

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, ПОЛЯРОГРАФИЯ, АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ, ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрия основана на изучении *поляризационных* или *вольтамперных* кривых (кривых зависимости силы тока I от напряжения E), которые получают в процессе электролиза раствора анализируемого вещества при постепенном повышении напряжения с одновременной фиксацией при этом силы тока. Электролиз проводят с использованием легкополяризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

Вольтамперометрию, связанную с использованием *ртутного капающего электрода* (РКЭ), называют *полярографией*. Ее открытие в 1922 г. принадлежит чешскому ученому Я. Гейровскому, который в 1959 г. получил за этот метод Нобелевскую премию. Характерной особенностью полярографического метода является применение электродов с разной площадью поверхности. Поверхность одного из электродов, называемого *микроэлектродом*, должна быть во много раз меньше поверхности другого электрода. В качестве микроэлектрода чаще всего применяют РКЭ, представляющий собой капилляр, из которого равномерно с определенной скоростью вытекают капли металлической ртути. Скорость прокапывания определяется высотой подвески емкости с ртутью, соединенной

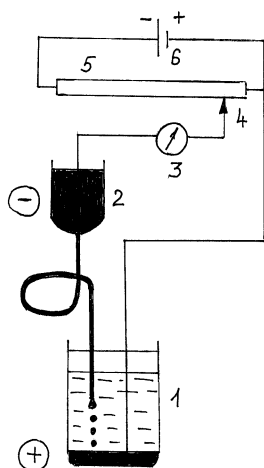


Рис. 2.34. Схема полярографической установки:

- 1 – электролизёр;
- 2 – сосуд с ртутью;
- 3 – гальванометр;
- 4 – передвижной контакт;
- 5 – реохорд; 6 – аккумулятор

шлангом с капилляром. Второй электрод, поверхность которого во много раз больше поверхности микроэлектрода, служит электродом сравнения. В качестве него используют ртуть, налитую на дно электролитической ячейки, или насыщенный каломельный электрод. На эти электроды от внешнего источника напряжения подают плавно изменяющееся напряжение. Плотность тока (A/cm^2) на электроде сравнения, имеющего большую поверхность, ничтожно мала, поэтому потенциал его практически не изменяется, т. е. этот электрод не поляризуется. Плотность тока на РКЭ вследствие его малой поверхности высока. РКЭ изменяет свой равновесный потенциал, т. е. поляризуется. Реализацию метода осуществляют на приборах, называемых *полярографами*. Принципиальная

схема полярографа приведена на рис. 2.34).

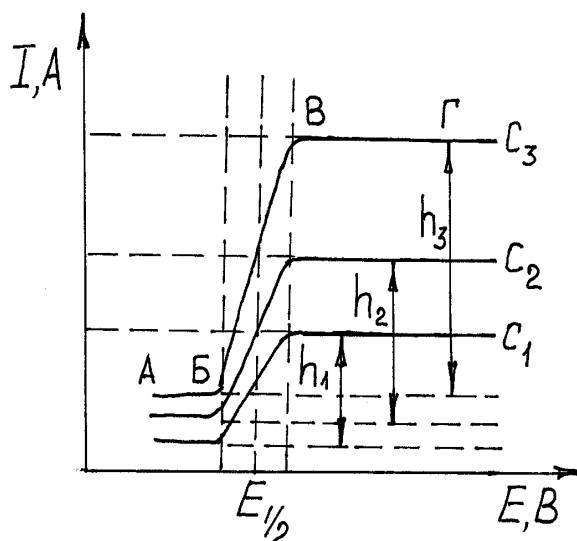
Ток от аккумулятора поступает на реостат, при помощи которого через очень чувствительный гальванометр подается плавно повышающееся напряжение на электролитическую ячейку, содержащую ртутный (или каломельный) электрод, РКЭ и анализируемый раствор. Фиксируя силу тока, проходящего через ячейку, в зависимости от поданного напряжения, получают вольтамперные кривые, называемые в полярографии **полярограммами** (рис. 2.35).

Форма полярограмм напоминает волну. Первый участок волны (АБ) соответствует начальному моменту процесса, когда протекает только остаточный (конденсаторный или емкостной) ток, связанный с расходом некоторого количества электричества на зарядку двойного электрического слоя на поверхности капли ртути и восстановление следовых количеств электроактивных примесей. Если в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться на РКЭ (катоде), то при достижении определенного значения внешнего напряжения, обеспечивающего потенциал, равный потенциалу восстановления данных ионов, на полярограмме наблюдается резкое увеличение тока. Потенциал, соответствующий точке Б на полярограмме, называют **потенциалом выделения**. Восстановление иона металла на РКЭ сопровождается растворением восстановившегося металла в ртути, т. е. образованием амальгамы:



С этого момента рост потенциала электрода как бы отстает от роста налагаемого внешнего напряжения – электрод деполяризуется. Вещество, участвующее в электрохимической реакции и вызывающее деполяризацию электрода, называется **деполяризатором**. Ток, обусловленный электрохимической реакцией на электроде, называют **фарадеевским**, подчеркивая его связь с процессом электролиза. Подвод ионов деполяризатора к электроду осуществляется путем диффузии в приэлектродный слой раствора, концентрация в котором СЭ меньше концентрации в глубине С. Скорость диффузии и тем самым сила тока определяется разностью (градиентом) концентраций С – СЭ, поэтому ток называют **диффузионным** током:

$$I_0 = K(C - CЭ).$$



Р и с. 2.35. Типичный вид полярограмм определяемого элемента при концентрациях $c_1 < c_2 < c_3$

Дальнейшее увеличение напряжения вызывает уменьшение СЭ и усиление диффузии, следовательно, также и увеличение тока (участок БВ). Так продолжается до тех пор, пока СЭ не становится практически равной нулю. Это означает, что все ионы депполяризатора, которые подходят к электроду, сразу разряжаются. Дальнейшее увеличение напряжения не вызывает роста тока – достигается **предельный диффузионный ток**. Он зависит от концентрации депполяризатора в растворе

$$I_0 = KC \text{ (так как } C_s = 0\text{)}.$$

На коэффициент пропорциональности K оказывают влияние многие факторы. Д. Ильковичем было получено уравнение, в котором отражено влияние некоторых из них:

$$I_0 = 607 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где z – число электронов, участвующих в электродной реакции; D – коэффициент диффузии ионов депполяризатора; m – масса ртути (мг), вытекающей из капилляра за одну секунду; t – промежуток времени между двумя каплями, с.

Для обратимого восстановления депполяризатора Гейровским – Ильковичем было выведено **уравнение полярографической волны**:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{z} \lg\left(\frac{I}{I_0 - I}\right).$$

Когда сила тока равна половине предельного диффузионного тока ($I = 1/2 \cdot I_0$), получают $E = E_{1/2}$. Следовательно, половине высоты волны всегда соответствует одно и то же напряжение, независимо от концентрации депполяризатора. Оно называется **потенциалом полуволны**.

Качественный анализ проводят по потенциалам полуволн депполяризаторов. При этом необходимо иметь в виду, что на значение этой величины оказывают влияние фоновый электролит, pH раствора, присутствие комплексообразующих агентов. Определив в процессе полярографирования потенциалы полуволн ионов, находящихся в растворе, и сравнив их величины с табличными данными, можно установить, какие именно ионы находятся в растворе.

Уравнение обратимой полярографической волны дает удобный графический способ нахождения важной качественной характеристики полярограммы – потенциала полуволны $E_{1/2}$. Построенная в координатах $\lg X - [I/(I_0 - I)] - E$, полярограмма будет выглядеть в виде прямой, точка пересечения которой с осью абсцисс соответствует потенциалу, когда ток равен $1/2 I_0$ (рис. 2.36).

По этому же графику можно определить число электронов z , участвующих в электрохимической реакции. Сделать это можно, найдя котангенс (мВ) и сравнив его с теоретическим значением.

Из уравнения полярографической волны следует, что теоретические величины равны соответственно: 59,16 мВ для $n = 1$; 29,58 мВ для $n = 2$; 19,7 мВ для $n = 3$. Если же число электронов, участвующих в электрохимической реакции, известно, то по этому критерию можно установить, обратимо ли протекает данная реакция на электроде. При совпадении экспериментальной величины наклона с теоретической можно полагать, что электрохимическая реакция протекает обратимо.

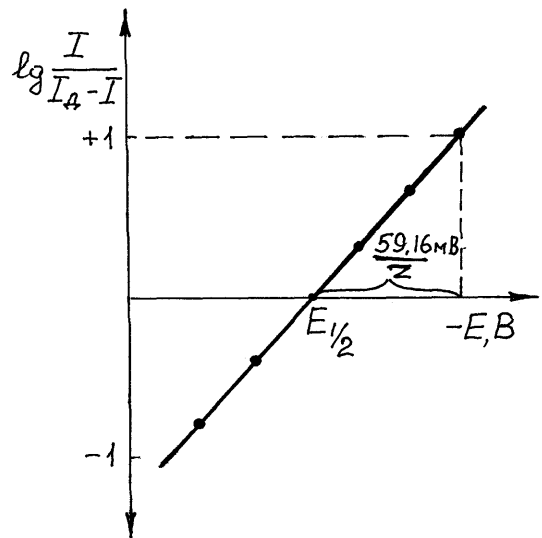
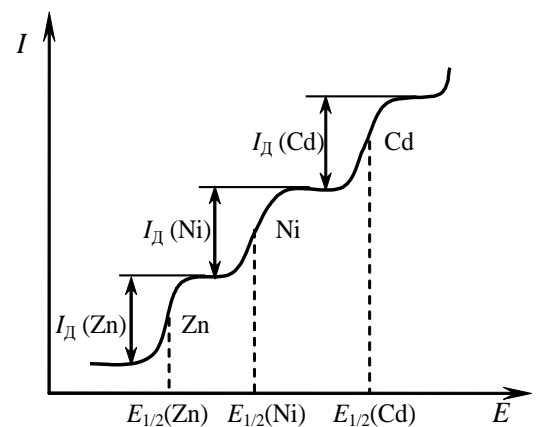


Рис. 2.36. Графический способ определения потенциала полуволны $E_{1/2}$ по уравнению полярографической волны

Для **количественных определений** уравнение Ильковича, как правило, не используют, поскольку определение численных значений всех его параметров – слишком трудоемкая работа. На практике чаще всего для целей количественного анализа пользуются высотой полярографической волны h , выраженной в мм. В количественном полярографическом анализе могут быть использованы все приемы определения концентрации: сравнение с эталоном, метод стандартных серий, метод добавок. Если в растворе присутствует несколько депполяризаторов с достаточно большой разностью потенциалов полуволн (не менее 0,2...0,3 В), например, кадмий, никель, цинк, то полярографические волны элементов возникнут последовательно друг за другом; высота волны каждого элемента не зависит от присутствия других элементов (рис. 2.37).

Концентрация определяемого депполяризатора может быть в пределах $10^{-2} \dots 10^{-6}$ моль/л. Различные виды полярографии позволяют работать при еще более низких концентрациях депполяризаторов. При правильном выборе среды (фоновый электролит, pH , комплексообразующие агенты) с РКЭ можно определять ионы почти всех металлов, даже щелочно-земельных и щелочных. В вольтамперометрии с успехом применяют также **твердые микроэлектроды**, изготовленные из благородных металлов (Pt, Au и т. д.) или графита. Основным достоинством

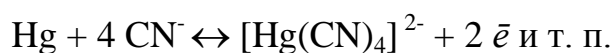


Р и с. 2.37. Полярограмма раствора, содержащего цинк, никель и кадмий

твердых электродов является возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с РКЭ (от 0,3...-2,0 В) и их нетоксичность. Однако стационарные твердые электроды не нашли широкого применения из-за низкой скорости 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 за счет перемешивания. Это в 10...20 раз увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным.

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, а на РКЭ при -2,0 В.

Капающий ртутный анод пригоден для определения некоторых анионов, например,



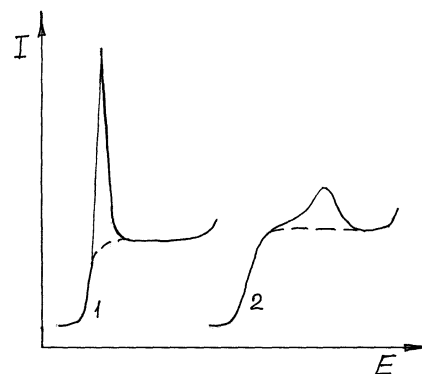
Органические вещества восстанавливаются и окисляются на РКЭ, как правило, необратимо, часто ступенчато. Несмотря на это, разработаны методы определения многих органических веществ – галогенопроизводных альдегидов, кетонов, тиолов, нитрилов, хинонов, нитро- и азосоединений и т. д.

Основное условие правильного проведения полярографического анализа – подавление *миграционного и конвективного* токов. Эти токи возникают вследствие того, что кроме диффузии доставка деполяризатора к РКЭ может осуществляться *миграцией*, обусловленной действием электрического поля, и *конвекцией* при механическом перемешивании раствора или вследствие различий в плотности внутри раствора, вызванных перепадами концентрации или температуры. Поэтому в общем случае предельный ток складывается из диффузионного, миграционного и конвекционного токов. Но миграционный и конвекционный токи, в отличие от диффузионного, не связаны с концентрацией деполяризатора. Миграция и конвекция мешают диффузии ионов к РКЭ, следовательно, мешают полярографированию. Поэтому чтобы получить простую функциональную зависимость тока от концентрации, миграционную и конвекционную составляющую тока устраняют. Для этого в раствор добавляют приблизительно стократный избыток посторонних индифферентных (т. е. электрохимически неактивных) ионов сильного электролита, называемого *фоном*. В присутствии избытка ионов фона электрод будет экранирован этими ионами, и доля миграционного тока будет ничтожно мала. Если в процессе регистрации полярограммы раствор не перемешивать и поддерживать постоянной его температуру, то практически

исчезнет механическая и тепловая конвекция. В качестве фона применяют различные соли, кислоты, основания или буферные смеси, ионы которых имеют более отрицательные потенциалы выделения, чем определяемые ионы. Особенно часто применяют растворы солей щелочных и щелочно-земельных металлов (KCl, KCNS, NH_4Cl , Na_2SO_4 и т. д.). Иногда в качестве фона применяют комплексообразующие реагенты (NH_4OH , цитраты, тартраты и т. д.), которые не только подавляют миграционный ток, но и изменяют потенциалы полуволны анализируемых ионов, позволяя определять ионы с близкими значениями $E_{1/2}$.

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ (МАКСИМУМЫ ПЕРВОГО И
ВТОРОГО РОДА, ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ).
УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ,
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ,
ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ**

Результаты полярографических измерений иногда искажаются появлением так называемых *полярографических максимумов*, т. е. резким (в несколько десятков раз) превышением тока на отдельных участках вольтамперных кривых над предельным диффузионным током. Существует ряд причин возникновения этих максимумов. Полярографические *максимумы первого рода* (рис. 2.38) возникают в разбавленных растворах и вызваны неравномерным распределением потенциала вдоль электрода (капли ртути). Это приводит к различию значений избыточной поверхностной энергии на разных участках поверхности и отсюда к тангенциальным движениям жидкой поверхности ртути: сокращению участков с высокой избыточной энергией за счет расширения участков с низкой. В результате этих движений резко увеличивается конвективная диффузия реагентов к поверхности. Эти максимумы образуются только на некотором удалении от потенциала нулевого заряда и обычно имеют вид узких высоких пиков тока.



Р и с. 2.38.
Полярографические
максимумы
1 - I рода; 2 - II рода

Максимумы второго рода, наоборот, наблюдаются чаще в концентрированных растворах. Они охватывают более широкую область потенциалов, но меньше по высоте. Максимальная высота достигается вблизи точки нулевого заряда. Причина их возникновения — тангенциальные движения поверхности ртутной капли, вызванные вытеканием ртути из капилляра (рис. 2.39): ртуть движется вниз по

внутреннему объему капли и потом поднимается вдоль ее поверхности. Полярографические максимумы обоих родов могут быть устранены путем добавления поверхностно-активных органических веществ.

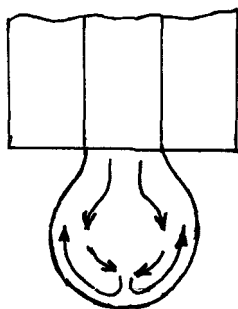


Рис. 2.39. Схема движения ртути в ртутной капле

Изменение адсорбции этих веществ, возникающее при тангенциальных движениях поверхности, оказывает резко тормозящее действие на эти движения. К таким веществам относятся агар-агар, желатин, столярный клей и др. Кроме того, максимумы первого рода устраняются применением достаточно концентрированных фонов.

Наличие в растворе кислорода искажает полярограммы, так как он восстанавливается на катоде и дает две полярографические волны.

Одна волна (от 0,15 до 0,2 В) соответствует восстановлению кислорода до пероксида водорода, а другая (от -1,7 до -1,3 В) – восстановлению пероксида водорода до воды или группы ОН. Кислород удаляют из испытуемого раствора пропусканием через него в течение 10...20 минут инертного газа (Ar, N₂, He) или введением в раствор со щелочной или нейтральной средой сульфита натрия до 1 г. Восстановление O₂ и окисление сульфита до сульфата происходит в течение 2...5 минут.

Полярография с РКЭ характеризуется рядом достоинств:

- 1) постоянное обновление электрода в процессе капания ртути обеспечивает чистоту электрода;
- 2) процессу анализа на РКЭ, по сравнению с платиновым электродом, практически не мешает восстановление ионов водорода;
- 3) существует возможность анализа растворов с малой концентрацией исследуемых веществ – приблизительно $(1...5) \cdot 10^{-5}$ моль/л и из пробы объемом до 1 мл;
- 4) классической полярографией можно обнаружить менее 0,01 мг исследуемого вещества с погрешностью $\pm 2\%$.

Основными недостатками классической полярографии являются:

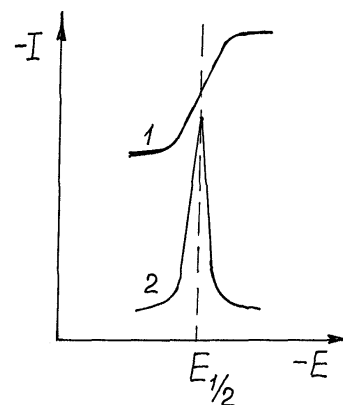
- 1) невозможность использования для анализа веществ, которые подвергаются только окислению, а не восстановлению, т. е. при потенциалах положительнее равновесного потенциала ртути в данном растворе ($> 0,2$ В);
- 2) невозможность резкого увеличения чувствительности из-за искажающего влияния тока заряжения РКЭ;
- 3) токсичность и неудобство в работе (например, в полевых условиях);
- 4) относительно большое время измерения (от 3 до 10 мин для одной пробы раствора).

Налаживание производств новых видов сверхчистых материалов, а также возрастающая острота экологических проблем потребовали разработки более

чувствительных методов анализа, позволяющих обнаружить различные примеси с концентрацией 10^{-8} моль/л.

Для уменьшения влияния тока заряжения в современных полярографах предусмотрены электрические схемы для автоматической его компенсации и для непосредственной записи фарадеевского тока. Однако точность такой компенсации ограничена, особенно при малых концентрациях реагирующего вещества.

В дифференциальной полярографии чувствительность и селективность классической полярографии можно повысить, если регистрировать зависимость от потенциала не тока, а его производной от потенциала (dI/dE). В этом случае вместо полярографической волны получают кривую с максимумом (рис. 2.40). Потенциал максимума соответствует потенциалу полуволны обычной полярограммы, а высота максимума пропорциональна концентрации исследуемого вещества. Сигнал, пропорциональный производной тока от потенциала, формируется в полярографе с помощью сравнительно простой электрической схемы. Для увеличения отношения полного сигнала (фарадеевский ток) к фону (ток заряжения) можно воспользоваться разной временной зависимостью фарадеевского тока I_f и тока заряжения I_z при росте ртутной капли. Установлено, что I_f растет во времени пропорционально $t^{1/6}$, а ток заряжения падает пропорционально $t^{-1/3}$. Таким образом, при отрыве капли соотношение I_f к I_z максимально и условия измерения наиболее благоприятны. В методе так называемой *таст-полярографии* (от нем. tasten – зондировать) измерения тока проводят не непосредственно во время «жизни» капли, а только в течение короткого времени – 5...20 мс – перед отрывом капли. Этим способом удастся увеличить чувствительность метода на порядок, т. е. до $(1...5) 10^{-6}$ моль/л.



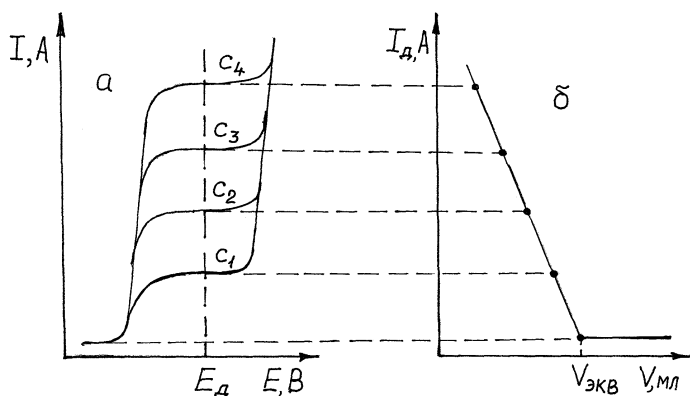
Р и с. 2.40. Интегральная (1) и дифференциальная (2) полярограммы

Амперометрическое титрование – это метод анализа, возникший на основе классической полярографии. В нем предельный диффузионный ток используют для нахождения точки эквивалентности при проведении титрования. Амперометрическое титрование возможно только при условии электроактивности (способности разряжаться на электроде) определяемого вещества или вещества титранта или хотя бы одного продукта их реакции. Для проведения амперометрического титрования аликвотную часть анализируемого раствора помещают в электролизер. В раствор опускают РКЭ или твердый (чаще всего платиновый) микроэлектрод и электрод сравнения. На электроды подают напряжение, отвечающее области предельного тока электроактивного вещества, и

проводят титрование. После добавления из бюретки каждой отдельной порции титранта отмечают силу тока.

Пусть электроактивным является определяемое вещество, например, Pb^{2+} ,

тогда добавление титранта (H_2SO_4), реагирующего с ним, будет уменьшать концентрацию определяемого вещества в растворе, в соответствии с этим будет уменьшаться и предельный диффузионный ток.



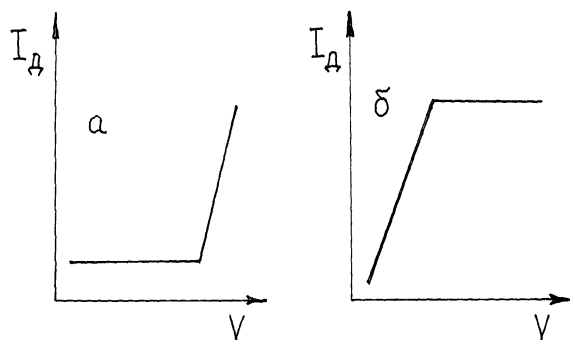
Р и с. 2.41. Схема получения кривой амперометрического титрования (δ) электроактивного определяемого вещества по его полярограммам (a) при концентрациях $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$

Поскольку предельный диффузионный ток, согласно уравнению $I_0 = K \cdot C$, пропорционален концентрации, то амперометрические кривые титрования, построенные в координатах $I_0 - V$, являются линейными (рис. 2.41). По ним

графически находят объем титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{экв}}$).

Значение напряжения, при котором следует проводить титрование, предварительно устанавливают по полярограммам анализируемого раствора, титранта или раствора продуктов реакции.

Если электроактивным является вещество титранта, то ток останется практически равным нулю, пока не будет достигнута конечная точка титрования и в растворе не появится избыток титранта. Начиная с этого момента ток будет



Р и с. 2.42. Кривые амперометрического титрования

a - при электроактивном титранте

b - или продукте реакции титрования

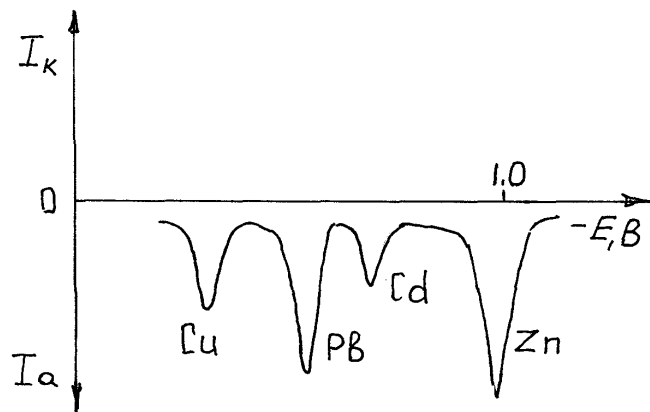
расти. Такую кривую титрования можно получить, например, при титровании ионов цинка раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, окисляющегося на платиновом электроде (рис. 2.42, a).

Титрование возможно, если электроактивен образующийся продукт реакции определяемого вещества и титранта. Кривая титрования тогда имеет вид, изображенный на рис. 2.42, b . Для амперометрического титрования пригодны реакции

комплексообразования, осаждения, а также редоксиреакции. Концентрация

титруемого раствора обычно порядка 10^{-3} моль/л. Определять можно не только неорганические, но и органические вещества (например, фенолы). Метод значительно проще, экспресснее и доступнее полярографии и вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперометрия (вольтамперометрия с накоплением) – это метод, отличающийся от других не формой используемого импульса, а принципом проведения анализа. Исследуемое вещество сначала частично или полностью осаждают электрохимическим путем из пробы раствора на инертный электрод-подложку (стадия накопления, концентрирования). Чаще всего этот метод применяют для катионов металлов, которые катодно осаждают на стационарном (не капающем!) ртутном электроде или на платиновых, золотых, графитовых и т. д. твердых индифферентных электродах. На второй стадии, после извлечения ионов из раствора, электрод с пленкой осажденного металла подвергают анодной поляризации с линейно изменяющимся (с постоянной скоростью) потенциалом.



Р и с. 2.43. Инверсионная вольтамперограмма раствора, содержащего цинк, кадмий, свинец и медь (фон 0,1 М НСООН, $E_{\text{накоп}} = 1,2$ В)

При превышении в ходе поляризации равновесного значения потенциала, отвечающего определяемому металлу, он начинает растворяться, причем тем активнее, чем больше поляризующее напряжение. Соответственно с этим растет регистрируемый самописцем-потенциометром ток растворения. Выходная кривая (вольтамперограмма) данного метода имеет вид кривой с максимумом, отвечающим окончанию растворения концентрата и выходу фронта растворения на поверхность индифферентного электрода (рис. 2.43). Положение и высота максимумов тока на вольтамперограмме характеризуют как природу, так и общее количество (концентрацию) исследуемого вещества. В присутствии нескольких определяемых веществ в специально подобранных условиях (фоновый электролит, потенциал накопления и т. д.) на кривой можно получить несколько максимумов тока, отвечающих каждому веществу. Данный метод чрезвычайно чувствителен – в отдельных случаях могут быть обнаружены примеси металлов с концентрацией 10^{-9} моль/л и даже ниже. Необходимо иметь в виду, что при очень малых концентрациях для полного осаждения ионов из раствора требуется значительное время накопления – иногда до одного часа, но этот недостаток нивелируется простотой применяемого оборудования. Для определения неизвестной концентрации применяют в основном метод стандартной серии или метод добавок.