

## ***Вольтамперометрические методы***

Методы анализа, основанные на изучении зависимостей силы тока от напряжения между электродами в электролитической ячейке, называются ***вольтамперометрическими***. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса. Метод предложен в 1922 г. чешским электрохимиком Ярославом Гейровским и назван им ***полярографией***. За развитие теории и практики метода Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия.

Современная вольтамперометрия – высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ. Для ряда элементов метод конкурентоспособен с атомно-абсорбционной спектроскопией. К несомненным достоинствам следует отнести возможность одновременного определения нескольких компонентов (до четырех-пяти) в диапазоне концентраций -  $10^{-8}$  –  $10^{-2}$  М.

***1. Основы метода.*** Суть метода вольтамперометрии – это измерение и расшифровка поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.

***Процессы поляризации электродов.*** В потенциометрическом анализе измерения проводят в состоянии равновесия, в отсутствие тока, протекающего через ячейку. Протекание тока через ячейку приводит к отклонению системы от равновесного состояния. Возникает поляризация электродов, которую можно определить, как разность потенциалов одного и того же электрода при протекании тока ( $E_I$ ) и в его отсутствии ( $E_0$ ).  $P = E_I - E_0$ . Таким образом, ***поляризацией*** называется изменение напряжения ячейки

вследствие кинетических затруднений протекания электродных реакций. Основные причины этих кинетических затруднений: поляризация перехода, концентрационная (диффузная) и химическая поляризация.

*Поляризация перехода* возникает при замедленной разряд-ионизации и обусловлена малой скоростью переноса заряда через границу раздела фаз «раствор-электрод» вследствие высокой энергии активации. Для обратимых электродных реакций, при высоких плотностях тока обмена, поляризация перехода невелика.  $Ag^+_{\text{металл}} \rightleftharpoons Ag^+_{\text{раствор}}$ . Для необратимых же реакций поляризация перехода значительна.

*Концентрационная поляризация* связана с обеднением поверхностного слоя электрода электроактивным веществом. Она возникает в результате замедленного массопереноса, т.е. скорость разряда частиц выше, чем скорость их подачи к электроду.

*Химическая поляризация* возникает в случае влияния на величину потенциала электрода сопутствующих химических реакций, например, комплексообразование или образование малорастворимого соединения.

Благодаря поляризации электродов (казалось бы, негативному и нежелательному явлению) и возможен вольтамперометрический метод анализа.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода (часто называемого рабочим электродом) и электрода сравнения.

Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности индикаторного электрода (микроэлектрода) значительно меньше площади поверхности

электрода сравнения, плотность тока на нем во много раз (десятки тысяч) больше, чем на

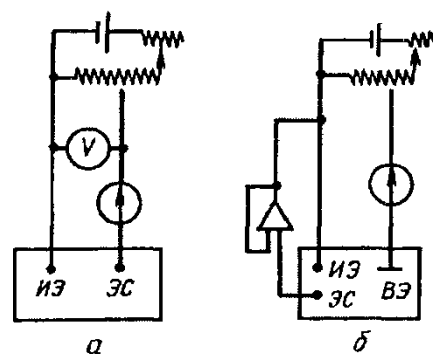
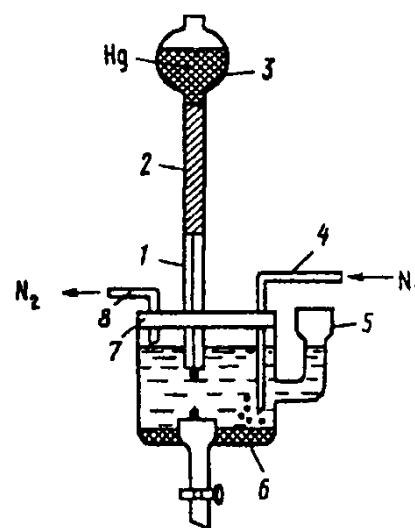


Рис. Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для вольтамперометрических измерений: ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения; ВЭ – вспомогательный

электрореференции, поэтому при включении разности внешнего напряжения микроэлектрод поляризуется. Плотность тока на электрореференции значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным), но это справедливо лишь при протекании через ячейку небольших токов. Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому рекомендуется применять трехэлектродную ячейку. Она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволока или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий тоководом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает (сохраняется  $E$  постоянным).

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии, применяют насыщенный каломельный (табулированные значения  $E_{1/2}$  обычно дают относительно этого электрода), а также хлоридсеребряный.

Индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины и токопроводящих углеродных материалов (графит, стеклоуглерод). Ртуть – жидкий металл, и поэтому электродом может служить либо неподвижно закрепленная капля, либо капли, вытекающие под давлением столба



**Простейшая полярографическая ячейка:**  
 1 – стеклянный капилляр; 2 – полиэтиленовый шланг; 3 – груша с металлической ртутью; 4 – стеклянная трубочка для ввода азота; 5 – воронка для смены раствора; 6 – донная ртуть (Hg – анод); 7 – полиэтиленовая крышка с отверстиями; 8 – короткая стеклянная трубочка для вывода азота

ртути из тонкого капилляра. Такой электрод называется **капающим ртутным**. Вольтамперограммы, полученные в ячейке с капающим ртутным электродом, называют полярограммами.

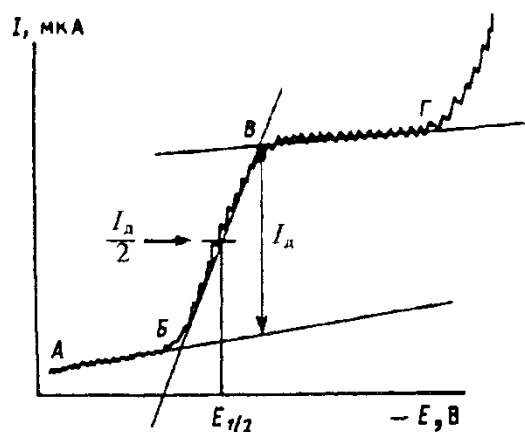
**2. Классическая полярография.** Традиционно вольтамперометрический метод, в котором в качестве рабочего электрода используется ртутный капающий, называется **полярографией**. Для регистрации классических

полярограмм ячейку с капающим ртутным индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения (или донной ртутью) через калиброванное линейное сопротивление присоединяют к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2 – 5 мВ/с. Для обеспечения достаточно высокой электропроводности в ячейку помещают 0,05 – 1 М раствор индифферентного электролита (фона). В этих условиях  $E = IR_{иэ}$ . Это означает, что вид полярограммы (поляризационной кривой в координатах  $I - E$ ) определяется только величиной сопротивления капающего ртутного электрода.

Капающий ртутный электрод обладает двумя, присущими только ему, качествами. Во-первых, строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивают хорошую воспроизводимость площади поверхности и постоянное ее обновление. Поэтому воспроизводимость полярограмм практически абсолютная. Во-вторых, ртутный электрод является почти идеально поляризуемым в очень широком интервале потенциалов, ограниченном в анодной области электродными реакциями окисления ртути (+0,4 В в кислой и 0,06 В в щелочной среде), а в катодной реакциями восстановления иона  $H^+$  (-1 - 1,5В в зависимости от концентрации кислоты) или катиона фонового электролита (-2 В для ионов щелочных металлов до -2,5 В для  $R_4N^+$ ). Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из иных материалов.

Перед регистрацией полярограммы необходимо удалить растворенный кислород, поскольку он электроактивен. Сделать это можно, насыщая раствор инертным газом (азот, аргон, гелий).

Классическая полярограмма в идеализированном виде изображена на рисунке. Ее характеристиками являются: сила предельного диффузионного тока  $I_D$ , мкА (или



пропорциональная величина – высота волны, мм), потенциал в точке максимального наклона участка  $B - B$  ( $I = I_0 / 2$ ), называемый потенциалом полуволны  $E_{1/2}$ ,  $V$ , и наклон восходящего участка  $B - B$ . Они и позволяют использовать полярографию как метод анализа (сила тока пропорциональна концентрации) и идентификации ( $E_{1/2}$  и наклон зависят от природы вещества).

Как видно из рисунка, полярограмма состоит из трех участков: пологого участка  $A - B$ , участка  $B - B$ , характеризующегося резким подъемом тока за счет электрохимической реакции, и, наконец, участка  $B - \Gamma$ , соответствующего установлению практически постоянного значения тока. Подъем тока в точке  $\Gamma$  обусловлен новой электрохимической реакцией. Рассмотрим каждый из этих участков подробнее.

На начальном участке  $A - B$  ток с изменением потенциала изменяется очень слабо. Это означает, что до начала электрохимической реакции (точка  $B$ ) ртутный электрод является почти идеально поляризуемым. Небольшой ток, протекающий на начальном участке полярограммы, называют остаточным. Основной вклад в него вносит формирование двойного электрического слоя – конденсатора.

При достижении точки  $B$  (потенциал выделения) начинается электрохимическая реакция, например,  $Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)_{амальгама}$ . С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода – электрод деполаризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, и называют **деполаризатором**. Сначала разряжаются частицы, наиболее богатые энергией, т.е. находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем – частицы с меньшей энергией. Их число экспоненциально растет по мере убыли их энергии, по такому же закону растет и протекающий через ячейку фарадеевский ток. Вокруг ртутной капли создается обедненный деполаризатором слой, в который из глубины раствора диффундирует деполаризатор. Но обычно скорость электрохимической реакции выше скорости диффузии, поэтому

устанавливается стабильное динамическое равновесие между силой тока ( $I$ ), градиентом концентрации ( $dc/dx$ ) и толщиной диффузионного слоя ( $\delta$ ), при котором все ионы деполяризатора, достигшие поверхности электрода, немедленно восстанавливаются и ток достигает предельного значения, не зависящего от потенциала (концепция диффузионного слоя Нернста). В итоге предельный ток определяется только диффузией деполяризатора из объема раствора в обедненный приэлектродный слой и поэтому он называется **диффузионным,  $I_d$** . Потенциал, при котором сила тока равна половине предельного диффузионного называется потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ). При этом значении потенциала концентрации окисленной и восстановленной форм можно в первом приближении считать равными друг другу  $[Ox] = [Red]$ . Согласно уравнению Нернста  $E = E^0 + 0.059/z \lg [Ox]/[Red]$ , получаем  $E_{1/2} = E^0$ .

Таким образом, для обратимой электродной реакции потенциал полуволны приближенно равен стандартному электродному потенциалу. При использовании электрода сравнения с потенциалом  $E_{эс}$  измеренное значение

$$E_{1/2} = E^0 - E_{эс}.$$

**3. Количественный полярографический анализ.** Информацию о количестве определяемого компонента несет высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций в объеме раствора,  $c^0$ , и у поверхности электрода,  $c^s$ :

$$V_{диф} = k'(c^0 - c^s), \text{ поэтому диффузионный ток } I_d = k''V_{диф} = k'k''(c^0 - c^s) = k(c^0 - c^s)$$

При потенциалах предельного тока  $c^s \approx 0$ , поэтому  $I_d = kc^0$ , т.е. предельный диффузионный ток пропорционален концентрации деполяризатора в растворе.

Уравнение Ильковича описывает зависимость предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора:  $I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$ , где  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $D$  –

коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  – скорость вытекания ртути,  $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  – время жизни капли (период капания), с;  $c$  – концентрация, ммоль/л;  $I$  – ток, мкА. Коэффициент диффузии равен числу молей вещества, диффундирующего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

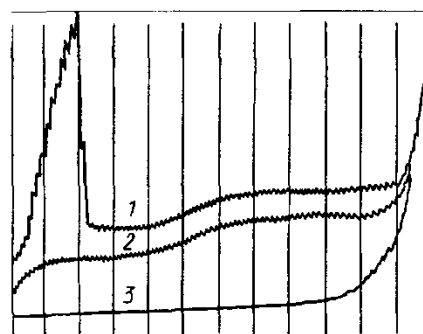
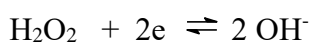
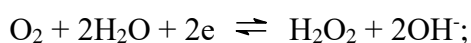
Если самой медленной стадией электродного процесса является диффузия, электродный процесс называют обратимым. Для обратимых процессов характерны высокие константы скоростей гетерогенной реакции переноса электронов. В условиях классической полярографии, т.е. при времени жизни капли  $\sim 3$  с и скорости развертки потенциала  $2 - 5$  мВ/с в зависимости от величины константы ( $k_s$ ,  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ ), различают процессы: обратимые –  $k_s > 2 \cdot 10^{-2}$ ; квазиобратимые –  $k_s = 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$ ; необратимые –  $k_s < 5 \cdot 10^{-5}$ .

В таблице приведено несколько конкретных примеров, внимательное рассмотрение которых позволяет сделать интересные выводы. Величина  $k_s$  зависит от природы окислительно-восстановительной системы. «Удобные» для полярографического определения окислительно-восстановительные системы ( $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$ ,  $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}$ ,  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$ ) имеют высокие значения  $k_s$ . Состав фона существенно влияет на величину  $k_s$  и в ряде случаев ( $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Bi}$ ) можно, изменяя фон, существенно увеличить обратимость электродного процесса.

**Таблица 1.** Величины  $k_s$ , измеренные на капаящем ртутном электроде в условиях классической полярографии ( $t \sim 3$  с,  $V = 5$  мВ/с)

О-в система	Фон	$k_s$ , $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	1 М КСl	2,9
$\text{Tl}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}$	1 М КСl	0,15
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	1М КСl	0,2
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	1 М КСl	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	1 М НСl	2,0
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	1 М НСlO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$

**4. Полярографические максимумы.** Проведению полярографического анализа препятствует электрохимическое восстановление растворенного в воде кислорода. Оно происходит в две стадии. Восстановление молекулярного кислорода до пероксида водорода начинается при -0.1 В. Дальнейшее восстановление (до воды или гидроксид-ионов, в зависимости от кислотности среды) протекает при -1В:



На рисунке показан максимум I рода на полярограмме восстановления кислорода: *1* – на фоне 0,05 М раствора хлорида калия; *2* – та же полярограмма после добавления желатины; *3* – полярограмма 0,05 М раствора хлорида калия после удаления растворенного кислорода.

Нормальный вид полярограмм может искажаться за счет появления острых пиков в начале площадки предельного тока или довольно пологих горбов на той же площадке. Это так называемые полярографические максимумы I и II рода. Появление максимумов, выражающееся в увеличении тока сверх предельного диффузионного. Максимумы первого рода возникают из-за неравномерного распределения заряда по поверхности ртутной капли, а второго рода – из-за слишком быстрого вытекания ртути из капилляра и вызванного этим перемешивания окружающего раствора.

Максимумы I рода обусловлены перемешиванием раствора в результате движения поверхности капли. Существуют две причины, вызывающие движение поверхности капли ртути. Из-за частичного экранирования капли капилляром заряд, а соответственно и поверхностное натяжение распределяются неравномерно. Участки с высоким поверхностным натяжением стремятся сократиться, а с более низким – растянуться. Движение раствора вблизи капли при потенциалах образования максимумов наблюдали с помощью мельчайших частиц угольного порошка. Интересно,



что в зависимости от заряда капли раствор перемещается в разных направлениях. Так возникают максимумы I рода при потенциалах положительной и отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. У деполяризаторов, имеющих  $E_{1/2}$  вблизи точки нулевого заряда, максимумы не наблюдаются.

Максимумы искажают полярограмму и затрудняют ее расшифровку. К счастью, их довольно легко удалить: надо ввести поверхностно-активное вещество, способное адсорбироваться в данной области потенциалов. В результате исчезнут участки с повышенным поверхностным натяжением, движение поверхности прекратится и максимум исчезнет. Для подавления максимумов применяют желатину, камфару, высшие спирты и различные синтетические ПАВ, например, тритон X-100. Концентрацию ПАВ подбирают эмпирически. Необходимо избегать бесконтрольных избытков, так как влияние ПАВ не ограничивается устранением максимума, а может проявиться в заметном искажении полярограммы (снижение предельного тока, смещение  $E_{1/2}$  к более отрицательным величинам и др.).

Вторая причина, приводящая к движению поверхности капли и возникновению максимумов II рода, обусловлена появлением завихрений внутри капли при быстром вытекании ртути из капилляра. Обычно достаточно уменьшить давление ртути, снизив высоту ртутного столба, чтобы максимум II рода исчез.