



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания
к лабораторным работам № 14, 15

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.552

Вольтамперометрические методы анализа: Метод. указ.к лаб. работам /; Сост. *Б.М. Стифатов, В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая*. Самара, Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 20 с. : ил.

Рассмотрены теоретические основы и примеры практического приложения вольтамперометрического метода анализа.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 240100, 240700, 241000, 260100 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 543.552

Составитель канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
докт. Хим. наук В.В. Слепушкин.
Рецензент канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,
В.В. Слепушкин, составление, 2017
@ Самарский государственный
технический университет, 2017

Вольтамперометрический анализ

Вольтамперометрия – высокочувствительный метод анализа неорганических и органических веществ в химических, биологических, геологических, экологических и других объектах.

Метод основан на получении и изучении вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока (I), протекающего через электрохимическую ячейку от приложенного к ячейке напряжения (E). *Поляризацией* называют смещение потенциала электрода от равновесного значения под действием прилагаемого напряжения.

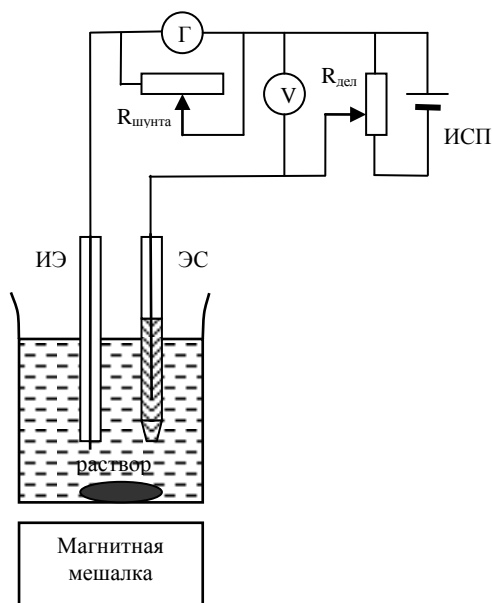


Рис. 1. Схема вольтамперометрической установки: ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения; Г – гальванометр; V – вольтметр; $R_{\text{шунта}}$ – шунт гальванометра; $R_{\text{дел}}$ – делитель напряжения, ИСП – источник стабилизированного питания.

Соответственно вольтамперные кривые, выражающие зависимость тока разрядки электрохимически активного вещества на поляризуемом электроде от прилагаемого напряжения называют *поляризационными*.

Электрохимическая ячейка для реализации вольтамперометрического анализа представлена на рис. 1. Она состоит из электролизера (стакана) с анализируемым раствором, в который погружены индикаторный электрод (ИЭ) и электрод сравнения (ЭС). На электроды ячейки с помощью внешнего источника тока стабилизированного питания (ИСП) и переменного сопротивления делителя напряжения $R_{\text{дел}}$ подают

плавно изменяющееся поляризирующее напряжение. Шунтирующее переменное сопротивление (шунт) $R_{шунта}$ предназначено для настройки диапазона измерения гальванометра.

Сила тока I зависит от электростатического взаимодействия электродов с ионами, а также диффузионного процесса. Электростатическая составляющая тока, называемая *миграционным током*, зависит от напряжения электрического поля, но не зависит от концентрации определяемого вещества, поэтому не может использоваться в аналитических целях. Для устранения влияния электрического поля в исследуемый раствор вводят 50-100 кратный избыток (по сравнению с концентрацией определяемых ионов) индифферентного электролита, называемого *фоном*. Ионы фона не участвуют в электродных процессах, но экранируют электрические поля электродов, и доля миграционного тока будет ничтожно мала. В этом случае подвод исследуемых ионов к ИЭ осуществляется за счет диффузии в приэлектродный слой раствора, концентрация в котором (C_3) меньше концентрации в глубине раствора (C). Скорость диффузии и, тем самым, сила тока, определяются разностью (градиентом) концентраций ($C - C_3$), поэтому данная составляющая тока называется *диффузионным током* ($I_{диф}$):

$$I_{диф} = K (C - C_3).$$

Чем больше напряжение, тем больше ионов в приэлектродном пространстве разряжаются, т.е. уменьшается C_3 . При некотором потенциале ИЭ значение C_3 становится равным нулю. Это означает, что все ионы, подходящие к ИЭ, разряжаются. Дальнейшее увеличение напряжения не вызывает роста тока – достигается значение *предельного диффузионного тока*, который линейно зависит от концентрации:

$$I_{пр} = K C.$$

Следовательно, величина $I_{пр}$ может использоваться для целей *количественного* вольтаперометрического анализа.

Численное значение $I_{пр}$ измеряют по регистрируемой в ходе анализа вольтамперной кривой, называемой по внешнему виду «волной» (рис. 2). Волна состоит из ряда участков: OA – участок остаточного тока, который складывается из емкостного тока зарядки двойного электрического слоя у поверхности ИЭ, а также тока восстановления (окисления) примесей; в точке A достигается *потенциал выделения*, после чего AB – подъем волны; в точке B достигается значение предельного диффузионного тока; h – высота волны, пропорциональная $I_{пр}$; $E_{1/2}$ – потенциал полуволны; CD – участок, связанный с разложением электролита, используемого в качестве фона.

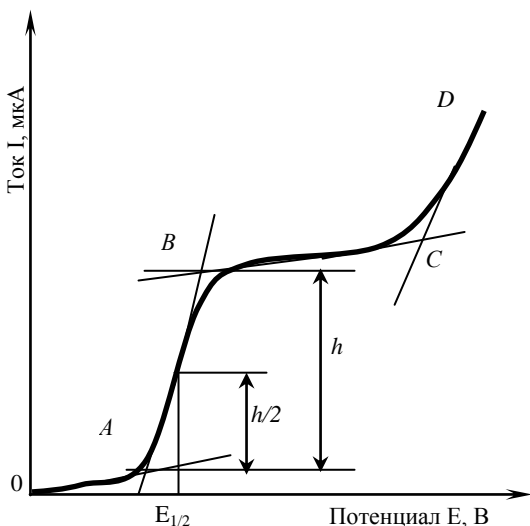


Рис. 2. Вольтамперная кривая (волна) зависимости $I = f(E)$.

Потенциал полуволны является *качественной характеристикой* вещества, так как зависит от природы анализируемого вещества, но не зависит от его концентрации. На величину $E_{1/2}$ оказывает влияние фоновый электролит, рН раствора, поэтому в справочной литературе можно найти несколько значений $E_{1/2}$ одного вещества на фоне различных электролитов.

Коэффициент пропорциональности K между предельным диффузионным током и концентрацией зависит от многих факторов, и в первую очередь от используемого *индикаторного электрода (ИЭ)*.

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого вещества. Существуют различные ИЭ, каждый имеет свои достоинства и недостатки. В целом же они дополняют друг друга.

Чешский электрохимик Ярослав Гейровский, открывший метод (1922 г.) и получивший за него Нобелевскую премию (1958 г.), использовал в качестве ИЭ *ртутнокапельный электрод (РКЭ)*. РКЭ представляет собой капилляр, соединенный шлангом с грушей, заполненной ртутью. Под действием силы тяжести ртуть каплями вытекает из капилляра. Скорость вытекания (прокапывания) ртути определяется высотой подвески груши на штативе. Вариант вольтамперометрии с РКЭ носит авторское название - *полярография*. В полярографии РКЭ является индикаторным электродом (ИЭ), а донная ртуть – электродом сравнения (ЭС). В ходе анализа на электродную пару накладывается поляризующее напряжение, но поляризации подвергается только РКЭ, имеющий значительно меньшую поверхность по сравнению с ЭС.

Постоянное обновление поверхности РКЭ, за счет непрерывного прокапывания ртути из его капилляра, препятствует загрязнению по-

верхности РКЭ разряжающимися на нем в ходе анализа веществами, что исключает операцию очистки и стабилизирует характеристики РКЭ (площадь поверхности, электросопротивление и др.).

Для РКЭ зависимость I_{np} от концентрации C определяемого вещества в растворе передается уравнением Д. Ильковича:

$$I_{np} = 607 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C,$$

где z – число электронов, участвующих в электродной реакции; D – коэффициент диффузии анализируемых ионов; m – масса ртути; t – время жизни капли; C – концентрация.

РКЭ громоздок, неудобен (например, в полевых условиях) и вреден, вследствие применения ртути, поэтому вместо него чаще используют различные твердые ИЭ из платины, графита и др.

Твердые ИЭ отличаются от РКЭ:

- 1) компактностью;
- 2) технологичностью изготовления;
- 3) безопасностью применения;
- 4) интервалом поляризации;
- 5) загрязнением поверхности во время анализа, поэтому между анализами требуется механическая или химическая очистка. Однако и донная ртуть в РКЭ тоже требует периодической очистки.

Область поляризации любого электрода, доступная для изучения электрохимической реакции, ограничивается потенциалами электрохимической реакции с участием компонентов фонового электролита и материала электрода.

Рабочая область РКЭ ограничена диапазоном потенциалов от +0,3 до -2,0 В, поскольку при потенциале больше +0,3 В происходит анодное растворение ртути (рис. 3).

Основным достоинством твердых электродов, кроме безопасности, является возможность их применения в более положительной области потенциалов (до +1,3 В), чем РКЭ. Поэтому твердые электроды можно использовать в качестве анодов до потенциалов меньше +1,3 В. При более высоких потенциалах происходит выделение кислорода, искажающего вольтамперные кривые. Практическому применению твердых электродов в качестве катодов мешает восстановление водорода, которое на твердых электродах происходит при значительно меньших потенциалах, чем на РКЭ. Например, из кислых растворов на платине

водород выделяется при -0,1 В, на графите при -0,6 В и на РКЭ при -1,1 В, а из щелочных при -0,8, -1,4 и -2,0 В, соответственно. Отсюда

следует, что на ртутном электроде процессу восстановления многих электроотрицательных ионов не мешает водород.

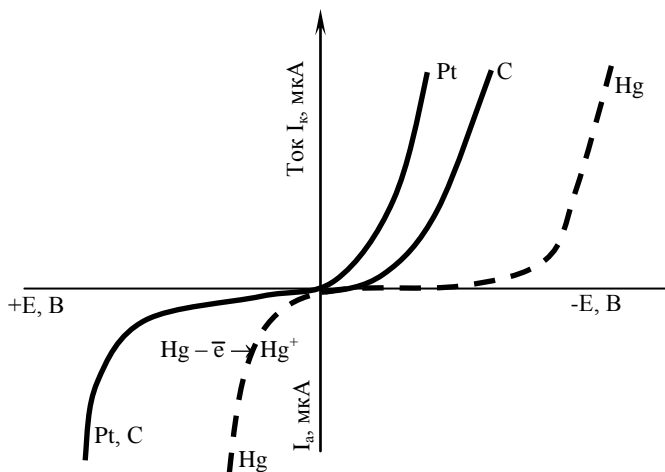


Рис. 3. Кривые поляризации платинового, графитового и ртутного ИЭ.

С другой стороны на платиновом электроде могут протекать такие реакции, какие не могут быть проведены на ртути. Платина обладает высоким положительным потенциалом, она индифферентна к большинству окислителей: при использовании платины в качестве анода она практически в большинстве случаев анодно не растворяется.

Однако стационарные твердые электроды не нашли широкого применения из-за медленности установления предельного тока, невысокой чувствительности и других недостатков. Большее применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, у которых предельный ток устанавливается быстро за счет непрерывного перемешивания раствора. Благодаря этому ионы к поверхности электрода доставляются не только за счет диффузии, но и перемешивания. Это в 10-20 раз увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным.

Для твердых вращающихся электродов предельный диффузионный ток рассчитывают по уравнению:

$$I_{пр.диф.} = 0,62 \cdot z \cdot S \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot C,$$

где z – число электронов; S – площадь поверхности электрода; F – число Фарадея; D – коэффициент диффузии; ω – скорость вращения электрода; ν – вязкость раствора; C – концентрация.

Прямое использование уравнения требует знания многих параметров, и, поскольку предельный ток линейно связан с концентрацией, на практике для количественных определений используют метод сравнения, когда по данным для стандартного раствора определяют коэффициент пропорциональности:

$$K = \frac{I_{np,cm}}{C_{cm}}.$$

Тогда концентрация исследуемого раствора равна:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot I_{np,x}}{I_{np,cm}}.$$

Кроме *прямого* использования метода вольтамперометрии, существует *косвенный* вариант метода – *амперометрическое титрование*.

Амперометрическое титрование является вариантом титриметрического анализа с физико-химическим установлением конечной точки титрования. Оно основано на титровании анализируемого раствора в ячейке при подаче на ее электроды напряжения, отвечающего предельному диффузионному току электроактивного вещества на данном фоне, которое предварительно устанавливают. В качестве интенсивности аналитического сигнала регистрируют при каждом добавлении порции титранта ток восстановления (окисления) определяемого вещества или титранта (в зависимости от того, какое из веществ является электроактивным). В результате химической реакции (окислительно-восстановительной, комплексообразования или осаждения) в титруемом растворе меняется концентрация электроактивного вещества, а значит и величина предельного диффузионного тока. Построенная по результатам титрования кривая зависимости предельного диффузионного тока от объема титранта позволяет установить значение эквивалентного объема титранта, а по нему рассчитать содержание определяемого вещества в анализируемом растворе.

Таким образом, амперометрическое титрование более универсально, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным.

Стремление повысить чувствительность метода вольтамперометрии привело к созданию так называемой *инверсионной вольтамперометрии* (ИВА).

Инверсионная вольтамперометрия [4-6] основана на двухстадийном процессе анализа. На первой стадии извлекают с помощью электролиза определяемое вещество в следовых количествах, выделяя (концентрируя) его на индикаторном электроде (ИЭ). На второй стадии анализа электрохимически растворяют концентрат, одновременно регистрируя вольтамперную кривую растворения. Количество (массу) анализируемого вещества рассчитывают по количеству электричества (Q), пошедшего на его растворение. Величину Q находят с помощью вольтамперной кривой растворения концентрата, как площадь пика ($Q = 0,5I_{\max} \cdot t$, где t – время роста (развертки) поляризующего напряжения до момента достижения величины максимального тока I_{\max}). Площадь индикаторного электрода во много раз меньше площади электрода сравнения, поэтому поляризации подвергается только ИЭ.

Перемещение вещества в процессе анализа из раствора на электрод и снова в раствор отразилось в названии метода - *инверсионная* (лат. *inversio* - переворачивание, перестановка) вольтамперометрия.

Предварительное концентрирование следовых количеств определяемого вещества на поверхности ИЭ позволило повысить чувствительность метода, по сравнению с полярографией, на несколько порядков и для многих неорганических и органических веществ метод пригоден вплоть до 10^{-9} – 10^{-10} М.

Чаще всего этот метод применяют для катионов металлов, которые катодно осаждают на стационарном (*не каплющем!*) ртутно-пленочном графитовом электроде или на платиновом, золотом, графитовом и других твердых индифферентных электродах.

Накопительный предэлектролиз проводят при потенциале предельного тока восстановления вещества при перемешивании раствора. Для полного выделения вещества понадобилось бы бесконечно большое время, что непригодно для анализа, поэтому электролиз ведут в течение строго контролируемого времени (≤ 15 мин). Далее, выключив мешалку, дают фиксированное время успокоения.

После этого включают развертку потенциала (изменяют потенциал с постоянной скоростью) и электрохимически растворяют концентрат. При достижении потенциала растворения сконцентрированное на ИЭ вещество начинает переходить в раствор. При этом возникает ток растворения, регистрируемый самописцем или ПК.

Анализ проводят при линейно растущем потенциале электрода, что приводит к непрерывному увеличению скорости растворения пленки концентрата, а соответственно, и тока растворения. Полному

растворению концентрата с поверхности электрода отвечает падение тока растворения. Поэтому, получаемая в ходе анализа, инверсионная вольтамперограмма имеет вид кривой с максимумом (*пиком*), отвечающим максимальному току (скорости) растворения вещества (рис. 4).

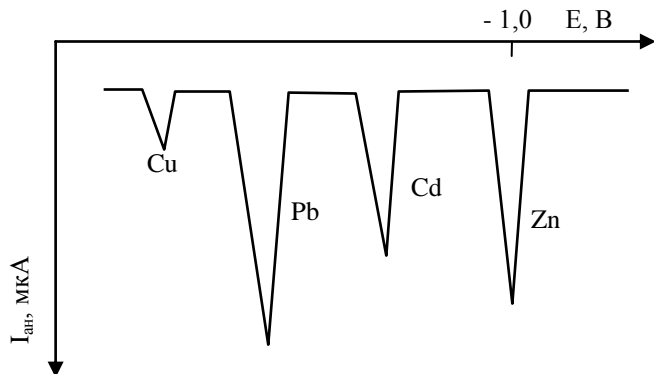


Рис. 4. Инверсионная вольтамперограмма раствора, содержащего цинк, кадмий, свинец, медь (фон - 0,1 М НСООН, $E_{\text{накоп}} = -1,2$ В, пленочный ртутно-графитовый ИЭ).

Потенциал, отвечающий максимуму тока на вольтамперограмме, характеризует природу вещества (качественная характеристика метода), площадь пика и его высота (количественная характеристика метода) пропорциональна количеству (концентрации) вещества.

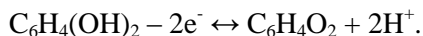
При инверсионном анализе смеси определяемых веществ в специально подобранных условиях (фоновый электролит, потенциал накопления и так далее) получают на вольтамперограмме несколько пиков тока, отвечающих каждому веществу смеси (рис. 4).

Кроме рассмотренных усовершенствованных вариантов вольтамперометрии большой интерес представляет *локальный электрохимический анализ* (см. работу № 18), использующий методологию вольтамперометрии применительно к процессам локального растворения покрытий индивидуальными металлами, их бинарными сплавами, порошковыми композициями и др. [7].

РАБОТА № 14	Вольтамперометрическое определение гидрохинона с применением платинового электрода
-------------	---

Сущность анализа

Анализ основан на обратимом окислении гидрохинона в хинон на платиновом электроде. Переход гидрохинона в хинон происходит по реакции:



На платине перенапряжение водорода очень невелико, это ограничивает использование катодных процессов. В кислых растворах водород восстанавливается на платине уже при $-0,1$ В. Однако платина устойчива и не окисляется при анодной поляризации вплоть до выделения кислорода, т.е. до $+1,6$ В.

Расположение волны окисления гидрохинона зависит от рН фона, поэтому количественное вольтамперометрическое определение гидрохинона лучше выполнять методом сравнения на платиновом электроде.

Приборы и реактивы

1. Вольтамперометрическая установка (рис. 1).
2. Индикаторный платиновый электрод (ИЭ).
3. Хлорсеребряный электрод сравнения (ХСЭ).
4. Электролизер (химический стакан объемом 50 см^3) – 3 шт.
5. Магнитная мешалка.
6. Стандартный раствор гидрохинона концентрации $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.
7. Фон – $0,1\text{M}$ раствор H_2SO_4 .
8. Песочные часы на 1 мин.

Порядок выполнения работы

1. Снять вольтамперограммы стандартного и испытуемого растворов гидрохинона на фоне $0,1\text{M}$ раствора H_2SO_4 . Проверить установку согласно схеме (см. рис. 1).

Подготовить электроды (ИЭ и ЭС) очисткой их от возможного загрязнения веществами предыдущего анализа. Поверхность платинового электрода (ИЭ) во время снятия вольтамперных кривых может изменяться (загрязняться продуктами электролиза, покрываться оксидной пленкой и так далее), поэтому перед каждым снятием вольтамперограммы ИЭ необходимо очищать. Для очистки используется химический метод заключающийся в том, что электрод погружают на 10-15 секунд в раствор $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, ополаскивают дистиллированной водой, затем погружают на 10-15 секунд в концентрированный раствор аммиака (NH_4OH), снова ополаскивают водой и вытирают насухо фильтровальной бумагой.

Электрод сравнения (ЭС) достаточно промыть дистиллированной водой, предварительно сняв с ЭС полиэтиленовый колпачок.

Затем в две мерные колбы объемом 50 мл получить стандартный и испытуемый растворы гидрохинона. Долить их до метки фоном (0,1М раствором H_2SO_4) и тщательно перемешать.

В электролизер (химический стакан объемом 50 см³) отлить ~ 40 см³ разбавленного фоном стандартного раствора, поставить его по центру магнитной мешалки, погрузить в раствор стержень магнитной мешалки и систему электродов так, чтобы электроды не касались стержня.

Подключить к электрической сети магнитную мешалку, гальванометр зайчикового типа и источник стабилизированного питания (ИСП). Тумблер включения ИСП перевести в положение «Вкл», при этом должна зажечься индикаторная лампочка на панели прибора.

Окисление гидрохинона на фоне 0,1М раствора H_2SO_4 происходит в диапазоне потенциалов от +0,6 до +1,6 В. Чтобы световой «зайчик» указателя тока на шкале гальванометра не выходил за пределы шкалы («не зашкаливал») при максимальном значении потенциала (+1,6 В), гальванометр шунтируют перед проведением вольтамперметрических определений. Шунтирование заключается в подборе такого дополнительного сопротивления (шунта) $R_{\text{шунта}}$, при котором световой «зайчик» указателя на шкале гальванометра остается в ее пределах при максимальном напряжении. Для шунтирования следует перемещением ручки «делителя напряжения» выставить по вольтметру 1,6 В и при этом значении подобрать такое сопротивление шунта $R_{\text{шунта}}$, при котором показания гальванометра составят порядка 70-80% шкалы прибора. ***Подобранное сопротивление $R_{\text{шунта}}$ далее не изменять в течение всей лабораторной работы!***

После шунтирования гальванометра проводят вольтамперметрические измерения. Для этого следует, передвигая ручку делителя напряжения, сбросить напряжение поляризации до наименьшего исходного значения 0,6 В, а затем последовательно увеличивать поляризующее напряжение до максимального значения 1,6 В с шагом 0,1 В, регистрируя через минуту (по песочным часам) соответствующие показания гальванометра.

Экспериментальные данные свести в табл. 1.

Таблица 1

Результаты эксперимента

Стандартный раствор		Испытуемый раствор		Фон	
Е, В	$I \cdot 10^6$, А	Е, В	$I \cdot 10^6$, А	Е, В	$I \cdot 10^6$, А

2. Снять вольтамперограмму испытуемого раствора гидрохинона на фоне 0,1М раствора H_2SO_4 . Для этого следует тумблером отключить ИСП, убрать с магнитной мешалки стаканчик со стандартным раствором и пинцетом извлечь стержень магнитной мешалки, промыть в стаканчике с дистиллированной водой.

Повторить подготовку электродов по вышеописанной методике и погрузить их в испытуемый раствор. Стаканчик с испытуемым раствором установить на магнитную мешалку, включить ИСП тумблером, погрузить электродную пару в раствор и, не меняя настройки шунта гальванометра ($R_{шунта}$), снять вольтамперограмму испытуемого раствора, по аналогии со стандартным. Полученные данные занести в таблицу 1.

3. Снять вольтамперограмму окисления фона (0,2н. раствор H_2SO_4). Для этого электролизер поместить раствор фона и повторить те же операции, что и в случае двух предыдущих растворов, не меняя подобранное $R_{ш}$.

Полученные данные занести в табл. 1

4. Определение содержания гидрохинона в испытуемом растворе проводится методом сравнения по результатам анализа стандартного испытуемого и фонового растворов.

Для этого следует построить на миллиметровой бумаге вольтамперограммы $I = f(E)$ для трех исследованных растворов и измерить

на них значения высоты волны h (мм) для стандартного и испытуемого растворов с поправкой на фон, как показано на рис. 5.

Пропорциональность высоты волн h предельной величине диффузионного тока I_{np} , позволяет определить концентрацию гидрохинона в испытуемом растворе по формуле:

$$T_x = \frac{T_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}},$$

где T_x – определяемый титр раствора гидрохинона, г/см³; T_{cm} – титр стандартного раствора гидрохинона, г/см³, $T_{cm} = 0,0055$ г/см³; h_{cm} – высота волны гидрохинона в испытуемом растворе, мм; h_x – высота волны гидрохинона в стандартном растворе, мм.

3. *Определить значение потенциала полуволны $E_{1/2}$ окисления гидрохинона на фоне серной кислоты, используя уравнение Гейровского-Ильковича:*

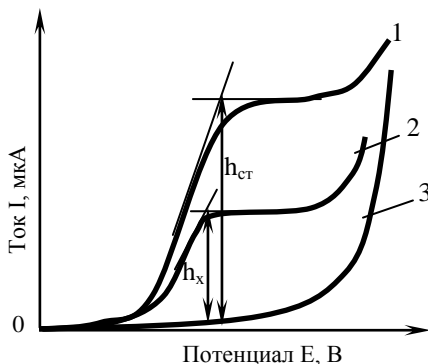


Рис. 5. Вольтамперные кривые: 1 – стандартного раствора; 2 – испытуемого раствора; 3 – фона.

$$E_i = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_i}{I_{np} - I_i},$$

где E_i – значение потенциала в i -ой точке вольтамперограммы, В; $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, В; n – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; I_i – ток в данной выбранной точке вольтамперограммы, А; I_{np} – ток предельный диффузионный, А.

Это уравнение прямой (вида $y = a - kx$), коэффициент $E_{1/2}$ является точкой пересечения прямой с осью E . График зависимости строится по экспериментальным значениям I_i в соответствии с заданными потенциалами E_i .

Пропорциональность значений h волны значениям тока I_{np} позволяет, заменить измерение токов измерением высот, что значительно упрощает определение потенциала полуволны по уравнению Гейровского-Ильковича.

Определение значения потенциала полуволны следует провести по вольтамперограмме стандартного раствора, для чего:

1) восходящий участок волны вольтамперограммы (см. рис. 5, кр.1) разбить на несколько участков (произвольно) – поставить пять точек (1, 2, 3, 4, 5).

2) для каждой точки волны определить значения потенциалов (E_1, E_2, E_3, E_4, E_5) и токов (I_1, I_2, I_3, I_4, I_5), занести их в табл. 2.

3) на основе полученных данных вычислить значения $I_{np}, I_{np} - I_i$, $\lg \frac{I_i}{I_{np} - I_i}$ и занести расчетные данные в табл. 2. Например:

Таблица 2

Примерные данные для расчета потенциала полуволны $E_{1/2}$

№ п/п	E, В	I_i , мм	$(I_{np} - I_i)$, мм	$\lg \frac{I_i}{I_{np} - I_i}$
1	0,302	7,0	33-7,0=26,0	-0,570
2	0,322	12,2	33-12,2=20,8	-0,232
3	0,345	17,9	33-17,9=15,1	0,076
4	0,370	24,1	33-24,1=8,9	0,433
5	0,400	30,0	33-30,0=3,0	1,000

4) По данным табл. 6 построить график в координатах «E - $\lg \frac{I_i}{I_{np} - I_i}$ » (рис. 6).

Значение потенциала полуволны $E_{1/2}$ окисления гидрохинона на фоне 0,1М раствора H_2SO_4 находят как точку пересечения графика зависимости с осью потенциала.

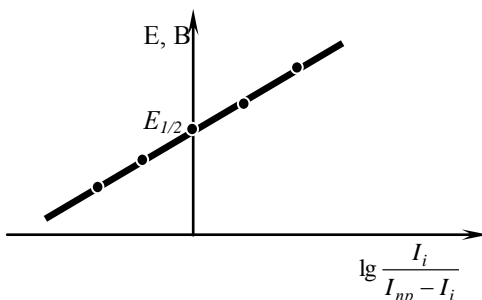
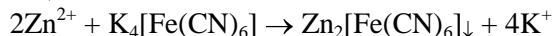


Рис. 6. График зависимости $E = f(\lg \frac{I_i}{I_{np} - I_i})$

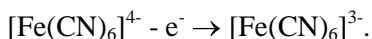
для

Сущность анализа

Гексацианоферрат (II) калия образует с ионами Zn^{2+} малорастворимое соединение и в нейтральной среде, т.е. количественно осаждает ионы Zn^{2+} по реакции:



Электроактивным является комплексный анион гексацианоферрата (II), который окисляется на аноде по уравнению реакции:



Возникающий при этом диффузионный ток пропорционален концентрации $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в растворе. Однако, пока в исследуемом растворе имеются Zn^{2+} , последняя реакция идти не может. Когда же весь цинк уйдет в осадок, будет наблюдаться увеличение тока пропорционально добавленному титранту. Титрование проводят на фоне 0,5М раствора K_2SO_4 на платиновом электроде при предварительно найденном потенциале.

Приборы и реактивы

1. Вольтамперометрическая установка.
2. Индикаторный платиновый электрод (ИЭ).
3. Хлорсеребряный электрод сравнения (ХСЭ).
4. Электролизер (химический стакан на 50 см³) – 2 шт.
5. Магнитная мешалка.
6. Микродозатор на 0,1 см³ (100 мм³).
7. Фоновый раствор – 0,5М K_2SO_4 .
8. Стандартный раствор гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с условным титром $T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) = 0,0033$ г/см³.

Ход анализа

1. Снять вольтамперную кривую гексацианоферрата (II) калия на фоне сульфата калия для определения потенциала титрования.

Вольтамперную кривую строят по результатам измерений производимых с помощью установки, схема которой представлена на рис. 18.1.

Поверхность платинового электрода (ИЭ) во время анализа загрязняется (продуктами электролиза, покрываться оксидной пленкой и так далее), поэтому перед каждым новым анализом поверхность ИЭ необходимо очищать. Очистку проводят химически, погружая электрод на 10-15 секунд в раствор $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ и ополаскивая дистиллированной водой. Затем погружают на 10-15 секунд в NH_3 (раствор нашатырного спирта NH_4OH) и снова ополаскивают водой и вытирают насухо фильтровальной бумагой.

Электрод сравнения (ЭС) достаточно промыть дистиллированной водой, предварительно сняв с ЭС защитный полиэтиленовый колпачок. Подготовленные ИЭ и ЭС вставляют в колодку, закрепленную на штативе.

В стаканчик-электролизер на 100 мл поместить $\sim 40 \text{ см}^3$ раствора фона K_2SO_4 и отмеренные микродозатором $0,4 \text{ см}^3$ раствора гексацаноферрата (II) калия.

Поместить электролизер на подставку магнитной мешалки, погрузить в раствор стержень мешалки и запустить перемешивание.

Перемещая вниз по стойке штатива колодку с подготовленными электродами, погрузить их в раствор так, чтобы они не касались стенок электролизера и стержня мешалки.

Включить в сеть стабилизированный источник питания и гальванометр. Выставить делителем напряжения на вольтметре максимальное напряжение поляризации $+1,6 \text{ В}$.

Чтобы исключить «зашкаливание» показаний гальванометра при максимальном значении напряжения ($+1,6 \text{ В}$) проводят его *шунтирование*. Оно заключается в подборе такого дополнительного сопротивления (шунта) $R_{\text{шунта}}$, при котором световой «зайчик» указателя на шкале гальванометра не выходит за пределы шкалы при $+1,6 \text{ В}$. Для этого вращением ручки шунта добиваются такого ее положения, чтобы при максимальном напряжении световой «зайчик» указателя на шкале гальванометра «захватывал» приблизительно 70-80% шкалы прибора.

Затем проводят анодную поляризацию ИЭ от 0,3 до 1,8 В с шагом 0,1 В через 1 мин. Поляризующее напряжение задают передвижением ручки делителя напряжения. Значение поляризующего напряжения контролируют по вольтметру, а время – с помощью секундомера или

песочных часов. При каждом значении поляризующего напряжения регистрируют по шкале гальванометра значение тока поляризации через 1 мин. Этого времени достаточно для стабилизации тока.

По результатам измерений строят вольтамперную кривую в координатах «напряжение – сила тока». График зависимости позволяет установить потенциал, при котором достигается предельный диффузионный ток $I_{пр}$. Значение потенциала $E_{титр}$ определяют графически, как соответствующее середине площадки на вольтамперограмме, т.е. середине участка ВС на ней (см. рис. 2).

2. Провести амперометрическое титрование исследуемого раствора цинка (II) раствором гексацианоферрата (II) калия при найденном значении потенциала титрования. Для этого в мерную колбу на 100 см³ получить испытуемый раствор цинка. Разбавить раствор до риски дистиллированной водой и тщательно перемешать. Отобрать из колбы пипеткой на 10 см³ аликвоту раствора в электролизер, добавить 20 – 25 см³ раствора фона. Электролизер с полученным раствором установить на магнитную мешалку и с помощью стержня перемешивать раствор.

Выставить на вольтметре с помощью ручки делителя напряжения установленное значение $E_{титр}$.

После этого титровать раствор в электролизере порциями стандартного раствора гексацианоферрата (II) калия, прибавляя его микродозатором на 0,1 мл и отмечая показания амперметра после каждого прибавления реагента. Данные занести в таблицу 3.

Таблица 3

№ п/п	Объем раствора V $K_4[Fe(CN)_6]$, см ³	Сила тока I в делениях шкалы гальванометра
1	0	
2	0,1	
3	0,2	
...	...	

3. Построить кривую титрования и определить объем титранта в конечной точке титрования.

Зависимость диффузионного тока от объема титранта, представленную в табл. 3 преобразовать в график кривой титрования (см рисунок 7). Найти объем титранта в конечной точке титрования $V_{\text{КТТ}}$ по кривой титрования как точку пересечения двух отрезков кривой титрования.

4. Рассчитать содержание цинка в контрольном растворе.

Массу цинка в объеме мерной колбы рассчитать по формуле:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{V_{\text{КТТ}} \cdot T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{Zn}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{пип}}}, \text{ г}$$

где $V_{\text{КТТ}}$ – объем титранта в конечной точке титрования, см^3 ; $T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{Zn})$ – условный титр $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по цинку, $\text{г}/\text{см}^3$; $V_{\text{м.к.}}$ – вместимость мерной колбы с исследуемым раствором, см^3 ; $V_{\text{пип}}$ – вместимость аналитической пипетки, см^3 .

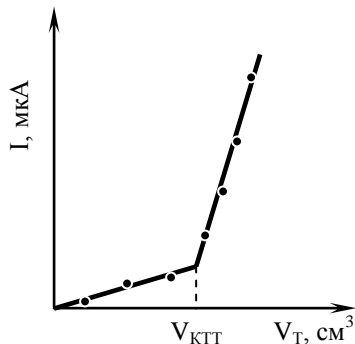


Рис. 7. Кривая амперометрического титрования ионов цинка гексацианоферратом (II) калия

Контрольные вопросы

1. На чем основаны электрохимические методы анализа (ЭМА)? Классификация.
2. В чем сущность качественного и количественного полярографического анализа?
3. Какие достоинства и недостатки имеет классический полярографический анализ?
4. Какие усовершенствованные методы классического полярографического анализа используют? За счет чего они имеют повышенную чувствительность и селективность?
5. В чем сущность амперометрического титрования? В чем его преимущества по сравнению с классическим полярографическим анализом?
6. В чем сущность инверсионной вольтамперометрии? В чем ее преимущества по сравнению с классическим полярографическим анализом? Почему данный метод является самым чувствительным из ЭМА?

Библиографический список

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум./ В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. - Самара: Самар.гос.тех.ун-т, 2011.-286 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2004.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. / Под ред. В.П.Васильева. - М.: Дрофа, 2004.
4. Стифатов Б.М, Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Учеб. пособие. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2004.
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов / Под ред. О. М. Петрухина. - М.: Химия, 2001.

Вольтамперометрические методы анализа

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
СЛЕПУШКИН Вячеслав Васильевич
РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать 07.03.17
Формат 60х84 1/16. Бумага типогр.№2.
Усл.п.л. 1,63. Уч.-изд.л. 1,58.
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.