i)^{ВДЭ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{nF}{RT} t + \frac{RT}{nF} \ln v \quad (7.4)$$

Сравнение $I - E$ -кривых для ВДЭ и плоского стационарного электрода показывает, что кривые похожи, но токи и потенциалы пиков не совпадают по величине. Значения $I_p^{ВДЭ}$ несколько больше

значений I_p , поэтому вольтамперометрия с ВДЭ чувствительнее, чем со стационарным электродом.

3.8 Аппаратура метода инверсионной вольтамперометрии

Индикаторные электроды в инверсионном электрохимическом анализе служат как для накопления определяемого вещества из раствора, так и для исследования процесса растворения. В течение всего процесса характеристики электрода должны сохраняться неизменными (площадь или объем и характер поверхности электрода).

Стационарные ртутные электроды. В инверсионных определениях часто употребляются ртутные электроды (РЭ) благодаря своим выгодным электрохимическим свойствам и особенно благодаря широкой катодной области рабочих потенциалов (перенапряжение Нг на ртути более 1 В). В щелочных водных растворах РЭ можно использовать до потенциалов порядка $-2,6$ В (н.к. э.), с понижением рН потенциал выделения водорода сдвигается к положительным величинам. При изменении рН на единицу это смещение составляет $0,059$ В. Положительная область потенциалов ограничена растворением ртути при $+0,4$ В (н.к.э.) в некомплексообразующей среде. Если в растворе присутствует какое-либо вещество, которое образует нерастворимое соединение или комплекс с ионами ртути, происходит смещение потенциала к еще более отрицательным значениям и тем сильнее, чем менее растворим осадок, чем более устойчив комплекс и чем выше концентрация вещества, образующего осадок или комплекс. Стационарные ртутные капельные электроды можно разделить на два типа: а) висящий РКЭ со стационарным капилляром; б) стационарный РКЭ на металлической или графитовой подложке.

Оба типа электродов имеют определенные преимущества и недостатки, и пригодность электрода данного типа зависит от цели его применения.

Висящие РКЭ. У этих электродов ртутная капля "подвешена" на ртутном столбике в капилляре с внутренним диаметром $0,15 - 0,50$ мм. Капилляр соединен с резервуаром, из которого ртуть выдавливается поршнем (иглой), управляемым микрометрическим

винтом.

Можно использовать и микробюретку, которая присоединяется к приставке с капилляром. В большинстве случаев капилляр электрода прямой и обращен устьем вниз. Встречаются U-образные капилляры, когда устье капилляра обращено вверх (лежащий ртутный КЭ). При этом механическая стабильность капли лучше, более высокая стабильность при отрицательных потенциалах. При любых конструкциях капилляра он должен сохранить вертикальное положение, т.к. наклон даже порядка 5° вызывает изменение размера капли, приводящее в конечном итоге к увеличению высоты вольтамперного пика на 7%. Воспроизводимость величины капли зависит от точности конструкции всего устройства. Висящий РКЭ необходимо при работе термостатировать, так как температура влияет на объем капли (при объеме резервуара 0,2 мл объем РК увеличивается на 6% на 1°C). Результаты, полученные с висящим РКЭ, хорошо воспроизводимы в нейтральных и кислых растворах, в которых используется область потенциалов от $-0,1$ до $-1,2$ В. При более отрицательных потенциалах снижается поверхностное натяжение ртути, раствор проникает в капилляр и капля отрывается. Примерно по этим же причинам хуже воспроизводимость результатов в щелочной среде.

При работе с висящим РКЭ надо соблюдать ряд предосторожностей, предотвращающих отрыв капли. Так, внутренние стенки капилляра и его устье следует покрыть гидрофобным веществом (силиконовое масло, диметилдихлорсилан), который предотвращает поднятие раствора по стенкам капилляра. Если этого не делать, ртутный столбик в капилляре разрывается, а это может привести к отрыву капли. Механический отрыв капли может произойти и тогда, когда в резервуаре со ртутью имеется пузырек воздуха. Кроме того, при отрыве капли ртутный столбик будет втягиваться в капилляр и тем самым быстро нарушается гидрофобное покрытие. Висящая ртутная капля находится в контакте с ртутью в капилляре, поэтому металл, выделяющийся при электролизе, может в результате диффузии проникать в капилляр. Это приводит к уширению вольтамперных пиков (медленная диффузия из капилляра в каплю), а также к частичной потере осажденного металла и тем самым к уменьшению тока растворения I_p и искажению зависимости I_p от

продолжительности электролиза. Обратная диффузия происходит также в период от конца электролиза до начала растворения, например, в течение стадии успокоения, во время замены раствора или при малой скорости поляризации. Влияние обратной диффузии проявляется особенно сильно при малых диаметрах ртутной капли и при длительном электролизе. Если для концентрирования требуется длительный электролиз, то лучше использовать другой тип электрода. Обратная диффузия затрудняется, если капилляр на расстоянии 1 – 2 см от конца сужается на 0,05 мм. По этой же причине иногда лежащий РКЭ более выгоден, так как его капилляр имеет меньший внутренний диаметр. Прежде чем работать с новой каплей, всегда требуется первые 2 – 3 капли убрать, чтобы появилась чистая ртуть и устранилось влияние металла, который продиффундировал до столбика ртути в капилляре.

Стационарные ртутные электроды с инертной подложкой – это ртутная капля, подвешенная на инертный контакт из платины, серебра или золота. При выборе металла для контакта необходимо учесть его растворимость в ртути, смачиваемость ртутью, инертность, возможность образования интерметаллических соединений со ртутью или каким-либо определяемым металлом. Электроды с серебряным и золотым контактом используются мало, значительно шире используются электроды с платиновым контактом. Как правило, ртуть на платиновый контакт осаждается электролитически из раствора соли ртути, для хорошего функционирования электрода обязательно полное покрытие поверхности контакта, иначе даже небольшая часть металла, не покрытая ртутью, вызывает заметное понижение перенапряжения водорода и тем самым сужает рабочую область потенциалов и деформирует кривые. Приготовить такой электрод можно по-разному. Например, платиновую проволоку диаметром 0,2 – 0,4 мм впаивают в стеклянную трубочку, спай шлифуется и полируется. После этого платина травится "царской водкой" так, чтобы впаянный конец платиновой проволоки стал на 0,1 мм ниже поверхности стекла. Такая подготовка улучшает механическую устойчивость капли, и электрод можно использовать даже как вращающийся. Существуют другие способы получения ртутных электродов с платиновым контактом. Если достигается хорошее полное покрытие ртутью поверхности контакта, то поляри-

зационная кривая мало отличается от кривых, полученных на висющем РКЭ. При использовании таких электродов в инверсионных определениях надо учитывать эффект растворения подложки, если в результате электролиза 10^{-7} М растворов концентрация металла внутри капли увеличивается в 100 – 1000 раз и концентрация амальгамы соответствует области возможного образования интерметаллических соединений. Этот эффект проявляется в меньшей степени для электродов с подложкой из платины.

Ртутные пленочные электроды. При уменьшении объема ртути на электроде, которое происходит без одновременного уменьшения его поверхности, за одно и то же время образуется амальгама более высокой концентрации, и тем самым достигается более высокая чувствительность. Этот эффект наблюдается при использовании пленочных ртутных электродов. Пленочный ртутный электрод – электрод с какой-либо инертной подложкой (платина, серебро, графит, стеклоуглерод), на которую наносится очень тонкий слой ртути, порядка 1 – 10 мкм. В таком тонком слое равномерное распределение осажденного металла и обратное выделение его в раствор достигается значительно быстрее, что улучшает разрешающую способность.

Твердые электроды. Твердые электроды в инверсионной вольтамперометрии могут быть приготовлены из благородных металлов, из различных сортов графита или углерода. Это цилиндрические электроды большего (стержень) или меньшего (проволока) диаметра и стационарные или вращающиеся дисковые электроды, у которых активная поверхность имеет форму круга. В любом случае конструкция электродов должна обеспечивать постоянство площади поверхности и воспроизводимость электрохимических свойств. Подходящий электродный материал заплавляется, запрессовывается или клеивается в изолирующий материал, через который пропущен электрический контакт. Изолирующий и электродный материалы выбирают так, чтобы геометрическая поверхность электрода оставалась постоянной, а анализируемый раствор не мог диффундировать между изолирующим и электродным материалом, а также, чтобы электродную поверхность можно было механически обновлять химически или электрохимически активировать. Изолирующим материалом может служить стекло, тефлон, химически и тер-

мически стойкие полимеры. Наиболее применимы в инверсионном анализе дисковые электроды, их рабочая поверхность легко обновляется механически. Конструкция электрода относительно проста. Отличаются по конструкции пастовые угольные электроды, где электродным материалом служит паста из графита со связующим материалом. Она заправляется в трубку с поршнем, который позволяет ее выдавливать, после соскабливания внешнего слоя можно для каждого опыта получать "свежую" электродную поверхность. Применяются дисковые угольные пастовые электроды. Электроды из углерода или графита наиболее часто используются в практике инверсионного электрохимического анализа. Даже самые высококачественные угли, применяемые в качестве материалов для электродов, являются дешевыми и позволяют получать хорошие результаты. Часто используются электроды из спектрального графита, углерода, пропитанных парафином, полиэтиленом, смолами, смесями этих веществ. Пористые угольные или графитовые материалы принципиально нельзя использовать в электрохимическом инверсионном анализе без предварительной подготовки (диффузия раствора в поры, восстановление кислорода в порах, большой емкостный ток).

Весьма универсальным материалом является спектральный графит, пропитанный смесью эпоксидной смолы и полиэтиленамином. Угольные пастовые электроды готовятся также из спектрального чистого графита или угольного порошка, которые диспергированы в подходящих, не смешивающихся с водой веществах. Связующие вещества должны быть малотекучими, вязкими, неэлектроактивными, не должны содержать электроактивных примесей. В качестве связующего используются: нуйол, силиконовое масло, триметилбензол, этилнафталин, четыреххлористый углерод, бензол, бромнафталин и др. В последнее время начали применять для изготовления электродов пиролитический графит, стеклоуглерод. Стеклоуглерод не требует никакой подготовки. Чаще всего такие электроды в виде диска. Электроды из благородных металлов используются в инверсионном анализе все реже и реже. Поверхностные свойства Pt и Au, прежде всего это касается относительно легкого образования на поверхности оксидов, являются причиной осложнений при электроосаждении и растворении пленки металлов

или их малорастворимых соединений.

Электроды сравнения и вспомогательные электроды. Можно использовать в качестве электродов сравнения, как и в классической полярографии ртутное дно или инертные электроды (графит, платина). Основным недостатком этих электродов является недостаточно постоянный потенциал. Кроме того, на дне ячейки ртуть может реагировать с компонентами исследуемого раствора. В большинстве случаев в качестве электродов сравнения используются электроды второго рода: насыщенный каломельный электрод, нормальный каломельный электрод, меркуросульфатный, хлорид-серебряный. Они имеют большую активную поверхность и отделены мембраной от исследуемого раствора. Потенциал этих электродов постоянен даже при большой плотности тока. В качестве вспомогательных используются платиновые или угольные электроды с достаточно большой активной поверхностью. Чтобы уменьшить влияние омического падения напряжения между рабочим электродом и электродом сравнения, солевой мостик, заполненный основным электролитом, необходимо подвести как можно ближе к рабочему электроду.

Электролитические ячейки. Для инверсионного электрохимического анализа пригодны обычные полярографические ячейки. При конструировании необходимо предусмотреть возможность эффективного продувания инертным газом раствора, а в стадии анодного растворения возможность пропускания газа над поверхностью электролита, кроме того, взаимное расположение электрода и мешалки не должно меняться. Ячейка должна термостатироваться, точность определения при этом растет. Мешалка может быть магнитной, однако использование стеклянной мешалки улучшает воспроизводимость движения электролита. Можно перемешивание вести потоком инертного газа, ультразвуком. Если после накопления раствор меняется, то идет значительная потеря осаждаемого вещества в результате окисления на воздухе, поэтому смену электролита следует проводить быстро. Есть ячейки, в которых перенос электродов проводится в инертной атмосфере. Перенос ртутного электрода после накопления без потерь определяемого вещества можно осуществить только с помощью ячейки, в которой электрод постоянно погружен в раствор. Есть специальные ячейки для рабо-

ты с миллилитровыми объемами. Это обычные полярографические ячейки, но меньшего объема, известна ячейка для работы с объемами порядка десятков микролитров.

Измерительная аппаратура для инверсионного анализа. Для различных измерений данным методом можно использовать полярографы или ряд приборов, из которых комплектуется схема: потенциостаты, гальваностаты, усилители тока и напряжения, регистрирующие устройства. Можно применить прибор, состоящий из операционных усилителей, компактных элементов с диаметром 1 – 2 см. Включением различных элементов на входе и выходе (R, C) и в цепи обратной связи усилителя можно получить схемы, выполняющие функции источника напряжения или тока, повторителя напряжения или тока, усилителя, интегратора, дифференцирующего звена и т.д. Можно использовать модульные блоки, содержащие определенное количество элементов, что позволяет за небольшой срок с небольшими затратами собрать различную измерительную аппаратуру. Выпускается и универсальная электроаналитическая аппаратура на основе операционных усилителей, в этом случае не требуется соединять отдельные модули, а необходимая схема составляется с помощью переключателей.

Литература

1. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа./ Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев – М.: Мир, 2003. – 592 с. ISBN5-03-003471-4.
2. Scholz, F. Electroanalytical methods./ F. Scholz– Springer, 2002.– 331 p.
3. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа.: учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб.для студ. вузов / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
5. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа./ Галюс З. М.: Мир, 1974. – 552 с.
6. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику./ Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий.– М.: Высш. шк., 1975. –
7. Брайнина, Х.З.Твердофазные реакции в инверсионной вольт-амперометрии. / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман– М.: Высш.шк., 1990. – 348 с.
8. Скуг, Д. Основы аналитической химии. Т. 2. / Д. Скуг, Д. Уэст ; пер. с англ.– М.: Мир, 1979. – 480 с.
9. Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия (аналитика). Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.
10. Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа./ Г. Юинг– М.:, 1991. – 608 с.
11. Турьян, Я.И. Химические реакции в полярографии. / Я. И. Турьян – М.: Химия, 1998. – 270 с.
12. Турьян, Я.И. Полярографическая каталиметрия. / Я.И. Турьян , О.Е. Рувинский, П.М. Зайцев – М.: Химия, 1980. – 333 с.
13. Каплан, Б.Я. Импульсная полярография./ Б.Я. Каплан – М.: Химия, 1978. – 236 с.
14. Лопатин, Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа./ Б.А. Лопатин. – М.: Высш. шк., 1975.– 222 с.
15. Гороховская, В.И. Практикум по осциллографической поля-

- рографии./ В.И. Гороховская, В.М. Гороховский. – М.: Высш. шк., 1973. – 51 с.
16. Гейровский, Я., Кута Я. Основы поляррографии./ Я. Гейровский, Я. Кута. – М.: Мир., 1965. – 358 с.
17. Выдра, Ф. Инверсионная Вольтамперометрия./ Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова – М.: Мир., 1960. – 253 с.
18. Успехи поляррографии с накоплением. /под.ред. А.Г. Стромберга – Томск: Томск, ун-т, 1973. – 152 с.
19. Плэмбек, Д. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение./ Д. Плэмбек, А. Джеймс– М.: Мир, 1983. – 432 с.
20. Бонд, А.М. Поляррографические методы в аналитической химии./ А.М. Бонд– М.: Химия, 1983. – 345 с.