

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу

“СПЕЦРАЗДЕЛЫ ХИМИИ”

для студентов специальности 7.090101

дневной формы обучения

ЧАСТЬ 2

«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

669



Сумы Изд-во СумГУ 2004

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## **КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

по курсу

**“СПЕЦРАЗДЕЛЫ ХИМИИ”**

для студентов специальности 7.090101

дневной формы обучения

**ЧАСТЬ 2**

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Утверждено  
на заседании кафедры  
“Общей химии”  
как конспект лекций  
по дисциплине  
“Спецразделы химии”  
Протокол № 6  
от 14.05.2004 г.

Сумы Изд-во СумГУ 2004

Конспект лекций по курсу "Спецразделы химии" для студентов специальности 7.090101 дневной формы обучения / Составитель А.П.Манжос. – Сумы: Изд-во СумГУ, 2004. – Ч. II. Электрохимические методы анализа. – 56 с.

Кафедра общей химии

## ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вольт-амперометрические методы по широте возможностей являются, по-видимому, уникальными физико-химическими методами исследования и анализа, используемыми практически во всех областях химии, в биологии, медицине, минералогии, металлургии и многих других отраслях промышленности. Сравнительная простота методов, чувствительность и избирательность делают их одними из наиболее удобных, а иногда и единственно возможными.

Вольт-амперометрические методы основаны на изучении и использовании зависимости силы тока, протекающего через ячейку, при изменении внешнего наложенного напряжения, то есть  $I = f(E)$ . Электрохимическая ячейка, как и в кулонометрии, работает в режиме электролитической ячейки, поскольку является потребителем энергии.

В качестве электрода сравнения рекомендуется использовать насыщенный каломельный электрод. Все потенциалы в таблицах, относящихся к вольт-амперометрии, даны относительно НКЭ. При проведении рутинных аналитических работ в качестве электрода сравнения часто удобно использовать большой слой ртути на дне электролизера.

Индикаторным электродом может служить капаящий ртутный электрод (РКЭ) или стационарный (или вращающийся) платиновый, графитовый или ртутный микроэлектрод. В зависимости от типа индикаторного электрода вольт-амперометрические методы делят на полярографию (индикаторным электродом в ячейке служит РКЭ) и вольт-амперометрию (индикаторным электродом может быть любой из вышеперечисленных, кроме РКЭ). Таким образом, название вольт-амперо-

метрия является более общим и современным. Термин полярография сохранён в честь выдающегося чешского электрохимика Ярослава Гейровского, основателя полярографии, лауреата Нобелевской премии.

Итак,

*Вольт-амперометрические методы:*

<i>Полярография</i>	<i>Вольт-амперометрия</i>
- классическая (постоянно-токовая), 1922 г.%;	- прямая;
- осциллографическая, 1945 г.;	- косвенная;
- импульсная, 1960 г.;	(амперометрическое титрование);
- переменнo-токовая, 1965 г.;	- инверсионная.

Прежде всего рассмотрим основы классической полярографии.

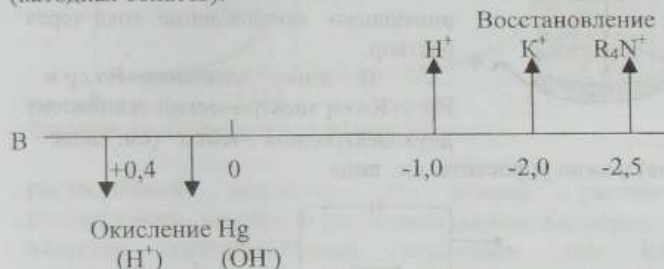
## 1 Ячейка для полярографических измерений

Металлическая Hg известна с IV века нашей эры, ещё древние китайцы, греки, римляне жители Средней и Южной Америки использовали её лечебные свойства. Однако Hg в больших дозах ядовита. Чем же привлёк внимание электрохимиков этот таинственный, красивый металл, волновавший ещё алхимиков?

У металлической Hg есть два великолепных качества, позволяющих, несмотря на токсичность, использовать её в качестве наземного материала для электрода.

1 Ртуть пригодна в качестве материала для электрода, способного поляризоваться в широком интервале потенциалов, особенно в катодной области. На приведённой ниже схеме показаны интервалы потенциалов, ограничивающие применение ртутного электрода в кислой ( $H^+$ ), нейтральной и щелочной ( $K^+$ ,

$\text{OH}^-$ ) средах и в растворах солей четвертичного аммония  $\text{R}_4\text{N}^+$ . Эти границы обусловлены протеканием электрохимических реакций с участием материала электрода (анодная область) или компонентов раствора (катодная область):

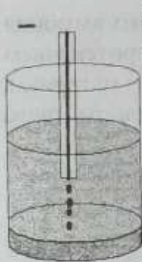


В интервалах потенциалов, отмеченных стрелками, при отсутствии других электроактивных веществ Hg-электрод проявляет поведение, близкое к поведению идеально поляризуемого электрода.

2 Ртуть – металл жидкий ( т.пл. =  $-38^{\circ}\text{C}$  ), поэтому её можно использовать для изготовления не только стационарного, но и капающего электрода. Из тонкого капилляра ртуть под давлением столба ртути над капилляром вытекает в виде непрерывно растущих и периодически обновляющихся капель. Размеры капель хорошо воспроизводимы. Строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивает постоянное обновление поверхности электрода.

Рассмотрим конструкцию полярографической ячейки и обратим внимание на её особенности.

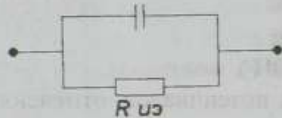
Сразу бросается в глаза резкое различие площадей поверхности индикаторного электрода и электрода сравнения:  $A_{\text{из}} \ll A_{\text{ср}}$



Кроме того, в ячейке присутствует довольно

концентрированный раствор индифферентного электролита (0,1 - 1м KCl, например), обеспечивающего прохождение тока через раствор.

В этих условиях  $R_{э.сп}$  и  $R_p \ll R_{из}$  и электрический эквивалент двухэлектродной ячейки (см. введение) можно упростить до вида



а уравнение

$$E_{вн} = E_{из} - E_{э.сп} + IR$$

соответственно примет тоже более простой вид  $E_{вн} = IR_{из}$ . Это означает, что соотношение между  $E_{вн}$  и  $I$  (вид поляризационной кривой) определяется только величиной поляризационного сопротивления РКЭ. При протекании постоянного тока  $C_{дв. слоя}$  фактически является запорным устройством ( $R_c = 1/2\pi fC$ ), и при невысокой чувствительности прибора протекающим через неё током можно пренебречь.

## 2 Классическая полярография

В классической полярографии на ячейку от источника постоянного напряжения подают линейную развёртку потенциала со скоростью 2-5 мВ/с и записывают зависимость  $I$  (мкА) –  $E$  (В).

Перед регистрацией зависимости  $I$ - $E$  (полярограммы) нужно удалить из анализируемого раствора

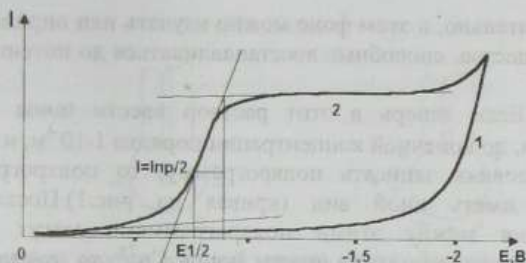


Рисунок 1 – Классическая полярограмма

растворённый кислород. В водных растворах растворимость кислорода достаточно высока. Кислород является электроактивным веществом (на КРЭ восстанавливается в две последовательные стадии до  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно) и поэтому его нужно удалить, если он не является изучаемым веществом. Для этого через раствор в герметичной ячейке в течение 5-10 мин пропускают инертный газ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ) или добавляют  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , если анализируемый раствор щелочной ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Если в электролизере содержался только раствор индифферентного электролита (фона), скажем, 0,1 М  $\text{KCl}$ , то полученная полярограмма будет иметь вид, как на рис. 1 (кривая 1).

Эта полярограмма несёт в себе информации намного больше, чем может показаться на первый взгляд. Если вспомнить, что сила тока является мерой скорости электродного процесса, то видно, что на электроде «ничего не происходит» до потенциала порядка  $-2$  В, когда начинается восстановление иона  $\text{K}^+$ . Поэтому можно заключить, что  $\text{O}_2$  из раствора удалён хорошо,  $\text{KCl}$  и использованная вода чистые, то есть не содержат в ощутимых количествах электроактивных примесей и,



следовательно, в этом фоне можно изучать или определять все вещества, способные восстанавливаться до потенциала  $-2$  В.

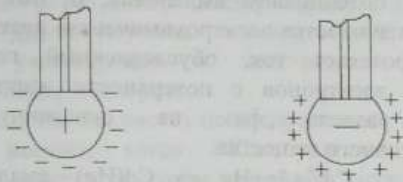
Если теперь в этот раствор ввести ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , скажем, до конечной концентрации порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  м, и в тех же условиях записать полярограмму, то полярограмма будет иметь иной вид (кривая на рис.1). Поскольку различия между этими полярограммами могут быть обусловлены только наличием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , то повышение тока при потенциалах выше  $-0,6$  В можно причислить к электрохимической реакции с участием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Любую полярограмму характеризуют три параметра: величина тока,  $I$ , мкА, или пропорциональная ей высота волны,  $H$ , мм, величина  $E_{1/2}$  - потенциал полуволны (точка максимального наклона полярограммы) и наклон полярограммы. Именно это и позволяет использовать полярографию как метод анализа (сила тока зависит от концентрации электроактивного вещества) и как метод исследования ( $E_{1/2}$  зависит от  $E^0$  окислительно-восстановительной системы, и наклон полярограммы зависит от числа участвующих в электрохимической реакции электронов и константы скорости переноса электронов).

Условно полярограмму можно разбить на три участка:

- начальный, характеризуемый протеканием очень малого тока при значительном изменении потенциала;
- средний, характеризуемый резким подъёмом тока;
- конечный, когда ток достигает практически постоянной величины.

Ток, соответствующий начальному участку полярограммы, называют остаточным. Он обусловлен двумя причинами. Поверхность РКЭ заряжена (до потенциала порядка  $-0,6$  В ртуть заряжена положительно),



поэтому вокруг каждой капли ртути формируются слои противоположно заряженных ионов — образуется молекулярный конденсатор. Ёмкость его достаточно велика, так как расстояние между обкладками (поверхность электрода и плоскость, проходящая через центры ближайших ионов), малы. Вспомним, что заряд конденсатора  $q = E/C$ , а ток заряжения  $I_c = dq/dt$ . Следовательно, ток заряжения конденсатора, образующегося при вытекании из капилляра каждой капли ртути (конденсаторный или ёмкостный ток  $I_c$ ), описывается уравнением

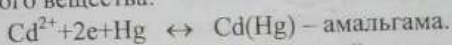
$$I_c = c f(E) (dA/dt) (E_m - E),$$

где  $c f(E)$  — ёмкость двойного слоя на единице площади поверхности;  $A$  — площадь поверхности;  $E_m$  — потенциал, при котором  $q = 0$ .

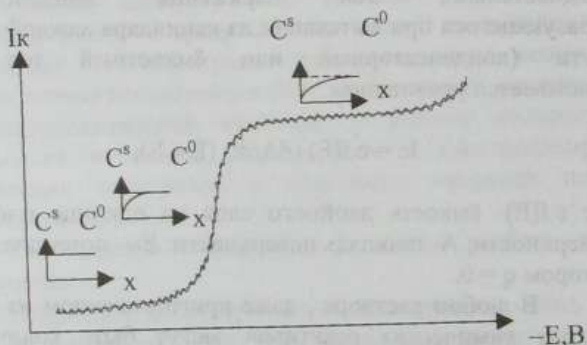
В любом растворе, даже приготовленном из очень чистых химических реактивов, могут быть количества веществ, способных восстанавливаться на РКЭ, и, конечно, какое-то количество кислорода. Поэтому второй причиной образования остаточного тока является электрохимическая реакция с участием этих веществ. Итак,

$$I_{ост} = I_c + I_p (\text{примеси}).$$

Потенциал, при котором наблюдается подъём тока, называется потенциалом выделения. В этот момент на электроде начинается электрохимическая реакция и через ячейку протекает ток, обусловленный гетерогенным переносом электронов с поверхности электрода через границу раздела фаз на окисленную форму электроактивного вещества:



Сначала разряжаются частицы с наибольшей энергией, то есть находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем начинают разряжаться частицы с меньшей энергией. Их число по закону Максвелла-Больцмана экспоненциально растёт по мере убывания их энергии, тем же законом определяется и рост тока в результате электрохимической реакции, то есть  $I_p$ .



С момента начала электрохимической реакции вокруг капли ртути создаётся обедненный ионами электроактивного вещества (в данном случае  $\text{Cd}^{2+}$ ) слой: концентрация вблизи поверхности электрода  $c^s$  меньше, чем в глубине раствора  $c^0$ , и зависит от расстояния от поверхности электрода ( $x$ ). Это приводит к возникновению концентрационной поляризации, и линейная зависимость

I-E нарушается, рост тока опережает рост потенциала РКЭ. Говорят, что в результате электрохимической реакции электрод деполаризуется, поэтому *электроактивное вещество*, участвующее в электродном процессе, называют *деполаризатором*.

Видим, что ток растёт не беспредельно, потому что наступает момент, когда РКЭ обладает энергией, достаточной для того, чтобы все ионы деполаризатора вблизи поверхности РКЭ восстановились. В результате вокруг электрода образуется слой, в котором  $c^s = 0$ . С этого момента все ионы, подходящие к поверхности электрода, мгновенно восстанавливаются. Массоперенос происходит медленнее, чем электрохимическая реакция, поэтому наступает «полная» концентрационная поляризация – ток не зависит от налагаемого напряжения.

Какими способами может осуществляться массоперенос деполаризатора к поверхности электрода? Деполаризатор может доставляться к электроду в результате диффузии, электростатического притяжения и конвекции (механической и температурной).

Поэтому предельный ток  $I_{пр}$  равен

$$I_{пр} = I_{диф} + I_{мигр} + I_{конв} ,$$

где  $I_{диф}$  - диффузионный ток;  $I_{мигр}$  - миграционный ток;  $I_{конв}$  - конвекционный ток.

Понятно, что зависимость тока от концентрации деполаризатора будет выглядеть проще, если причин, определяющих величину  $I_{пр}$ , будет меньше. Очень легко устранить конвекционную и миграционную составляющие тока. Для устранения конвекционной составляющей достаточно устранить перемешивание и встряхивание раствора и поддерживать постоянную температуру. Миграционную составляющую устраняют, вводя в раствор

избыток индифферентного электролита. В отсутствие избытка электролита ток в растворе переносят ионы деполяризатора

$$t = c\lambda_+ / (c\lambda_+ + c\lambda_-),$$

где  $t$  - число переноса;  $c$  - концентрация иона;  $\lambda$  - его подвижность.

В присутствии 100-кратного, например, избытка фона для тока переносимая ионами деполяризатора

$$t' = c\lambda_+ / (c\lambda_+ + c\lambda_- + 100c\lambda'_+ + 100c\lambda'_-)$$

становится ничтожно малой, и поэтому миграционный ток восстановления деполяризатора определяется только диффузией его к поверхности электрода и называется *диффузионным током*,  $I_d$ .

Величина диффузионного тока определяется скоростью диффузии, зависящей от разности  $c^0$  и  $c^s$ :

$$V_{\text{диф}} = k(c^0 - c^s),$$

поэтому

$$I_d = k' V_{\text{диф}} = k' k (c^0 - c^s) = k (c^0 - c^s).$$

Поскольку при потенциалах предельного тока  $c^s = 0$ ,  $I_d = k c^0$  - предельный диффузионный ток пропорционален концентрации поляризатора в массе раствора. Эта зависимость и положена в основу количественного полярографического анализа.

*Что входит в величину коэффициента пропорциональности?*

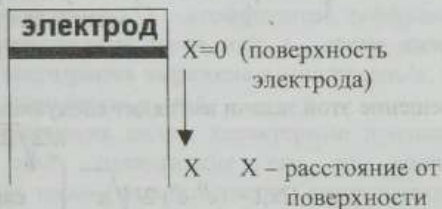
Из закона Фарадея следует, что ток, обусловленный электрохимической реакцией на РКЭ, определяется по формуле

$$I_p = nF \frac{dN}{dt},$$

где  $dN/dt$  – число молей депполяризатора, проходящее к электроду в единицу времени и вступающее в реакцию.

Если депполяризатор проходит к электроду только в результате диффузии – I закон Фика. Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентраций вещества в разных точках раствора. Если где-то возникает градиент концентраций, в область с меньшей концентрацией. Скорость этого движения (диффузии) пропорциональна градиенту концентрации и зависит от характера диффундирующих частиц. Если диффузия происходит в одном направлении, её называют линейной.

Рассмотрим цилиндр с сечением  $q$ .



Число молей вещества, диффундирующее через площадь  $q$  на расстоянии ( $X$ ) от поверхности электрода, пропорционально площади  $q$ , градиенту концентрации  $dc/dx$  и интервалу времени  $dt$ :

$$dN = Dq \frac{dc}{dx} dt \quad \text{– I закон Фика.}$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии, то есть число молей вещества, диффундирующее через единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициенты диффузии депполяризаторов в зависимости от их природы и природы фона колеблются в интервале  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Диффузионный ток определяется градиентом концентрации у поверхности электрода,  $(dc/dx)_{x=0}$ :

$$I_d = nF dN/dt = nF qD(dc/dx)_{x=0}.$$

Значение градиента можно найти по II закону Фика, описывающему изменение концентрации в зависимости от расстояния от поверхности электрода ( $x$ ) и времени ( $t$ ):

$$dc/dt = d^2c/dx^2.$$

При граничных условиях

$$C_{x,t} = \begin{cases} c^0 & \text{при } t = 0, \text{ т.е. в объеме раствора,} \\ c^s & \text{при } t > 0, \text{ т.е. у поверхности} \\ & \text{электрода (зависит} \\ & \text{только от } E_{ркз}) \end{cases}$$

решение этой задачи выглядит следующим образом:

$$C_{x,t} = (c^0 - c^s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{2\pi}} \exp(-y^2) dy,$$

где  $y$  – вспомогательная переменная интегрирования. Это известный «интеграл функции ошибок». Его решение – довольно трудная задача, особенно для РКЭ, чтобы в лекционные часы её можно было рассмотреть (см. Я.Гейровский, Я.Кута. Основы полярографии).

Введен ряд допущений:

1 Определяющий фактор – скорость диффузии, то есть перенос электронов происходит намного быстрее. Для обратимых электродных процессов это справедливо для любой точки волны, для необратимых – только при потенциалах предельного тока.

2 Капля ртути, вытекающая из капилляра—свободный шар, гравитационные силы не действуют.

3 Хотя РКЭ — сферический, на расстоянии  $x \ll r_{\text{ркэ}}$  его можно считать плоским, а диффузию линейной, т.е. применить I закон Фика.

4 Рост поверхности РКЭ эквивалентен движению вещества к поверхности электрода.

При тех же самых граничных условиях и  $q = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$  Илькович вывел уравнение зависимости предельного диффузионного тока от концентрации деполаризатора для РКЭ

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где  $n$  — число электронов;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ ;  $m$  — скорость вытекания ртути,  $\text{мг/с}$ ;  $t$  — время жизни капли,  $\text{с}$ . Если концентрация выражена в миллимоль/л, то размерность тока выражается в  $\mu\text{кА}$ .

Из этого уравнения видны характерные признаки диффузионного тока, отличающие его от других полярографических токов (каталитических, кинетических, адсорбционных):

1  $I_d = k n^{1/2}$  (это легко вывести, если помнить, что скорость вытекания ртути прямо пропорциональна высоте столба ртути, а время жизни капли — обратно пропорционально).

2 Экспонента в уравнении зависимости мгновенного тока от времени  $I = k t^x$  равна  $1/6$ .

3 Температурный коэффициент невелик и составляет 1-2 % на градус Цельсия (проявляется влияние температуры через  $D$ ).

*Обратимые и необратимые электродные процессы.* Принято, что если скорость переноса электрона выше скорости диффузии деполаризатора, электродный процесс



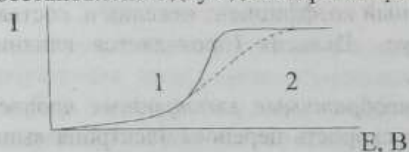
протекает обратимо. Для классической полярографии (скорость развёртки потенциала 2-5 мВ/с и время жизни капли порядка 3 с) обратимым считается электродный процесс, если константа скорости реакции переноса электрона выше  $2 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . При значении  $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$  процесс считают квазиобратимым, а при значении  $5 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  – необратимым.

Ниже приведено несколько экспериментальных величин  $K$  для разных окислительно-восстановительных систем в зависимости от фонового электролита:

Система	Фон	$K^s, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	1 М КСl	2,9
$\text{Ti}^+ + e \leftrightarrow \text{Ti}$	1 М КСl	0,15
$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	1 М КСl	0,2
$\text{Bi}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Bi}$	1 М НСl	2,0
$\text{Bi}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Bi}$	1 М НСlO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	1 М КСl	$1 \cdot 10^{-5}$

Из этих данных видно, что иногда подбором фона можно изменять степень обратимости электродного процесса. Теперь вряд ли кого-нибудь будет удивлять то, что с момента возникновения полярографии и по сей день в любом учебнике в качестве примера рассматривают полярограмму  $\text{Cd}^{2+}$ .

Как отражается степень обратимости электродного процесса на форме полярограммы? Ниже приведены полярограммы для обратимого (1) и необратимого (2) восстановлений двух деполаризаторов:



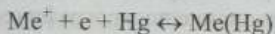
$$C_1 = C_2$$

$$n_1 = n_2$$

$$k_1^s > k_2^s.$$

Их концентрации равны, в электродном процессе принимает участие одинаковое число электронов, различаются только  $k1^s$  и  $k2^s$ . Хотя начальные и конечные участки обеих полярограмм совпадают (начальный обусловлен остаточным током, конечный – равенством концентраций, чисел электронов и достаточно высокой энергией электрода для обеспечения высокой скорости переноса электронов), при восстановлении деполяризатора 2-я диффузия происходит быстрее, чем перенос электронов, и поэтому полярограмма 2 имеет меньший наклон. Можно сказать иначе: в случае 2 электродный процесс протекает с заметным перенапряжением, поэтому, чтобы достичь той же величины тока, что и в случае 1, электроду нужно сообщить некоторый избыток энергии.

*Для обратимого электродного процесса на РКЭ*



можно ввести уравнение, связывающее величины потенциала РКЭ и тока в любой точке волны, – уравнение полярографической волны.

Если электродный процесс обратим, то соотношение  $C_{ox}/C_{red}$  на поверхности электрода будет определяться величиной  $E$  в соответствии с уравнением Нернста:

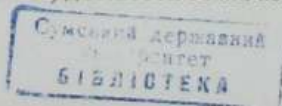
$$E = E_{me^+/me}^0 - \frac{0,059}{N} \lg \frac{C_{Me}^{a} \gamma_{Me}}{C_{Me}^{n^+} \gamma_{Me}^{n^+}} \quad (a_{Hg} = \text{пост.}),$$

где  $c^a$  – концентрация амальгамы,  $C_{Me}^{n^+}$  – концентрация  $Me^{n^+}$  на поверхности электрода.

С увеличением потенциала  $c^s \rightarrow 0$ ,  $c^a \rightarrow \sim$ .

Выразим  $c^a$  и  $c^s$  через величины тока  $I$ , поскольку

$$I_i = k(c^0 - c^s) \text{ для любой точки волны и}$$



$I_{пр} = k c^0$  при потенциалах площадки предельного тока, то

$$c^s = I_{пр} - I_i/k, \text{ где } k = k_{Me}^{n+}.$$

Концентрация амальгамы  $c^a$  в любой точке волны зависит от коэффициента диффузии атома Me в ртути

$$c^a = I/k_{Me}.$$

Если теперь величины  $c^a$  и  $c^s$  подставить в уравнение Нернста

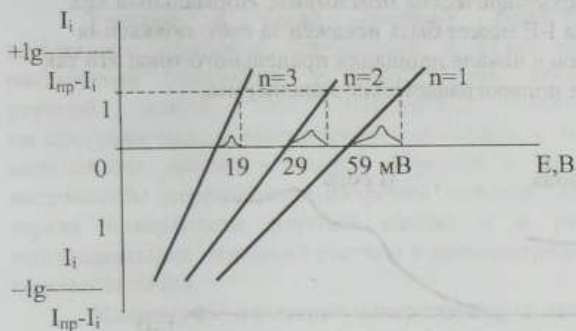
$$E = E_M^{0, n+}/Me - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Me} K_{Me}^{n+}}{\gamma_{Me}^{n+} K_{Me}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_i}{I_{пр} - I_i},$$

то, учитывая, что при  $I_i = I_{пр}/2$  последний член обращается в нуль, получаем уравнение полярографической волны

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_i}{I_{пр} - I_i}.$$

Теперь ясно, что величины  $E_{1/2}$  и  $E_{Ox/Red}^0$  действительно связаны, более того, видно, что они практически равны, если восстановление  $Me^{n+}$  идёт не до Me, а до промежуточной степени окисления и коэффициенты активности их мало отличаются.

Уравнение полярографической волны очень полезно. Поскольку это уравнение прямой, то в координатах  $\lg I_i / (I_{пр} - I_i) - E$  полярограмма для обратимого восстановления деполаризатора в зависимости от числа участвующих электронов будет выглядеть следующим образом:



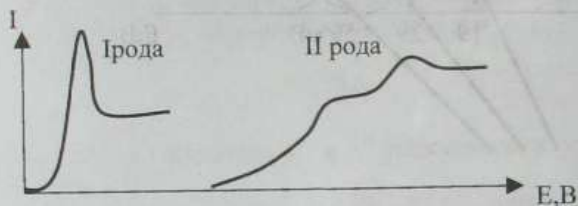
Видим, что графически можно правильно оценить величину  $E_{1/2}$ , чем непосредственно по полярограмме. Кроме того, если заведомо известно, что электродный процесс обратим, можно по величине  $\text{ctg } \alpha = 59/n$  мВ найти число электронов, то сравнив найденную величину  $59/n$  мВ с теоретической, оценить обратимость электродного процесса.

Из этого же уравнения вытекает возможность использования полярографии для изучения комплексообразования. Так как  $E_{1/2}$  связан с величиной  $E_{\text{Ox/Red}}^0$ , то с увеличением концентрации лиганда, образующего комплекс, должно наблюдаться линейное смещение  $E_{1/2}$  к более отрицательным потенциалам при условии обратимого восстановления иона металла из комплекса, и не трудно показать, что

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{N} \text{plg}[L] - \frac{0,059}{N} \lg \beta p.$$

Из наклона  $0,059/n$  и точки пересечения прямой  $0,059/n \lg \beta$  с осью ординат рассчитывают число координированных лигандов  $p$  и величину константы устойчивости  $\beta p$ .

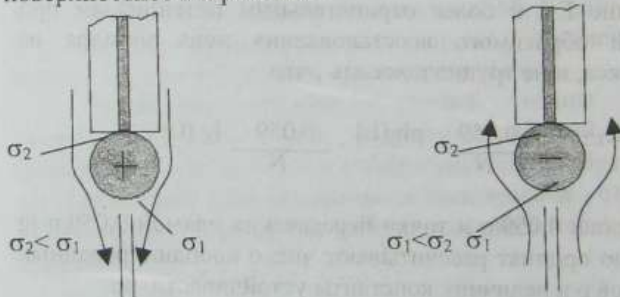
*Полярографические максимумы.* Нормальный вид зависимости I-E может быть искажён за счёт появления острых пиков в начале площадки предельного тока: это так называемые полярографические максимумы.



С чем связано их появление? Это явление по природе чисто гидродинамическое. Увеличение тока выше предельного может быть обусловлено перемешиванием раствора вблизи поверхности электрода из-за тангенциальных движений поверхности ртутной капли.

Есть две причины, вызывающие тангенциальные движения капли ртути и соответственно появление максимумов 1-го и 2-го рода.

Первая причина заключается в том, что из-за того, что часть капли экранирована капилляром, по ней неравномерно распределяется заряд, а следовательно, и поверхностное напряжение.



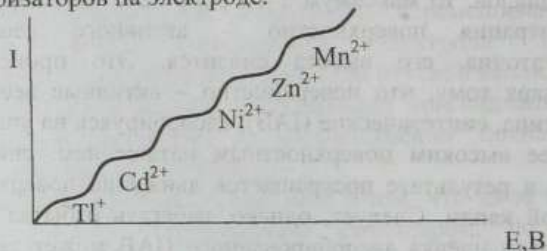
Участки с более высоким поверхностным натяжением стремятся сократиться, с более низким – растянуться (движение раствора вблизи поверхности ртутной капли при потенциалах образования полярографических максимумов наблюдали с помощью мельчайших частиц угольного порошка и нашли, что направление перемещения вихревых потоков зависит от заряда поверхности ртутной капли) и в результате тангенциальных движений раствор в приэлектродном слое перемешивается.

Максимумы искажают полярограмму и затрудняют её расшифровку, поэтому найдены условия их устранения. Если прибавить в раствор поверхностно – активное вещество, адсорбирующееся в данном интервале потенциалов, то максимум 1-го рода исчезнет, или, если концентрация поверхностно – активного вещества недостаточна, его высота снизится. Это происходит благодаря тому, что поверхностно – активные вещества (желатина, синтетические ПАВ), адсорбируясь на участках с более высоким поверхностным натяжением, снижают его, и в результате прекращается движение поверхности ртутной капли. Следует, однако, избегать избытка ПАВ, поскольку плёнка адсорбированного ПАВ может заметно влиять на протекание электродного процесса: волна может сместиться к более отрицательным потенциалам, а её высота уменьшится.

Причиной возникновения максимумов 2-го порядка является очень быстрое вытекание ртути из капилляра. В результате образуются вихревые потоки ртути внутри капли, как бы пробивающие её до дна и заставляющие перемещаться её поверхностный слой. Достаточно обычно снизить высоту ртутного столба, чтобы пологий максимум II рода исчез.

*Возможности и ограничения классической полярографии.* Возможности любого аналитического метода характеризуют, по крайней мере, два параметра: разрешающая способность и чувствительность.

Разрешающая способность классической полярографии невысока: волна занимает довольно широкий интервал потенциалов (сравните с широкополосным спектром!). Если концентрации двух депполяризаторов равны, отдельные волны можно наблюдать при  $E_{1/2}$  порядка 100-200 мВ, при меньшем различии  $E_{1/2}$  волны сольются. Однако и на классической полярограмме одновременно можно наблюдать до 4-5 волн (в зависимости от природы депполяризаторов и фона), соответствующих последовательному восстановлению депполяризаторов на электроде.



Это и является одним из существенных достоинств полярографии: полярография – метод многоэлементного анализа.

Чувствительность метода ограничена величиной  $C_{min}$  порядка  $n \cdot 10^{-5}$  м. При меньших концентрациях емкостный ток становится сравнимым по величине с фарадеевским током, определяемым концентрацией депполяризатора. Поскольку условия классической полярографии не позволяют ни снизить, ни устранить емкостный ток, то это и лимитирует чувствительность классической полярографии.

## СОВРЕМЕННЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ПОЛЯРОГРАФИИ

Вспомним, что протекающий через поляррографическую ячейку ток является суммой фарадеевского и емкостного токов:

$$I_{\text{я}} = I_p + I_c,$$

и при этом емкостный ток — помеха. С уменьшением концентрации деполяризатора соотношение  $I_p/I_c$  ухудшается и становится трудно выделить аналитический сигнал ( $I_p$ ) на фоне помехи. Как улучшить соотношение аналитический сигнал/помеха?

Известны три способа улучшения соотношения  $I_p/I_c$ , реализуемые в различных разновидностях современной поляррографии.

Этого можно достичь за счет:

1) **увеличения  $I_p$ :**

осцелографическая поляррография;  
инверсионная вольт-амперометрия;

2) **уменьшения  $I_c$ :**

импульсная поляррография;  
квадратно-волновая переменного тока  
поляррография;

3) **разделения  $I_p$  и  $I_c$ :**

синусоидальная переменного тока  
поляррография.

Прежде чем рассматривать, как и за счет чего решается поставленная задача в каждом из названных методов, вспомним, что при регистрации поляррограммы мы оперируем всего двумя параметрами:  $E$  и  $I$ , один из них задаваемый —  $E$ , другой — измеряемый —  $I$ . Однако возможностей здесь таится немало. Во-первых, внешнее поляризующее напряжение может быть не только



постоянным, как в классической полярографии. Его можно модулировать переменным, используя различной формы импульсы переменного напряжения. Кроме того, развертка напряжения может, как и в классической полярографии, быть линейной, но скорость развертки может быть 1-2В/с вместо 2-5 мВ/с. Постоянное поляризующее напряжение можно подавать не только по линейному закону, но и в виде кратковременных импульсов (монотонно увеличивающихся или одинаковых). И, наконец, можно использовать иной, чем в классической полярографии, способ измерения тока. Например, вместо непрерывной регистрации тока измерять ток только вблизи конца импульса поляризующего напряжения или измерять только ток, идущий в фазе с переменным поляризующим напряжением.

Все эти приемы и позволяют за счет улучшения соотношения  $I_p/I_c$  определять полярографически более низкие концентрации депольризаторов, чем с помощью классической полярографии.

1 *Осциллографическая полярография*. Современное название метода – хроноамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала.

Как и в классической полярографии, используют постоянное поляризующее напряжение, подаваемое на ячейку по линейному закону

$$E = E_{\text{нач}} - vt$$

от некоторого начального  $E_{\text{нач}}$ . Развертку потенциала начинают в определенный момент жизни капли. Для ртутного капающего электрода величина поверхности через легко измеряемую скорость вытекания ртути из капилляра и время жизни капли выражается следующим образом:

$$A = 0,85m^{2/3}t^{2/3}$$

Продифференцируем это выражение по

$$dA/dt = 2/3 \cdot 0,85m^{2/3}t^{-1/3}$$

Видим, что скорость роста  $A$  замедляется со временем. Поэтому-то развертку и целесообразно начинать в момент, близкий к концу жизни капли, когда поверхность  $A$  достигла уже почти максимальной величины (это время составляет порядка 70% от периода жизни ртутной капли) и практически не изменяется.

Такая развертка поляризующего напряжения называется пилообразной.



Рисунок 2 – Пилообразная развертка поляризующего напряжения в осциллографической полярографии

Быстрая развертка потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли. Осциллополярограмма имеет вид кривой с максимумом (см. рис. 3).

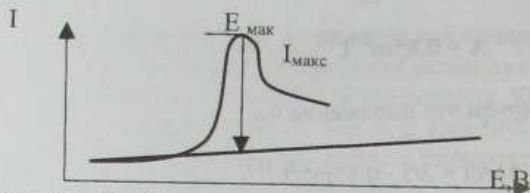


Рисунок 3 – Осциллополярограмма и ее характеристики

Спад тока обусловлен тем, что как бы не высока была скорость развертки, фронт диффузии все-таки отходит от электрода, а поскольку поверхность не возобновляется, то и происходит уменьшение тока.

Из зависимости

$$I_{\text{макс}} = kn^{2/3}AD^{1/2}V^{1/2}c$$

видно, что величина тока при постоянной концентрации зависит от скорости развертки. К сожалению, этим нельзя воспользоваться для существенного снижения величины  $C_{\text{мин}}$ , так как от скорости развертки зависит не только  $I_p$ , но и  $I_c$ . При этом с увеличением скорости развертки емкостный ток растет быстрее, чем фарадеевский:  $I_p \sim kV^{1/2}$ , а  $I_c \sim kV$ . Как и в классической полярографии, измерительное устройство регистрирует суммарный ток, поэтому величина  $I_c$  лимитирует  $C_{\text{мин}}$ . Тем не менее поставленная выше задача улучшения соотношения  $I_p/I_c$  за счет увеличения  $I_p$  выполнена. Это обусловлено тем, что при быстрой развертке потенциала фронт диффузии не успевает отойти от электрода очень далеко, потому градиент концентрации  $dc/dx$  в этом случае значительно выше и  $I_{\text{макс}}$  выше предельного диффузионного тока при регистрации многокапельной полярограммы. Кроме того, при регистрации полярограммы на одной капле в момент,

когда  $dA/dt = 0$ , величина  $I_c$  заметно ниже, чем при регистрации полярограммы на каплюющем электроде.

Итак, по сравнению с классической полярографией, за счет повышения скорости развертки потенциала удается снизить величину  $C_{min}$  до  $n \cdot 10^{-6}$  м, то есть практически на порядок.

Разрешающая способность осциллографической полярографии выше, чем классической: при равных концентрациях депполяризаторов отдельные пики можно получить при  $E=50$  мВ, особенно четко они разделяются при регистрации дифференциальных осциллополярограмм ( $dI/dE - E$ ).

В осциллографической полярографии, кроме пилообразной развертки потенциала, используют еще треугольную развертку. В этом случае в какой-то момент времени направление развертки изменяется и потенциал возвращается к начальному значению, причем все это происходит за время жизни капли.



Рисунок 4 – Треугольная развертка потенциала в осциллографической полярографии

Это дает возможность на одной капле зарегистрировать и катодный ток восстановления депполяризатора при прямой развертке, и анодный ток окисления полученного продукта при изменении направления развертки. В результате получается так называемая циклическая полярограмма.

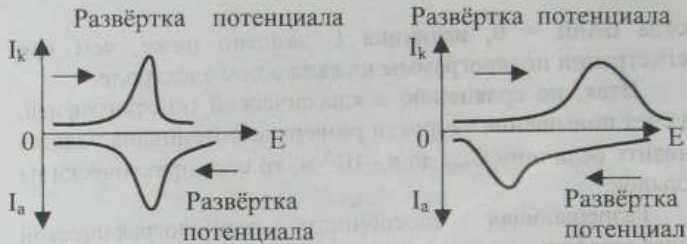


Рисунок 5 – Циклическая осциллополярограмма для обратимого (а) и необратимого (б) электродного процесса

Этот вариант осциллографической полярографии не представляет особого интереса для аналитических целей, но его используют для изучения механизма электродного процесса и характеристики его обратимости. В случае обратимого восстановления деполаризатора отношение

$$I_k/I_a = 1$$

(то есть анодный и катодный пики симметричны) не зависит от скорости развертки потенциала.

Кроме того, разность потенциалов пиков

$$E_{(к,а)} = 0,058 \text{ В/}n.$$

Выполнение этих двух критериев позволяет отнести электродный процесс к обратимым.

## 2 Импульсная полярография

В методе импульсной полярографии для улучшения соотношения  $I_F/I_C$  постоянное поляризующее напряжение  $E_0$  налагают отдельными кратковременными импульсами и протекающий через ячейку постоянный ток  $I_0$  измеряют в конце импульса.

*Почему ток измеряют в конце импульса?*

Из приведенного ниже рисунка видно, что после наложения импульса и  $I_F$ , и  $I_C$  возрастают, а затем уменьшаются.

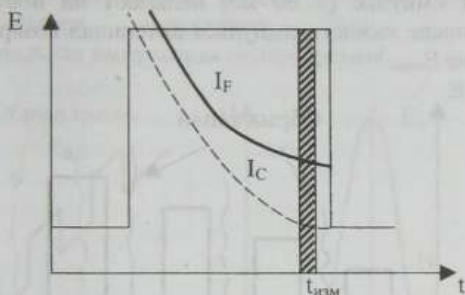


Рисунок 6 – Изменение во времени  $I_F$  и  $I_C$  за время наложения импульса

Эти токи разные по природе, что и сказывается на скорости изменения их во времени. Емкостный ток затухает гораздо быстрее ( $I_C \sim e^{-kt}$ ), чем фарадеевский ( $I_F \sim t^{-1/2}$ ), поэтому к концу импульса он падает практически до нуля, а фарадеевский за это время снижается до вполне измеримой величины. Поэтому при изменении тока в конце импульса удастся в значительной мере снизить величину емкостного тока и регистрировать практически только фарадеевский ток. Этот прием называют *временной селекцией токов*, он является очень хорошим способом устранения мешающего влияния емкостного тока.

Существуют два способа наложения импульсов и соответственно две разновидности импульсной полярографии – нормальная импульсная полярография (NPP) и дифференциальная импульсная полярография (ДПП). В скобках даны аббревиатуры английских терминов.

*Нормальная импульсная полярография.* На электрод подают линейно увеличивающиеся импульсы  $E$ , налагаемые на некоторую начальную величину потенциала  $E_{нач}$ ;

каждый импульс ( $\sim 60$  мс) налагают на новую каплю ртути; после каждого импульса потенциал возвращается к величине  $E_{нач}$ .

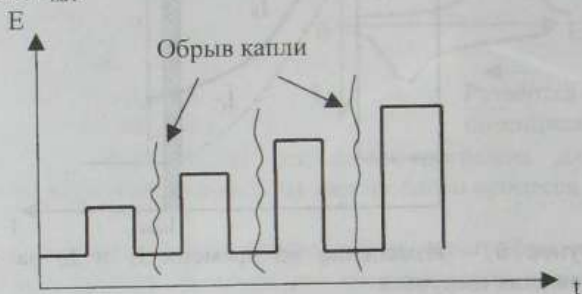


Рисунок 7 – Развертка потенциала в нормальной импульсной полярографии

Измерение тока, как уже было подробно обсуждено, проводят в конце каждого импульса. Нетрудно понять, что нормальная импульсная полярограмма имеет тот же вид, что и классическая, поэтому разрешающая способность нормальной импульсной полярографии такая же, что и у классической. Для получения отдельных волн деполяризаторов при равных их концентрациях величины  $E_{1/2}$  должны отличаться не менее чем на 100–200 мВ.

За счет снижения емкостного тока и улучшения соотношения  $I_F/I_C$  величина  $C_{min}$  уменьшается до  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  М.

*Дифференциальная импульсная полярография.* В этом методе на линейно увеличивающееся во времени (5 мВ/с) постоянное напряжение подают одинаковые ( $\sim 50$  мВ) кратковременные ( $\sim 60$  мс) импульсы постоянного напряжения. Проводят два измерения тока:

- измеряют до подачи импульса;
- измеряют в конце импульса,

и записывают величину  $\Delta I$  как функцию линейно увеличивающегося напряжения. Это и есть дифференциальная импульсная полярограмма.

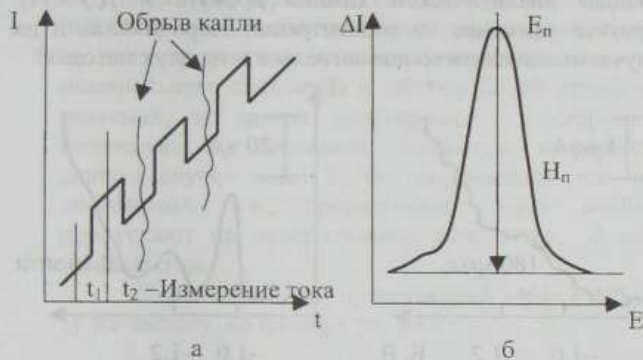


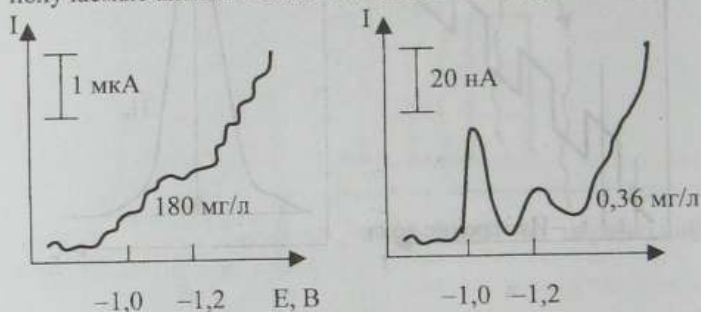
Рисунок 8 – Развертка потенциала в дифференциальной импульсной полярографии (а) и дифференциальная импульсная полярограмма (б)

Нетрудно понять, что такие четкие симметричные пики получаются лишь в случае обратимого восстановления деполаризатора, и поэтому обратимость электродного процесса является здесь критическим фактором, лимитирующим величину  $c_p$ . В случае обратимых электродных процессов величина  $c_{min} \sim 5 \cdot 10^{-8}$  М, для необратимых процессов она практически на порядок выше.

Дифференциальная импульсная полярография является одной из самых прогрессивных и наиболее часто используемых разновидностей полярографии. Высокая разрешающая способность ( $\Delta E_p \sim 50$  мВ) в сочетании с высокой чувствительностью делают ее очень



привлекательной. Для сравнения ниже приведены классическая и дифференциальная импульсная полярограммы антибиотика тетрациклина (взято из книги «Основы аналитической химии» Д.Скуга и Д.Уэста). Обратите внимание на концентрации тетрациклина и на получаемые аналитические сигналы в этих двух методах!



### 3 Синусоидальная переменнo-токовая полярография

Улучшение соотношения  $I_F/I_C$  в этом методе достигается за счет разделения  $I_F$  и  $I_C$ . Этот прием называется фазовой селекцией токов.

Суть метода заключается в следующем. Изменяющееся по линейному закону постоянное поляризующее напряжение, подаваемое на ячейку, модулируют переменным напряжением. Используют синусоидальные импульсы переменного напряжения фиксированной частоты (частота сети переменного тока) и небольшой амплитуды ( $\sim 10-50$  мВ):

$$E = E_0 + \Delta E \sin \omega t$$

При потенциалах, когда у поверхности электрода одновременно присутствуют и, Ox и Red формы деполаризатора, через ячейку протекает и постоянный ток, обусловленный периодическими колебаниями концентрации Ox и Red. Колебания концентрации связаны с тем, что за один полупериод потенциал электрода относительно номинального смещается в сторону более отрицательных значений, за другой полупериод – в сторону более положительных значений. Полезную информацию в данном случае несет только переменный ток, поэтому постоянный ток, протекающий через ячейку, не пропускают на измерительное устройство с помощью конденсатора.

Переменный ток, протекающий через ячейку, имеет ту же частоту, но сдвинут по фазе

$$I = I(E_K) \sin(\omega t + \varphi).$$

Сопротивление ячейки переменному току, вызванное медленной подачей вещества к электроду вследствие диффузии, называют фарадеевским импедансом. Наличие фазового сдвига между налагаемым на ячейку переменным напряжением и протекающим через нее переменным током указывает на комплексный характер фарадеевского импеданса

Фарадеевский импеданс принято представлять в виде последовательно соединенных поляризационного сопротивления  $R_p$  и емкости  $C_p$ , называемой псевдоемкостью. Псевдоемкость – это конденсатор, эквивалентный формальной емкостной компоненте. Итак, фарадеевский импеданс

$$Z_F = \sqrt{R_S^2 + \frac{1}{\omega^2 C_S^2}}$$

Еще в 1996 г. Варбург математически показал, что сдвиг фаз между  $E$  и  $I$  составляет  $45^\circ$  (экспериментально установлено, что это справедливо для обратимых электродных процессов), поэтому

$$E_1 \quad E_2$$

$$|R_S| = \left| \frac{1}{\omega C_S} \right|$$

Это означает, что фарадеевский импеданс вызывает такой же сдвиг фаз, как сопротивление, для которого справедливо это условие.

Электрический эквивалент ячейки в условиях протекания переменного тока показан на рис. 9.

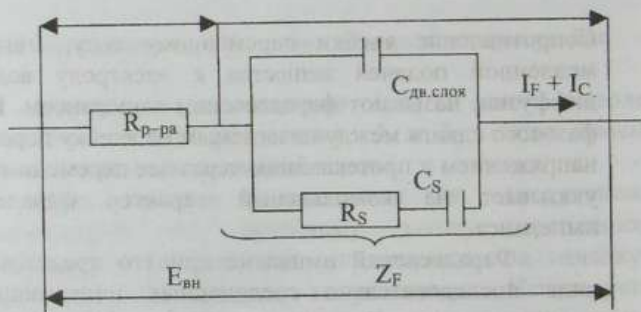


Рисунок 9 – Электрический эквивалент полярографической ячейки в условиях протекания

Чтобы понять принцип фазовой селекции фарадеевского и емкостного токов, вспомним векторные диаграммы (рис. 10).

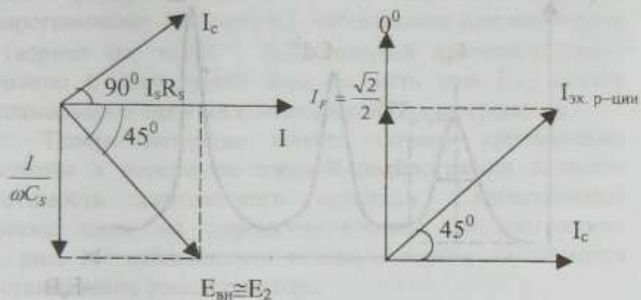


Рисунок 10 – Векторная диаграмма

Из диаграммы видно, что если фазовый селектор настроить так, чтобы он пропускал только ток, идущий в фазе с напряжением ( $0^\circ$ ), то измерительное устройство будет регистрировать только  $I_F$ , составляющий около 70% тока электрохимической реакции.

Переменно–токовая полярограмма представляет собой зависимость амплитуды переменного тока от налагаемого постоянного напряжения (вспомним, что амплитуда переменного тока изменяется при изменении постоянного напряжения). На рис. 11 приведены переменнотокковые полярограммы для ионов таллия (I), кадмия (II) и индия (III) на фоне 1М HCl. Характеристиками переменнотокковой полярограммы являются:  $E_{\text{п}}$  (совпадает с  $E_{1/2}$  на классической полярограмме), ток (высота) пика и ширина (мВ) на половине высоты, зависящая от числа электронов и для обратимого процесса, равная  $90/n$  мВ.

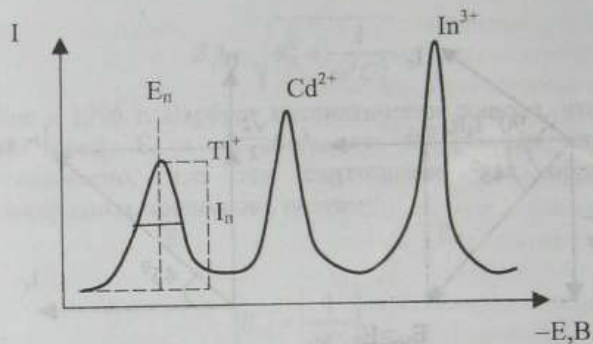


Рисунок 11 (а) – Переменно-токовые полярограммы  $Tl^+$ ,  $Cd^{2+}$  и  $In^{3+}$  на фоне 1 М НСl

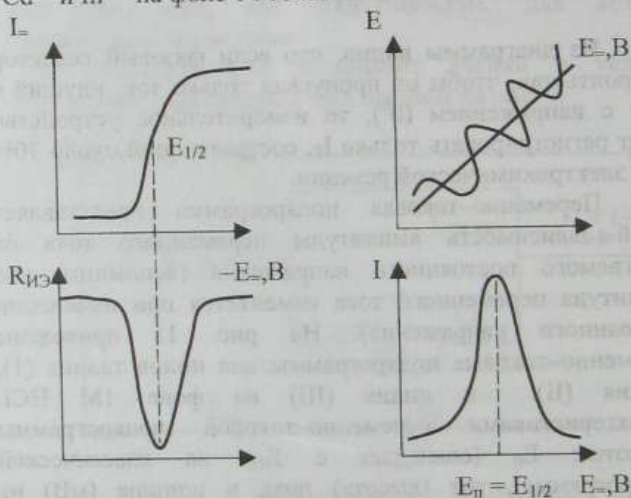


Рисунок 11 (б) – Соотношение между классической и переменнo-токовой полярограммами

Чтобы легче было понять, почему переменнo-токовая полярограмма имеет вид первой производной от классической полярограммы, на рис. 11 б дано соотно-

шение между классической и переменнo-токовой полярограммами. Максимум  $I$  наблюдается при минимуме  $Z_F$  (вернее его части —  $R_S$ ), который достигает одновременно с минимумом  $R_{ЭИ}$ , то есть при  $E_{1/2}$  (точка максимального наклона классической полярограммы).

Теперь нетрудно понять, почему критическим моментом в переменнo-токовой полярографии является обратимость электродного процесса. Симметричные высокие пики на переменнo-токовых полярограммах (см. рис. 11) наблюдаются только в случае обратимости восстановления деполяризатора.

Для обратимых электродных процессов величина  $c_{\text{min}}$  достигает порядка  $5 \cdot 10^{-7}$  М (для необратимых, по крайней мере на порядок выше). Разрешающая способность метода синусоидальной переменнo-токовой полярографии, характеризуемая величиной  $\Delta E_{\text{п}}$ , такая же, как и дифференциальной импульсной полярографии, то есть порядка 50 мВ.

#### *4 Квадратно-волновая переменнo-токовая полярография*

Суть метода квадратно-волновой переменнo-токовой полярографии показана на рис. 12. Линейно изменяющееся постоянное напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, модулируют квадратной формы импульсами переменного напряжения. Измерение тока проводят в конце импульса в момент наиболее благоприятного соотношения  $I_F/I_C$ .

Использование приема временной селекции  $I_F$  и  $I_C$  позволяет улучшить характеристики метода по сравнению с синусоидальной переменнo-токовой полярографией: метод пригоден для определения до  $1-5 \cdot 10^{-8}$  М деполяризацией. Разрешающая способность метода  $\Delta E_{\text{п}} \sim 50$  мВ.

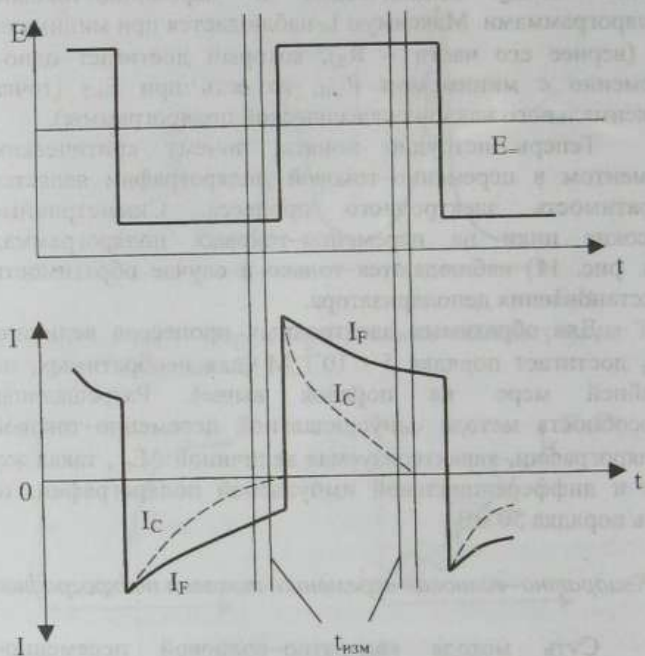


Рисунок 12 – Развертка поляризующего напряжения (а) и измерение тока (б) в методе квадратно-волновой переменнo-токовой полярографии

## ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИЯ

Согласно современной классификации вольт-амперометрических методов, собственно, вольт-амперометрией называют методы, основанные на изучении зависимостей  $I = f(E)$  при использовании любого другого электрода, кроме капающего ртутного. Такими электродами обычно служат стационарные и вращающиеся платиновые или графитовые и довольно часто стационарный капельный ртутный электрод.

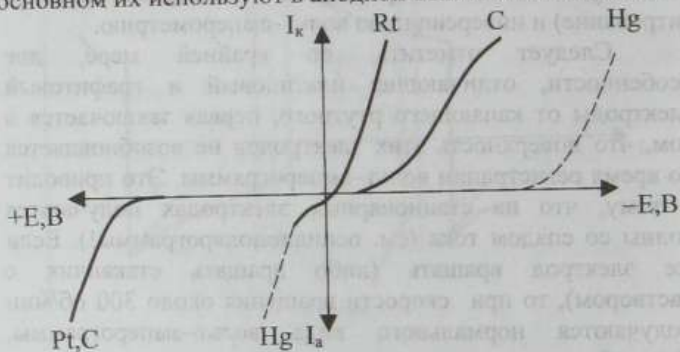
Различают прямую вольт-амперометрию, косвенную вольт-амперометрию (амперометрическое титрование) и инверсионную вольт-амперометрию.

Следует отметить, по крайней мере, две особенности, отличающие платиновый и графитовый электроды от капающего ртутного, первая заключается в том, что поверхность этих электродов не возобновляется во время регистрации вольт-амперограммы. Это приводит к тому, что на стационарных электродах получаются волны со спадом тока (см. осциллополярограммы!). Если же электрод вращать (либо вращать стаканчик с раствором), то при скорости вращения около 300 об/мин получаются нормального вида вольт-амперограммы. Невозобновление поверхности электрода приводит к тому, что на поверхности накапливаются продукты электродной реакции, и часто они довольно трудно удаляются с поверхности. На платиновом электроде, кроме того, образуются окисные пленки. Все это приводит к тому, что воспроизводимость вольт-амперограмм при повторных съемках значительно хуже, чем воспроизводимость полярограмм. Поверхность электрода необходимо очищать иногда перед каждым опытом. Для очистки электрода используют механические (полировка тонкой наждачной бумагой), химические и электрохимические



(использование быстрой циклической развертки потенциала или выдерживание при очень отрицательных или очень положительных потенциалах) методы. Значительно легче очищается поверхность графитовых электродов, поэтому их используют сейчас чаще, чем платиновые.

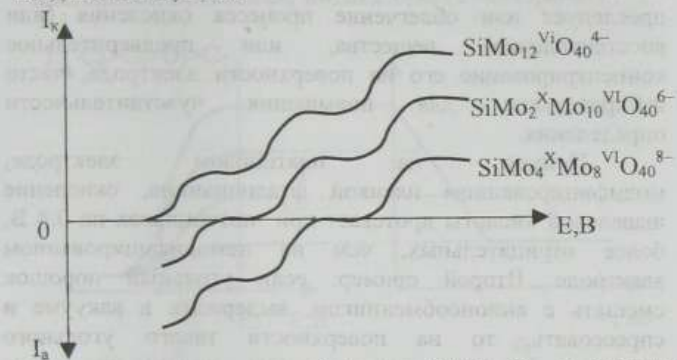
Вторая особенность этих электродов обусловлена тем, что перенапряжение разряда ионов водорода на графитовом и особенно на платиновом электроде значительно ниже, чем на ртутном. В результате для этих электродов характерна иная область поляризации, и в основном их используют в анодной области потенциалов:



Платиновый и графитовый электроды применяют для изучения анодных процессов, а также катодных процессов, протекающих при положительных потенциалах, то есть с участием легко восстанавливаемых веществ.

1 *Прямая вольт-амперометрия.* Метод пригоден для изучения и определения веществ восстанавливаемых или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электродов. На этих электродах очень легко (даже при потенциалах  $+0,6$ ,  $-$

0,4 В) восстанавливаются молибденовые гетерополи-  
соединения Si, P, Ge.

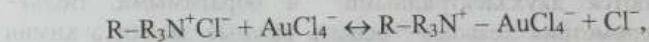


И катодные волны желтой формы  $SiMo_{12}O_{40}$ , и анодные волны синих восстановленных форм этого соединения являются двухэлектродными и обратимыми. Вольт-амперометрия позволяет решать важные задачи в химии гетерополисоединений. Так, вольт-амперометрически можно определять до 2 нг/л Si и P, что очень важно, так как чувствительных методов определения этих элементов не так уж и много. Можно устанавливать степень восстановления желтых форм (установить, образовалась двух- или четырехэлектронная синь) гетерополисоединения химическим или фотохимическим методами. Можно изучать изомерные превращения гетерополисоединений, так как  $E_{1/2}$   $\alpha$ - или  $\beta$ -изомеров различаются.

На графитовом электроде легко окисляются многие органические соединения. В качестве примеров можно упомянуть аскорбиновую кислоту ( $E_{1/2}$  1,2 В) и ЭТДА ( $E_{1/2}$  1,05 В при рН 4). Поэтому прямую вольт-амперометрию можно использовать для определения этих веществ. Чуть позже увидим, что эти реагенты находят интересное применение и в косвенной вольт-амперометрии.

В последние годы активно изучают и применяют модифицированные электроды. Модифицирование преследует или облегчение процесса окисления (или восстановления) вещества, или предварительное концентрирование его на поверхности электрода, часто избирательное, для повышения чувствительности определения.

Пример: на платиновом электроде, модифицированном пленкой фталоцианина, окисление щавелевой кислоты протекает при потенциалах на 0,4 В, более отрицательных, чем на немодифицированном электроде. Второй пример: если угольный порошок смешать с анионообменником, выдержать в вакууме и спрессовать, то на поверхности такого угольного электрода можно концентрировать золото из очень разбавленных растворов:



а затем определять его по волне восстановления Au(3+) до Au. Предварительное накопление в течение 1–2 мин в перемешиваемом растворе позволяет определять до 100 мкг/л Au в присутствии многих сопутствующих элементов.

## 2 Амперометрическое титрование

Суть метода косвенной вольт-амперометрии (амперометрическое титрование) легко понять из приведенного ниже рис. 13.

Следовательно, это титриметрический метод анализа, в котором для обнаружения конечной точки титрования используют изменение тока электроактивного

вещества, участвующего в реакции титрования, при постоянном потенциале индикаторного электрода.

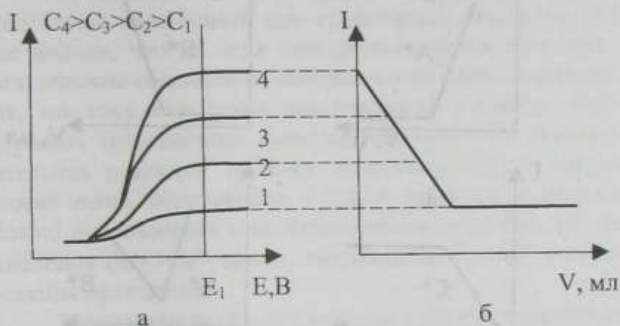
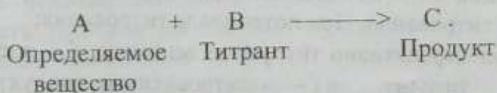


Рисунок 13 – Полярограммы электроактивного вещества А (а) и изменение катодного тока А при постоянном потенциале  $E_1$  в процессе титрования А неэлектроактивным титрантом В (б)

Для установления конца титрования можно следить за изменением тока восстановления или окисления любого из участников химической реакции при титровании:



В зависимости от того, какой из участников химической реакции электроактивен (помечен звездочкой) при выбранном для титрования потенциале электрода, кривая титрования будет иметь разную форму. Это в общем виде показано на рис. 14.

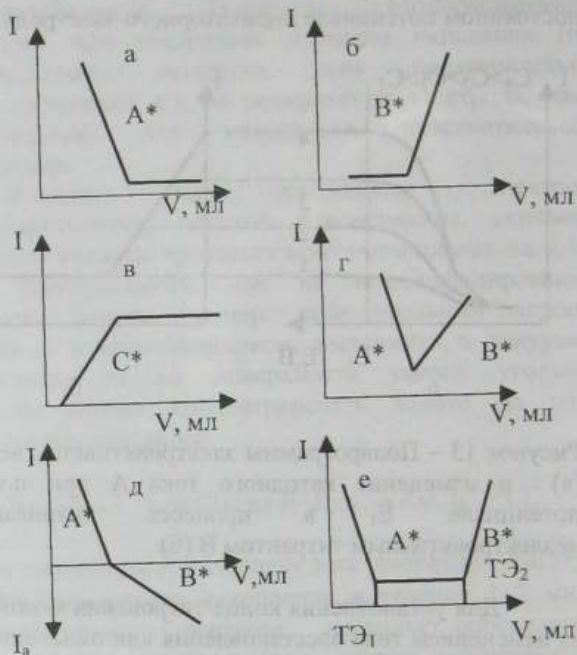


Рисунок 14 – Возможные виды кривых амперометрического титрования. При потенциале титрования: а – электроактивно титруемое вещество; б – электроактивен титрант; в – электроактивен продукт реакции; г – электроактивны и титруемое вещество, и титрант; д – аналогично «г», но титруемое вещество восстанавливается, а титрант окисляется; е – электроактивны одно из двух титруемых веществ и титрант

В амперометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и

окислительно-восстановительные реакции, удовлетворяющие общим требованиям к реакциям в титрометрии.

В качестве индикаторных электродов обычно используют платиновый или графитовый электроды. Мы уже видели, что на этих электродах окисляются многие органические соединения, которые могут быть титрантами. Так, по току окисления аскорбиновой кислоты можно титровать производные фенола (окислительно-восстановительная реакция), по току окисления ЭДТА титруют многие ионы, образующие с ЭДТА прочные комплексы. Можно использовать и неорганические титранты: по току окисления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  можно титровать  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  (реакция осаждения).

Капающий ртутный электрод в амперометрическом титровании применяется реже. Тем не менее можно привести полезные примеры. Так, по току восстановления  $\text{Pb}^{2+}$  на ртутном электроде можно титровать такие анионы, как  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ , или титровать  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксимом. В последнем случае в зависимости от выбранного потенциала титруют либо по току восстановления  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E_{1/2} - 0,9$  В), либо по току восстановления титранта ( $E_{1/2} - 1,4$  В).

Перед проведением титрования необходимо выбрать условия индикации конечной точки (то есть подобрать электрод, на котором электроактивен один из участников химической реакции, и подобрать потенциал электрода, при котором есть линейная зависимость тока от концентрации электроактивного вещества) и условия количественного протекания химической реакции (рН, растворитель, температура, маскирующие агенты для устранения мешающих примесей).

Преимущества амперометрического титрования перед прямой вольт-амперометрией: определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным;

метод быстрый, не нужно снимать всю вольт-амперограмму, не нужно строить градуировочный график, это метод серийного анализа; в ряде случаев можно достичь более высокой избирательности, так как для индикации конечной точки можно использовать изменение тока титранта.

### *3 Инверсионная вольт-амперометрия*

Вспомним, что в этом методе улучшение соотношения  $I_F/I_C$  достигается за счет увеличения  $I_F$ . Этот выдающийся электрохимический метод находит применение с 1960 г. Он сыграл важную роль в развитии атомной промышленности, производстве полупроводников. Он и возник в связи с необходимостью определения примесей в сверхчистых веществах.

Суть метода заключается в том, что определяемое вещество (его концентрация обычно  $< 10^{-7}$  м) концентрируют в результате предварительного электролиза при постоянном потенциале индикаторного электрода, а затем регистрируют вольт-амперограмму растворения продукта электролиза. До полного выделения вещества электролиз пришлось бы вести бесконечно большое время, поэтому концентрирование проводят в течение какого-то разумного промежутка времени ( $< 20$  мин) при энергичном перемешивании раствора. Если условия концентрирования (объем раствора, скорость перемешивания, температура, величина поверхности электрода, потенциал электрода) строго контролировать, то при этом будет выделяться воспроизводимая часть определяемого вещества и высота пика на вольт-амперограмме, соответствующего процессу растворения продукта (инверсионная вольт-амперограмма), будет линейно зависеть от концентрации вещества в растворе.

До появления этой блестящей идеи использовать для

концентрирования вещества самый чистый реагент (электрический ток) со дня рождения полярографии прошло почти сорок лет.

Итак, в процессе выполнения анализа имеют место три стадии:

1 Предварительное концентрирование (4-20 мин) при заранее выбранном потенциале электрода при энергичном перемешивании.

2 Успокоение раствора (18 с) после выключения мешалки по окончании электролиза.

3 Развертка потенциала (от потенциала накопления до потенциала растворения полученного продукта) и регистрация инверсионной вольт-амперограммы растворения сконцентрированного определяемого вещества.

Схематически все это изображено на рис. 15.

Метод пригоден для определения до  $10^{-9} - 10^{-10}$  М вещества. Нижняя граница лимитируется в основном чистотой используемых химических реактивов. Можно анализировать сложные по составу объекты. Если концентрирование провести при потенциале, когда на электроде выделяются несколько веществ и они не реагируют друг с другом в полученном концентрате, то на вольт-амперограмме могут получиться воспроизводимые отдельные пики этих веществ. С другой стороны, регулируя величину потенциала электролиза, можно выделять только определяемое вещество из раствора, содержащего более электроотрицательные примеси.

В качестве индикаторных электродов применяют стационарный ртутный (капля Hg, подвешенная на Ag или Au-контакте, или выдавленная микровинтом из специального устройства) или статический ртутный (специальные



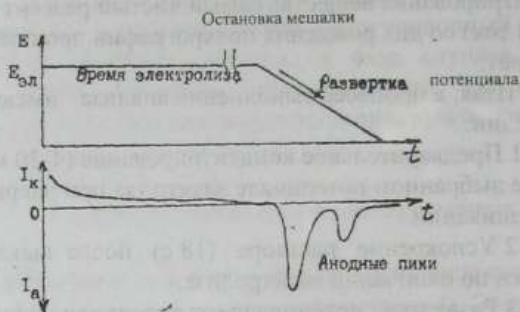
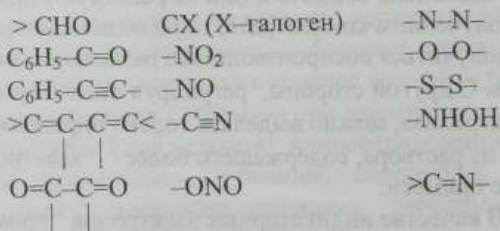


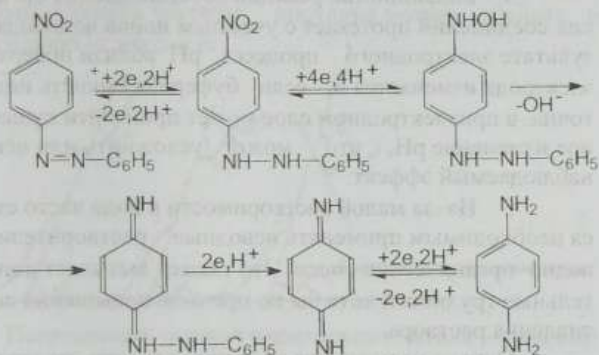
Рисунок 15 – Соотношение между током и потенциалом в методе инверсионной вольт-амперометрии

очень медленно капающие электроды, позволяющие удерживать каплю в течение нескольких минут) электроды. Используют также пленочные электроды – тонкая пленка Hg на графитовом электроде. В этом случае получают более высокие и узкие пики из-за отсутствия диффузии внутрь капли.

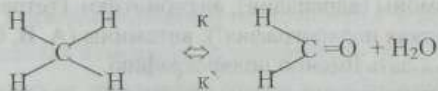


Восстановление органических соединений на ртутном электроде протекает значительно сложнее, чем восстановление органических соединений:

1 Обычно наблюдается большее число стадий и образуются более сложные продукты, например, так восстанавливается п-нитроазобензол, и случай этот не самый сложный.



2 Электронный процесс часто включает химические реакции, протекающие до переноса электрона или после переноса, поэтому часто предельный ток является кинетическим (контролируется медленной химической реакцией), а не диффузионным.



Преобладает в водном растворе

Восстанавливается на электроде

3 На поверхности ртутного электрода часто сильно адсорбируются или исходные соединения, или продукты их частичного или полного восстановления, поэтому часто предельный ток является адсорбционным.

4 Большинство реакций восстановления органических соединений протекает с участием ионов водорода. В результате электродного процесса рН вблизи поверхности электрода изменяется и, если буферная емкость недостаточна, в приэлектродном слое может произойти существенное изменение рН, что может усложнить или исказить наблюдаемый эффект.

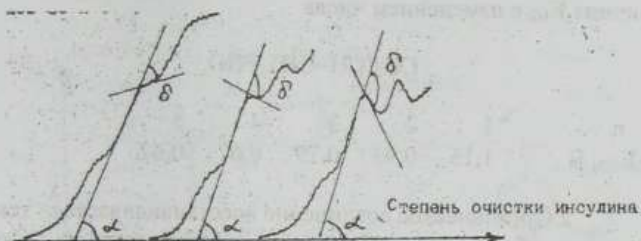
5 Из-за малой растворимости в воде часто становится необходимым применять неводные растворители или водно-органические смеси. Это также вызывает дополнительные трудности хотя бы по причине повышения сопротивления раствора.

Однако несмотря на все эти трудности, полярография успешно применяется для определения органических соединений не только в индивидуальных растворах, но и весьма сложных объектах. Так, известен превосходный метод определения следовых количеств  $C_6H_5NO_2$  в анилине по волне восстановления  $NO_2$ -группы. Фармакопеи наиболее развитых стран рекомендуют для контроля содержания таких лекарственных препаратов, как алкалоиды (хинин, папаверин), гормоны (адреналин), антибиотики (тетрациклин, см. импульсная полярография!), витамины (А, В, С, Д, Е, Г, К), использовать именно полярографию.

Можно привести интересные примеры *косвенного определения* органических веществ. Так, по подавлению полярографического максимума на волне кислорода можно последить за степенью очистки сахара-рафинада, оценить фотографические свойства желатины, оценить молярные массы продуктов гидролиза крахмала, оценить степень по-

димеризации поливинилового спирта. На рисунке приведена полярграмма инсулина на фоне  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4 + \text{Co}$ .

По мере очистки инсулина, то есть по мере удаления балластных белков, изменяется очень наглядно вид полярграммы. Степень чистоты инсулина можно оценить по изменению углов  $\alpha$  и  $\delta$ :



Погрешность полярграфического метода в этом случае составляет около 5%, а погрешность альтернативного биологического теста порядка 13%.

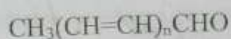
*Изучение структуры органических соединений.* Легкость электровосстановления молекулы с данной функциональной группой зависит прежде всего от распределения электронной плотности в молекуле и численно выражается величиной  $E_{1/2}$ . Для данной функциональной группы  $E_{1/2}$  не является величиной постоянной, а в довольно широких пределах изменяется в зависимости от положения группы в молекуле, от влияния других заместителей, от геометрии молекулы.

В серии родственных соединений  $E_{1/2}$  характеризует не только способность данной группы к восстановлению, но и электронное стерическое взаимодействие данной группы с полярграфически неактивной частью молекулы, то есть является источником информации о реакционной

способности молекулы.

Еще в 1930 году установлены два эмпирических правила о взаимосвязи  $E_{1/2}$  и химического строения молекулы:

1 Восстановление идет тем легче, чем длинее система сопряженных связей. Посмотрите, как изменяется величина  $E_{1/2}$  с изменением числа



n	1	2	3	4	5
$-E_{1/2}, \text{В}$	1,15	0,93	0,79	0,67	0,62

2 Органическое соединение восстанавливается тем легче, чем больше в молекуле электрофильных групп. Это объясняется тем, что электрофильные заместители, оттягивая на себя электроны, уменьшают электронную плотность на электрохимически активной группе и тем самым облегчают присоединение к ней электронов от электрода. Нуклеофильные заместители вызывают обратный эффект. Это правило было многократно подтверждено, и до сих пор его используют для приближенной оценки влияния заместителей.

С 60-х годов для интерпретации данных по полярографии органических соединений значение  $E_{1/2}$  сопоставляют с величинами энергий молекулярных орбиталей, рассчитанными методами квантовой химии, а также с константами линейного изменения свободных энергий заместителей, то есть применяют корреляционный анализ. Полезность и правомочность такого подхода иллюстрируются рис.16, на котором приведена зависимость величин  $E_{1/2}$  анодных волн окисления пуриновых оснований на графитовом электроде от величины энергии высшей заполненной молекулярной орбитали.

Использование полярографических данных в электро-  
 синтезе органических соединений. Интерес к электросинте-  
 зу органических соединений большой, так как во многих  
 случаях не требуется дорогих химических реагентов, метод  
 селективен и позволяет получить продукт высокого качества.

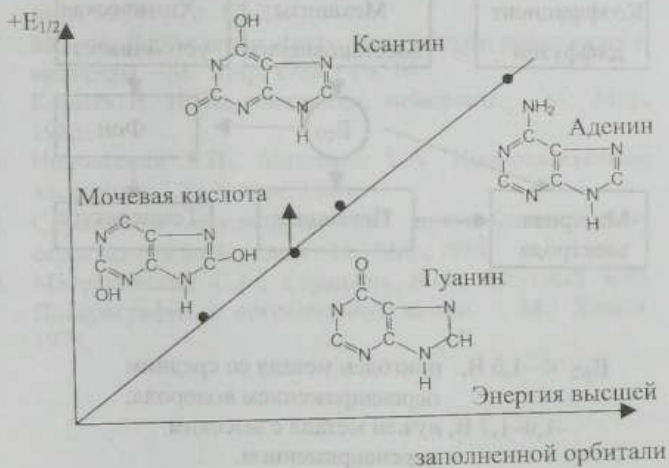


Рисунок 16— Зависимость величин  $E_{1/2}$  анодных волн окисления пуриновых оснований на графитовом электроде от величины энергии высшей заполненной молекулярной орбитали

Как видно из приведенной ниже схемы, ценные данные для выбора условий проведения электролиза можно получить из полярографических данных.



$E_{1/2} < -1,0$  В, пригоден металл со средним перенапряжением водорода;  
 $-1,0-1,7$  В, нужен металл с высоким перенапряжением.

## Список литературы

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989.
2. Плэмбэк Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. – М.: Мир, 1985.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1984. – Гл. 17–24.
4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. – М.: Мир, 1989. – Гл. 14.
5. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. – М.: Мир, 1983.
6. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980.
7. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. – М.: Мир, 1986.
8. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.П. Полярография в органической химии. – М.: Химия, 1975.



Учебное издание

# КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу

“СПЕЦРАЗДЕЛЫ ХИМИИ”

для студентов специальности 7.090101

дневной формы обучения

ЧАСТЬ 2

«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Составитель Алексей Павлович Манжос

Редактор В.Я. Медведева

Компьютерная верстка Ж.Ю. Федоренко

Ответственный за выпуск С.Ю.Лебедев

План 2004 г., поз. 96

Усл.печ.л. 3,25

Подп. в печать 15.06.2004. Формат 60x84/16. Уч.-изд.л. 1,78

Тираж 50 экз.

Заказ 347

Себестоимость 1 грн. 91 коп.

Изд-во СумГУ. Р.с. № 34 от 11.04.2000 г. 40007, г.Сумы, ул. Р.-Корсакова, 2

Типография СумГУ. 40007, г.Сумы, ул. Р.-Корсакова, 2