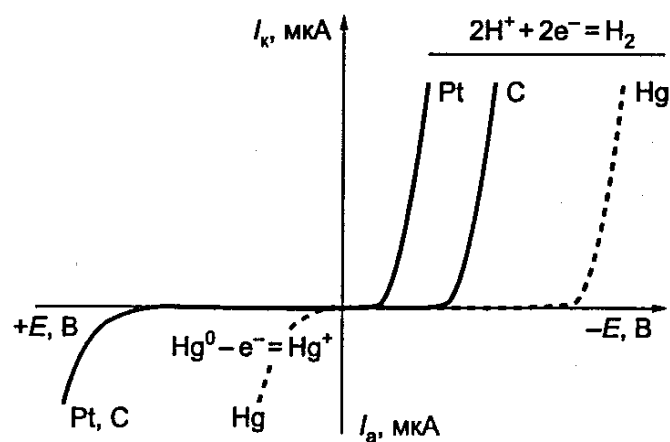


Вольтамперометрия

Вольтамперометрия основана на изучении поляризационных или вольтамперометрических кривых (зависимостей силы тока от напряжения). Электролиз проводят с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление.

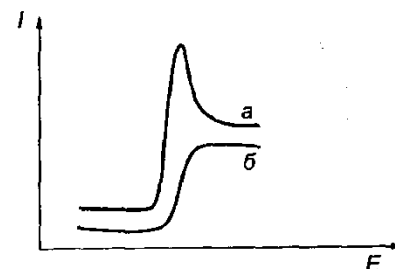
1. Индикаторные электроды. В вольтамперометрии используют любые индикаторные электроды (золотой, платиновый, графитовый, стеклоуглеродный, статический ртутный), кроме капающего ртутного электрода. Индикаторные платиновые или графитовые электроды отличаются от капающего ртутного электрода *интервалом поляризации и не возобновляющейся поверхностью*.

Область поляризации любого электрода, доступная для изучения электрохимических реакций, ограничивается потенциалами электрохимических реакций с участием фонового электролита и материала электрода. Ртутный электрод используют в областях высоких отрицательных потенциалов, вследствие высокого перенапряжения разряда ионов водорода. На графите и платине разряд ионов водорода протекает легче, область поляризации этих электродов ограничена значительно более низкими отрицательными потенциалами.



В области анодных потенциалов использование ртутного электрода ограничено потенциалом окисления ртути. Этот процесс протекает

достаточно легко (при 0 В в щелочной среде и при 0.2-0.4 В в кислой), поэтому ртутный электрод практически неприменим в анодной области потенциалов. Платиновый и графитовый электроды применяют до потенциалов +1,4 – 1,6 В. При более высоких положительных потенциалах на электроде протекают реакции с участием растворенного кислорода.

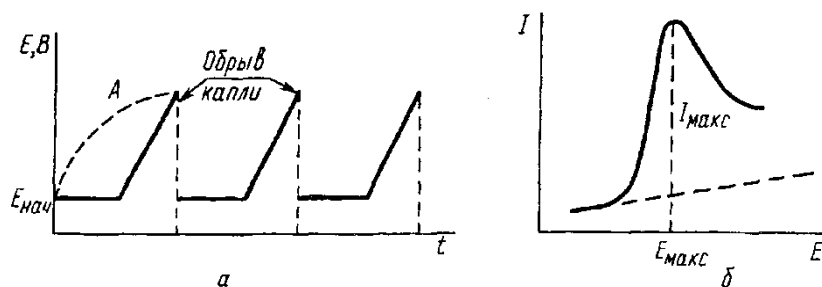


Во время регистрации вольтамперограмм поверхность твердого электрода не возобновляется. Если электрод не вращается, то вольтамперограмма имеет вид (а). Она имеет максимум, после достижения максимума ток падает вследствие обеднения приэлектродного слоя. При вращении электрода в приэлектродном слое возникают условия для стационарной диффузии и зависимость имеет форму, как и в случае классической полярографии (б). Воспроизводимость результатов на вращающемся электроде значительно выше, чем на стационарном. Для получения правильных и воспроизводимых результатов необходимо проводить очистку поверхности электрода перед регистрацией каждой вольтамперограммы, так как поверхность электрода легко загрязняется продуктами электродной реакции. Методы очистки: механические (полировка мелкодисперсным порошком Al_2O_3 на фильтровальной бумаге), химические (обработка концентрированной азотной кислотой при нагревании), электрохимические.

2. Разновидности вольтамперометрических методов

1. Вольтамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала (осцилографическая полярография). В этом методе поляризующее постоянное напряжение, изменяющееся по линейному закону, подают в отличие от классической полярографии с очень высокой скоростью (0,1 – 1 В/с). Развертку потенциала от некоторой начальной величины включают в определенный момент жизни капли, когда ее поверхность практически

достигла максимума. Поэтому развертку потенциала начинают ближе к концу жизни капли ($\sim 0,7t$) (рис. а).

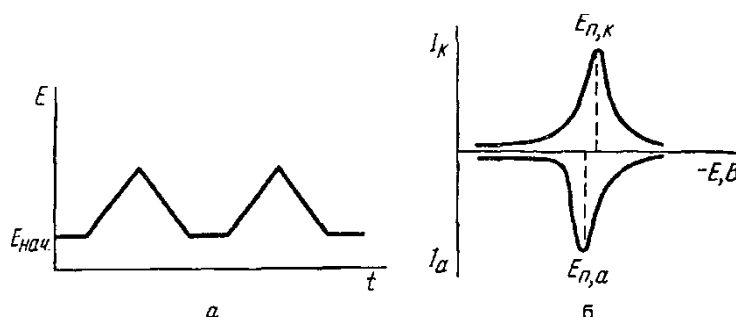


Пилообразная развертка поляризующего напряжения (а) и осциллополярграмма (б)

Высокая скорость развертки потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли. Общий вид осциллополярграммы дан на рис. б. Спад тока объясняется расширением обедненного деполяризатором слоя. Но из-за высокой скорости развертки потенциала обедненный деполяризатором слой недалеко распространяется в глубь раствора, ибо в первые моменты жизни капли электролиза нет, и приэлектродный слой не обедняется. Градиент концентрации высокий, поэтому $I_{макс}$ на осциллополярграмме заметно выше $I_{пред}$ на классической полярограмме.

В пределах промежутка времени, в течение которого происходит развертка потенциала, площадь поверхности электрода постоянна, поэтому емкостный ток ниже, чем при регистрации классической полярограммы на непрерывно растущих и возобновляющихся каплях ртути. Эти две причины и обуславливают повышение чувствительности осциллографической полярографии, по сравнению с классической, на порядок: $c_n \sim n \cdot 10^{-6} M$.

Если в какой-то момент изменить направление развертки (рис. а) и вернуть потенциал к исходной величине, то вместо пилообразной развертки получим так называемую циклическую развертку потенциала (рис. б). В этом случае за время жизни одной капли можно зарегистрировать не только процесс восстановления

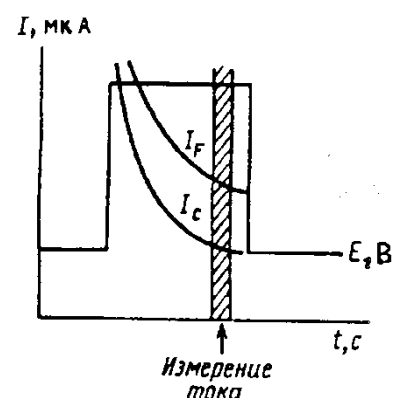


исходного деполяризатора,

но и процесс окисления продукта, полученного при развертке в прямом направлении. Получится так называемая *циклическая полярограмма* (рис. б), которая несет очень полезную информацию об изучаемой окислительно-восстановительной системе.

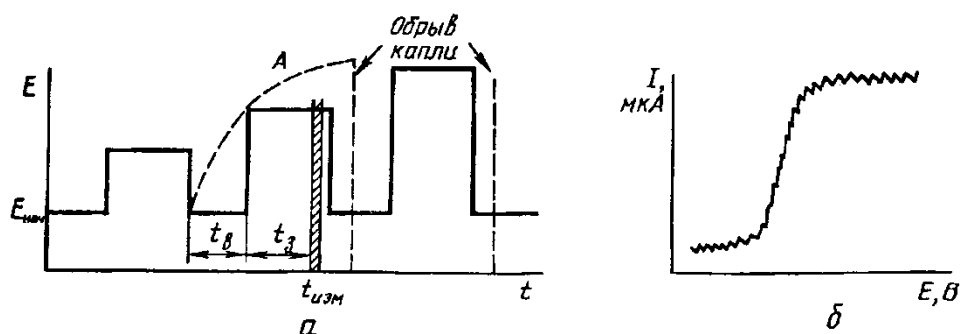
Симметричность катодной и анодной ветвей ($I_k/I_a = 1$ и не зависит от скорости сканирования потенциала, $\Delta E_{k,a} = 0,059/n, \text{ В}$) указывает на обратимость окислительно-восстановительной системы. Это простой и достаточно надежный способ оценки обратимости электродного процесса.

2. *Импульсная полярография.* Чувствительность полярографического анализа определяется величиной остаточного тока, вызванного главным образом зарядом ртутной капли с образованием двойного электрического слоя. Поэтому этот ток называется емкостным. По мере роста капли емкостный ток уменьшается, а после ее отрыва и образования новой капли снова возрастает. В методе импульсной полярографии улучшение соотношения I_F / I_C достигается за счет снижения величины I_C . Для этого поляризующее постоянное напряжение налагают отдельными кратковременными импульсами ($\sim 50 \text{ мс}$), а ток измеряют в конце наложения импульса. Почему именно в конце импульса? После наложения импульса и I_F и I_C резко возрастают, а затем уменьшаются. Токи эти имеют разную природу и поэтому можно провести их временную селекцию. Емкостный ток $I_C \sim e^{-kt}$ затухает быстрее, чем фарадеевский $I_F \sim t^{-1/2}$, поэтому через 20 – 40 мс после наложения импульса он спадает практически до нуля, фарадеевский же ток в этот момент составляет вполне измеримую (после усиления) величину (рис.).



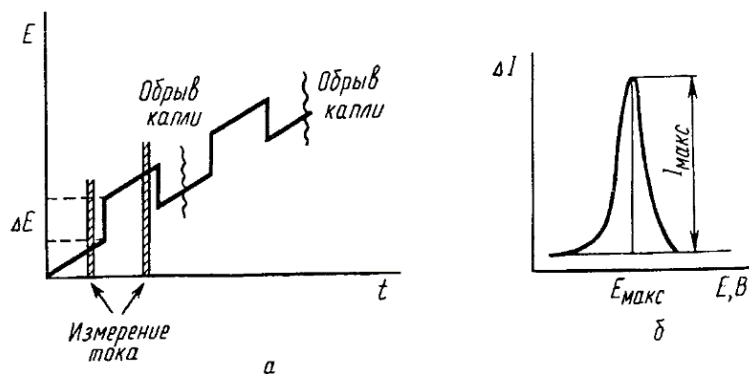
Существует два способа наложения импульсов и соответственно две разновидности импульсной полярографии – нормальная и дифференциальная.

Нормальная импульсная полярография. Это самый простой способ, основанный на измерении тока в конце жизни капли. В этом методе на электрод налагают импульсы постоянного напряжения прямоугольной формы, возрастающие по величине. В промежутках между импульсами потенциал электрода поддерживают таким образом, чтобы фарадеевский ток был пренебрежимо мал. Каждый импульс подают на новую каплю и через 50 мс потенциал возвращается к исходной величине $E_{нач}$ (рис. а).



Нормальная импульсная полярограмма (рис. б) имеет ту же форму, что и классическая. Зависимость предельного тока от концентрации: $I_{пред} = 460nD^{1/2}m^{2/3}t_3^{-1/2}t_в^{2/3}c$, где n – число электронов; D – коэффициент диффузии; m – скорость вытекания ртути; t_3 – время с момента подачи импульса до измерения; $t_в$ – время выдерживания электрода при $E_{нач}$ до подачи импульса. Для нормальной импульсной полярографии величина $c_n \sim 5 \cdot 10^{-7}$ М, разрешающая способность та же, что у классической полярографии ($\Delta E_{1/2} = 0,1 - 0,2$ В).

Дифференциальная импульсная полярография. В этом методе на линейно увеличивающееся постоянное напряжение (5 мВ/с) через равномерные промежутки времени подают одинаковые (20 – 100 мВ) добавочные импульсы в течение ~ 20 мс (рис. а).

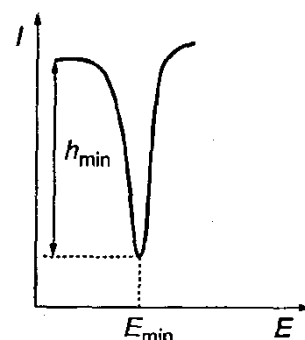


Ток измеряют дважды: до подачи импульса и в конце импульса. Зависимость разности токов ΔI от линейно увеличивающегося постоянного напряжения выражается кривой с максимумом ($E_{\text{макс}} = E_{1/2}$) и называется дифференциальной импульсной полярограммой (рис. б).

Величина предела обнаружения c_n зависит от обратимости электродного процесса: для обратимых процессов $\sim 10^{-8}$ М, для необратимых заметно выше ($\sim 10^{-7}$ М). Разрешающая способность очень высокая: при разности потенциалов пиков 0,04 – 0,05 В пики достаточно хорошо разделяются.

3. Инверсионная вольтамперометрия. Основным принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определяемого вещества на электроде путем электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата. В этом методе используются стационарные электроды.

Индикаторный электрод – стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля) или пленочные ртутные электроды. Ртутный электрод в виде висящей капли применяют для определения ионов металлов, хорошо растворимых в ртути (Tl, Cu, Cd, Pb, Zn, In) или анионов, образующих малорастворимые соединения с ртутью (S^{2-} , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^-).

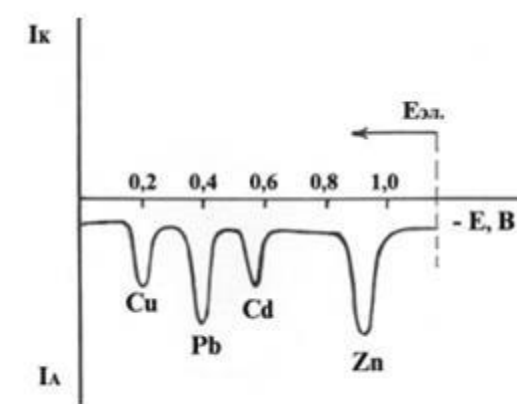


Определяемый ион выделяют из очень разбавленного раствора на ртутной капле электролизом с последующим анодным растворением полученной амальгамы. Процесс накопления протекает при потенциале, соответствующем предельному току. Потенциал минимума E_{\min} — качественная характеристика иона, глубина минимума h_{\min} пропорциональна концентрации иона.

Предел обнаружения на 2 – 3 порядка ниже предела обнаружения классической полярографии 10^{-9} - 10^{-10} моль/л. С увеличением времени накопительного электролиза повышается чувствительность анализа. Для

определения нескольких веществ при совместном присутствии электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливающегося вещества. На инверсионной вольтамперограмме наблюдаются отдельные пики компонентов смеси. Пленочные ртутно-графитовые электроды позволяют получить более воспроизводимые результаты, чем электроды из чистого графита.

При правильном выборе фонового электролита на инверсионной вольтамперограмме можно наблюдать отдельные пики компонентов смеси (рис.).



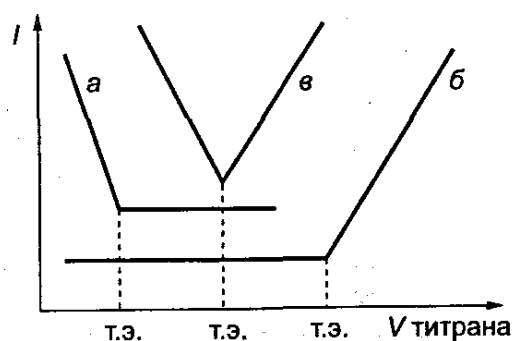
Инверсионная вольтамперограмма пробы речной воды (ИЭ – ртутно-графитовый)

4. Амперометрическое титрование основано на том, что ток, протекающий через полярографическую ячейку, является при некотором фиксированном потенциале функцией объема титранта. При значении потенциала E , соответствующем площадке $I_{пред}$, строят кривую зависимости силы тока от объема титранта и графически находят точку эквивалентности. Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию.

а – определяемое вещество электрохимически активно, а титрант электрохимически неактивен;

б – определяемое вещество электрохимически неактивно, а титрант электрохимически активен;

в – определяемое вещество и титрант электрохимически активны.



При амперометрическом титровании возможно не только определение концентрации, но и изучение механизма реакции. Если химическая реакция протекает ступенчато, то на кривой титрования возможны ступеньки и изломы. Амперометрическое титрование проводят на полярографических установках при тех же условиях, что и полярографирование (добавление фонового электролита, поверхностно-активных веществ). Индикаторными электродами для амперометрического титрования служит вращающийся платиновый или графитовый электрод, ртутный капающий электрод применяют гораздо реже.

Типы реакций в амперометрическом титровании: реакции осаждения, комплексообразования, окисления.

Достоинства амперометрического титрования:

- более высокая точность и чувствительность, чем у методов прямой вольтамперометрии;
- несложное аппаратное оформление;
- экспрессность;
- возможно проведение в разбавленных (до 10^{-5} моль/л), мутных, окрашенных растворах;
- нет необходимости удалять растворенный кислород;
- более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным.