

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Х и м и ч е с к и й ф а к у л ь т е т

Кафедра аналитической химии

Прохорова Г.В.

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ответственные редакторы
профессор Агасян П.К.
профессор Иванов В.М.

Москва 1991

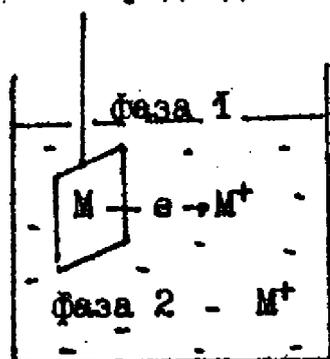
Пособие предназначено для студентов младших курсов химических факультетов университетов, начинающих знакомиться с основами теории и практики электрохимических методов анализа в общем курсе аналитической химии.

В пособии в сжатой форме изложены теоретические основы современных электрохимических методов анализа – потенциометрии и ионометрии, кулонометрии, вольтамперометрии. Рассмотрена взаимосвязь и особенности отдельных методов, обсуждены возможности и ограничения конкретных методов, показана важная роль электрохимических методов анализа в современной химической науке. В основу пособия положены лекции, прочитанные автором студентам II курса химического факультета МГУ.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы применяют в различных областях науки и техники в качестве эффективных методов исследования и анализа. Им присущи высокая чувствительность, экспрессность, универсальность (это методы многоэлементного анализа и позволяют определять несколько компонентов смеси одновременно) и в то же время селективность. С их помощью можно определять разнообразные неорганические и органические вещества в очень широком интервале концентраций (от нг/л до г/л) и анализировать как водные, так и неводные растворы. В последнее десятилетие электрохимические методы стали стандартными методами контроля содержания токсичных веществ в объектах окружающей среды. Как и любые другие методы, электрохимические методы имеют ряд существенных недостатков, лимитирующих их применение, но об этом речь пойдет позже.

В основе электрохимических методов исследования и анализа лежит изучение и использование процессов, протекающих на поверхности электрода или в межэлектродном пространстве. Аналитический сигнал возникает в результате электрохимической реакции, то есть гетерогенной реакции переноса электронов или ионов через границу раздела электропроводящих фаз. Одной из фаз является электрод, другой - раствор электролита. Если дан-



ный электрод сделан из металла, то эта фаза является проводником I рода, то есть для нее характерна электронная проводимость. Раствор электролита - это проводник II рода и он обладает ионной проводимостью. Вспомним, что для проводников II рода, как и для проводников I рода, выполняется закон Ома.

Измеряемым параметром, интенсивность которого функционально связана с концентрацией определяемого вещества, может служить потенциал (E , В), сила тока (I , мкА или мА), сопротив-

ление (R , Ом), количество электричества (Q , Кл).

Варианты электрохимических методов

Прямые методы

это методы, основанные на использовании функциональной зависимости измеряемого параметра от концентрации определяемого вещества

$$E(I, R, Q) = f(C)$$

Косвенные методы

в этих методах $E(I, R, Q)$ измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом

$$E(I, R, Q) = f(V_{\text{титр.}})$$

Для выполнения и прямых, и косвенных электрохимических определений нужна электрическая цепь, состоящая из электрохимической ячейки (пара электродов в растворе электролита), составной частью которой является анализируемый раствор, и внешней цепи (металлические проводники и измерительное устройство).

1. Электрохимическая ячейка

Простейшая электрохимическая ячейка изображена на рис.1. Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность окислительно-восстановительных реакций - их способность протекать не только при непосредственном контакте Ox и Red , но и при их пространственном разделении.

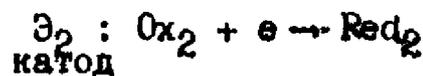
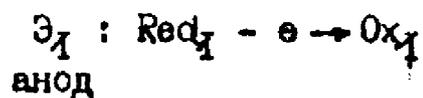
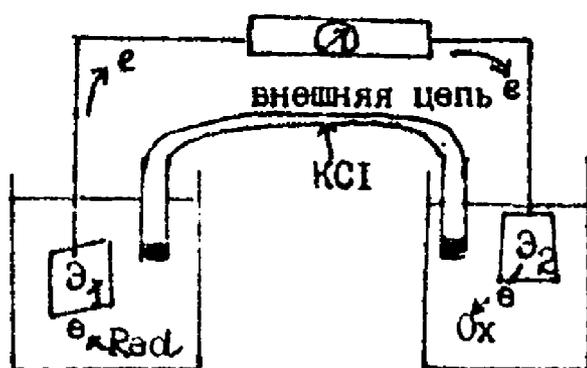


Рис.1. Электрохимическая ячейка.

Во избежание непосредственного контакта Ox и Red поместим их в отдельные сосуды, а для замыкания электрической цепи используем солевой мостик, заполненный KCl .

Если соединить внешние проводники, то в цепи пойдет ток: в фазе электрода его переносят электроны, в растворе — ионы, на границе раздела фаз цепь замыкается за счет протекания электрохимической реакции. При этом Red_1 отдает электроны электроду \mathcal{E}_1 ($Red_1 - e \rightarrow Ox_1$), то есть окисляется. Для поддержания общего электрического баланса равное число электронов покидает \mathcal{E}_1 и по внешним проводникам переходит на электрод \mathcal{E}_2 , который затем отдает их Ox_2 . Принимая электроны Ox_2 восстанавливается ($Ox_2 + e \rightarrow Red_2$) и видим, что в результате произошла та же окислительно-восстановительная реакция,



которая имела бы место и при непосредственном контакте Ox и Red . Сразу обратим внимание на то, что нас интересует одна полуреакция (то есть один электрод), следовательно другая полуреакция (электрод) должна быть стандартной.

В терминах переноса зарядов полуреакцию окисления на \mathcal{E}_1 (аноде) можно выразить как анодный ток, I_a , а полуреакцию восстановления $Ox_2 \rightarrow Red_2$ на катоде (\mathcal{E}_2) как катодный ток, I_k . Эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях и поэтому им приписывают знаки: обычно считают катодный ток положительным, анодный — отрицательным, хотя это принципиального значения не имеет. И катодный, и анодный токи обусловлены процессами электролиза, поэтому их называют фарадеевскими токами, I_f .

2. Индикаторный электрод и электрод сравнения

Один из электродов электрохимической ячейки называют индикаторным. Он обязан обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы можно было получить ответ на вопросы есть определяемый компонент в растворе и, если есть, то сколько его там. Если электрод отвечает поставленному требованию, то ответом на первый вопрос послужит наличие сигнала,

а ответом на второй вопрос -- его интенсивность. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами анализируемого раствора, поэтому для изготовления таких электродов используют инертные токопроводящие материалы (благородные металлы, различные разновидности графитовых материалов и др.). В различных электрохимических методах используют индикаторные электроды, различающиеся не только по форме, размеру и материалу, из которого они изготовлены, но и по выполняемой функции. Эти различия носят принципиальный характер, поэтому индикаторные электроды более подробно обсуждаются при рассмотрении конкретных методов анализа.

"Все, что требуется от электрода сравнения -- это не привлекать к себе внимания. С его стороны не должно быть никаких неожиданностей, отвлекающих внимание исследователя от того, что происходит на индикаторном электроде" (Д.Мейтис. Введение в курс химического равновесия и кинетики.).

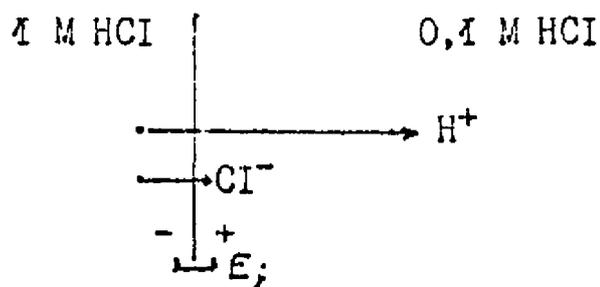
Для выполнения этого, казалось бы несложного, условия электрод сравнения должен иметь известный (или по крайней мере воспроизводимый) потенциал, сохраняющийся длительное время, и низкое электрическое сопротивление. Он не должен изменять потенциал при протекании тока, влиять на состав, контактирующего с ним раствора, а также вызывать возникновения заметного потенциала жидкостного соединения (диффузионного потенциала), E_j .

Невыполнение любого из этих требований может привести к получению недостоверной информации о процессах, протекающих на индикаторном электроде.

Пожалуй, большинство требований, за исключением последнего, специальных комментариев не требуют.

Что такое E_j ? Это потенциал, возникающий в месте соприкосновения (жидкостной границе) любых растворов, различающихся по составу или концентрации или по обоим этим параметрам. Конструкция электрода сравнения такова, что у него имеется внутренний раствор, отличающийся от состава раствора, в который его погружают, поэтому возникновение потенциала жидкостного соединения неизбежно.

Причину возникновения E_j рассмотрим на традиционном примере жидкостной границы, образованной одинаковыми по составу растворами, но различающимися по концентрации.



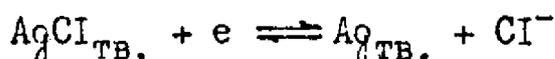
Как только жидкостная граница образовалась, начинается диффузия ионов из более концентрированного раствора. Скорость перемещения ионов при фиксированной разности концентраций зависит от их подвижности. В рассматриваемом примере подвижность ионов H^+ почти в 5 раз выше подвижности ионов Cl^- , поэтому в первый момент после образования жидкостной границы ионы H^+ будут почти в 5 раз быстрее, чем ионы Cl^- , ее пересекать. В результате граница со стороны более концентрированного раствора приобретет отрицательный заряд, а со стороны более разбавленного раствора положительный заряд из-за отставания Cl^- ионов. В результате пространственного разделения зарядов возникает разность потенциалов, которая препятствует тому, чтобы ионы H^+ и Cl^- пересекали границу с разными скоростями и с какого-то момента они начнут пересекать ее с одинаковыми скоростями. Вот эта разность потенциалов и носит название диффузионного потенциала или потенциала жидкостного соединения.

Понятно, что диффузионный потенциал входит в величину измеряемого потенциала. Он может быть довольно большим и его к сожалению нельзя устранить и очень сложно оценить. Выход состоит в том, что его можно свести к минимуму, если соединить анализируемый раствор и раствор, в котором находится электрод сравнения, солевым мостиком, заполненным раствором соли, образованной ионами с одинаковыми подвижностями. Таковыми являются, например, KCl и NH_4NO_3 . При использовании таких мостиков ячейку называют ячейкой с элиминированным диффузионным потенциалом. В большинстве случаев, за исключением прямых потенциометрических измерений, можно полагать, что диффузионный по-

тенциал равен нулю.

Обычно в качестве электродов сравнения используют хлорид-серебряный и каломельный электроды.

В основе работы хлоридсеребряного электрода ($\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Э}$) лежит полуреакция

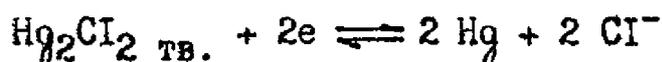


В соответствии с уравнением Нернста потенциал этого электрода зависит от активности Cl^- ионов

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Из практических удобств готовят насыщенный $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Э}$. Он состоит из серебряной проволоки, электролитически покрытой слоем AgCl и погруженной в насыщенный раствор KCl . При 25°C его потенциал равен $0,222 \text{ В}$ и воспроизводится с погрешностью $\pm 0,2 \text{ мВ}$.

В основе работы каломельного электрода (НКЭ) лежит аналогичная полуреакция



и его потенциал также зависит от активности Cl^- ионов. Обычно используют серийного выпуска насыщенные каломельные электроды. При 25°C потенциал НКЭ равен $0,242 \text{ В}$ (воспроизводимость $\pm 0,1 \text{ мВ}$)

На рис.2 показаны современные конструкции хлоридсеребряного и каломельного электродов сравнения. В каждом из электродов имеется два насыщенных раствора KCl . Один из них (внешний) служит солевым мостиком и одновременно предотвращает загрязнение внутреннего насыщенного раствора KCl , исключая его контакт с анализируемым раствором. Постоянство активности Cl^- ионов во внутреннем растворе обеспечивает постоянный и воспроизводимый потенциал электрода. Такие электроды называют электродами с двойным солевым мостиком.

3. Электрический эквивалент электрохимической ячейки

Для дальнейшего понимания многих закономерностей очень полезно рассмотреть электрический эквивалент электрохимической ячейки, то есть изобразить ее в виде схемы, где реально

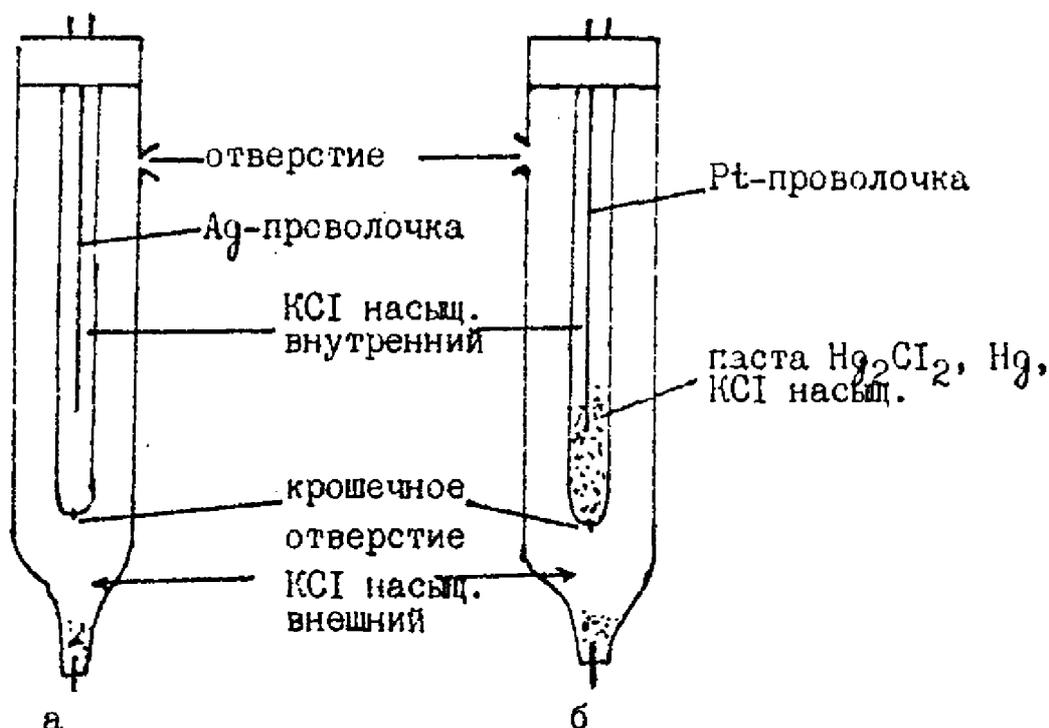
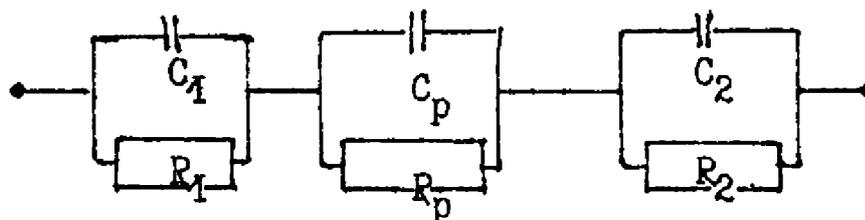


Рис.2. Хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) электроды сравнения.

процессы, происходящие в электрохимической ячейке, абстрактно представлены в виде сопротивлений и емкостей.

Электрический эквивалент электрохимической ячейки, состоящей из пары электродов в растворе электролита (рис.1), можно изобразить так



Здесь в виде поляризационных сопротивлений (не путайте с омическими сопротивлениями проводников!) представлены все процессы, происходящие у поверхности и на поверхности электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , приводящие к возникновению тока (это соответственно R_1 и R_2). Они включают адсорбцию, химические реакции (протонизация, диссоциация и др.), в результате которых образуется электроактивная форма вещества, и, естественно, перенос электро-

нов. Каждый электрод, кроме того, можно представить как конденсатор с емкостями C_1 и C_2 соответственно. Одной обкладкой такого "молекулярного" конденсатора служит заряженная поверхность электрода, другой - плоскость, проходящая через центры максимально приближенных к нему противоположно заряженных ионов.

Электроды разделены раствором с сопротивлением R_p . Электроды и находящийся между ними раствор образуют конденсатор с емкостью $C_p = A/d$, где d - расстояние между электродами, а A - площадь поверхности электрода. Этот конденсатор часто называют межэлектродной емкостью.

Итак, основными компонентами, влияющими на получаемые электрические эффекты, являются R_1 , R_2 , C_1 , C_2 и R_p .

4. Режимы работы электрохимической ячейки

Если инструмент во внешней цепи играет пассивную роль и способен только либо пропускать, либо не пропускать электроны во внешнюю цепь, то электрохимическая ячейка (рис.1) работает в режиме гальванического элемента. Ток возникает в результате самопроизвольной реакции. Однако, если во внешнюю цепь ввести активный инструмент, например, источник постоянного напряжения, то эта же ячейка станет потребителем энергии и будет работать в режиме электролитической ячейки. Регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания. В зависимости от условий многие электрохимические ячейки могут работать в обоих из этих режимов и оба они находят применение в электрохимических методах анализа.

5. Классификация электрохимических методов

Существует много различных способов классификации электрохимических методов анализа от очень простых до весьма сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов. На начальной стадии знакомства с электрохимическими методами такая детализация вряд ли принесет пользу, поэтому в

предлагаемой ниже таблице дана простейшая классификация электрохимических методов анализа, основанная на различии природы измеряемого параметра электрохимической ячейки.

Таблица 1
Классификация электрохимических методов

Измеряемый параметр	Условия измерения	Название метода
Потенциал $E, В$	$I_{\text{вн.цепи}} = 0$	Потенциометрия (прямая и потенциометрическое титрование)
Сила тока $I, \text{мкА}, \text{мА}$	$I = f(E_{\text{вн.}})$	Вольтамперометрия (прямая, инверсионная, косвенная)
Электропроводность $\kappa, \text{См.см}^{-1}$	$I_{\sim} (1000 \text{ Гц})$	Кондуктометрия (прямая и кондуктометрическое титрование)
Количество электричества, $Q, \text{Кл}$	$I = \text{пост.}$ или $E = \text{пост.}$	Кулонометрия (прямая и кулонометрическое титрование)
Масса $m, г$	$I = \text{пост.}$ $E = \text{пост.}$	^x Электрогравиметрия

x - во многих учебниках электрогравиметрию рассматривают как простейшую разновидность кулонометрии. Это старейший электрохимический метод, не утративший значения и по сей день.

В следующих разделах и дано краткое изложение теоретических основ этих методов.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста. Для проведения измерений электрохимическая ячейка, работающая в режиме гальванического элемента и состоящая из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения. Необходимо также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, то есть без отвода заметного тока от гальванического элемента.

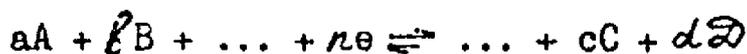
1. Обратимость электрохимических систем

Согласно уравнению Нернста

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

равновесный потенциал является функцией соотношения a_{Ox}/a_{Red} при условии подчинения Ox/Red системы уравнению Нернста.

Что это значит? Запишем окислительно-восстановительную полуреакцию в общем виде



Для этой полуреакции в случае подчинения уравнению Нернста зависимость

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

потенциала от концентрации А при постоянных концентрациях В, С и др. участников полуреакции выражается уравнением

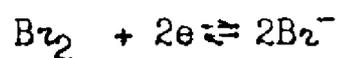
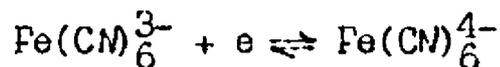
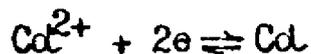
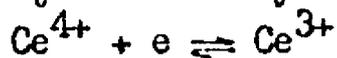
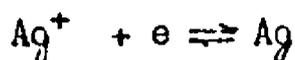
$$\frac{\partial E}{\partial \lg[A]} = + \frac{a}{n} 0,059$$

а зависимость потенциала от концентрации С (при постоянных концентрациях А, В и др.) уравнением

$$\frac{\partial E}{\partial \lg[C]} = - \frac{c}{n} 0,059$$

Если такие уравнения выполняются для всех участников полуре-

акции, то окислительно-восстановительную систему называют обратимой или нернстовской. Известно довольно много обратимых окислительно-восстановительных систем. Можно привести несколько примеров:



Необходимо, однако, иметь ввиду, что для любой электрохимической системы зависимость потенциала электрода от концентрации выражается прямой с наклоном, равным теоретическому, лишь в некотором ограниченном интервале.

В качестве примера рассмотрим систему $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$. Приготовим раствор с постоянной концентрацией Br^- , равной 0,1 М, и будем изучать зависимость потенциала платинового электрода, погруженного в этот раствор, от концентрации Br_2 .

Теоретически для этой обратимой системы должна получиться прямая с наклоном 29,6 мВ. Экспериментальная зависимость, приведенная на рис. 3, сложнее и состоит фактически из трех участков.

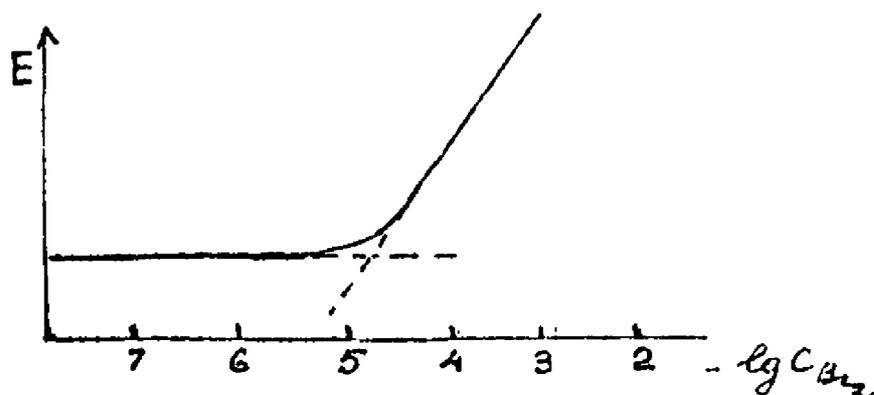


Рис. 3. Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации Br_2 при постоянной концентрации Br^- .

До концентрации Br_2 порядка 10^{-5} М наклон прямолинейного участка близок к теоретическому, затем он уменьшается и при концентрации ниже 10^{-6} М потенциал перестает зависеть от концентрации Br_2 .

О чем говорят полученные результаты? Окислительно-восстановительная система $\text{Vz}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Vz}^-$ ведет себя как обратимая (нернстовская) при концентрации $\text{Vz}_2 > 10^{-5}$ М.

В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы предельная величина концентрации (активности) ниже которой нет подчинения уравнению Нернста, колеблется в интервале $10^{-5} - 10^{-6}$ М.

В то же время существуют окислительно-восстановительные системы, не подчиняющиеся уравнению Нернста ни при каких, даже максимально высоких концентрациях. Их принято называть необратимыми. К их числу относятся хорошо известные полуреакции $\text{MnO}_4^- + 5e + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Как правило, в таких полуреакциях участвует большое число электронов и перенос электронов сопровождается перестройкой структуры.

В прямой потенциометрии подчиняемость уравнению Нернста обязательна: только для нернстовских систем можно по измеренному потенциалу судить о составе раствора. В косвенной потенциометрии эти требования менее строгие, хотя для получения четкого скачка титрования желательно чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

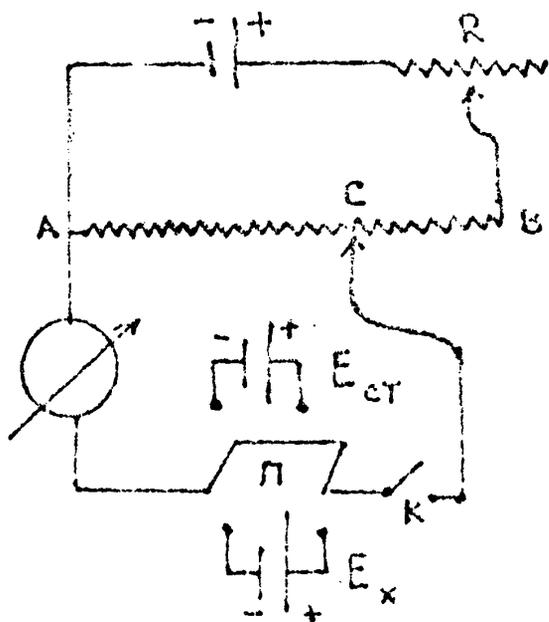
2. Измерение потенциала.

Вспомним, что индикаторный электрод реагирует на изменение соотношения $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}$ на поверхности электрода ($c_{\text{Ox}}^s/c_{\text{Red}}^s$) или в слое раствора непосредственно у поверхности, а знать надо это соотношение в объеме раствора ($c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0$). Только при устранении протекания тока во внешней цепи, то есть при устранении электрохимической реакции можно полагать, что $c_{\text{Ox}}^s/c_{\text{Red}}^s = c_{\text{Ox}}^0/c_{\text{Red}}^0$.

Известны два способа измерения потенциала — компенсационный и некомпенсационный.

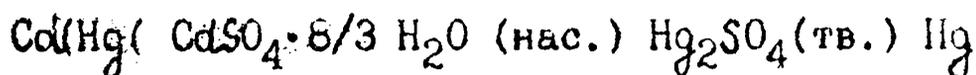
В первом случае используют потенциометр Погендорфа. Схема потенциометра приведена на рис. 4. Прибор состоит из двух контуров: верхнего, включающего источник постоянного на-

пряжения, линейное сопротивление (AB) и переменное сопротивление (R) и нижнего, состоящего из линейного сопротивления AB со шкалой, калиброванной в вольтах, скользящего контакта (C), двойного двухполосного ключа (П) для введения в цепь стандартной ячейки ($E_{ст}$) или измеряемой ячейки (E_x), нуль-инструмента и телеграфного ключа (К). В верхнем контуре ток течет постоянно.



Перед измерением потенциала (E_x) потенциометр настраивают по стандартному элементу Вестона ($E_{ст}$), который вводят в цепь ключом П, устанавливая скользящий контакт на отметку 1,0183 В (при 25⁰С) и подбирают сопротивление R так, чтобы при кратковременном замыкании ключа К нуль-инструмент показывал отсутствие тока в нижнем контуре. Затем ключом П в цепь вводят E_x и, замыкая ключ К на короткое время, перемещают скользящий контакт С до тех пор, пока в нижнем контуре не перестанет протекать ток. Так как шкала линейного сопротивления калибрована в вольтах, после этого можно записать искомую величину E_x .

Элемент Вестона



имеет при 25⁰С ЭДС 1,0183 В. При замыкании цепи на аноде протекает полуреакция $\text{Cd(Hg)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Hg(ж.)} + 2e$, на катоде

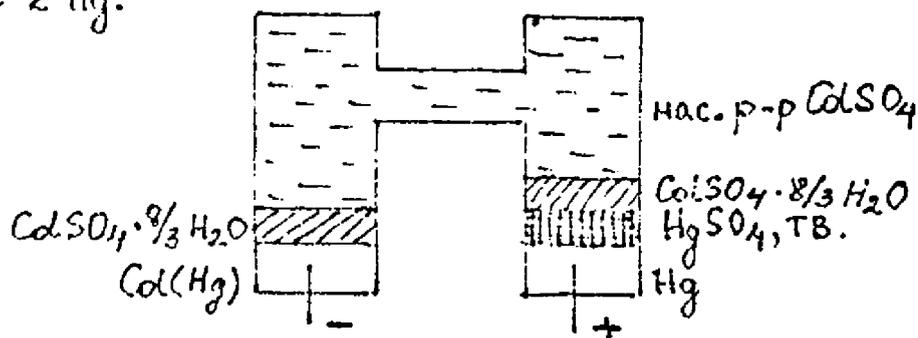
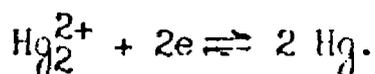


Рис. 5. Стандартный элемент Вестона

При некомпенсационном способе измерения потенциала используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (порядка 10^{13} Ом). В этом случае ток несбалансированной цепи, отводимый от гальванического элемента, ничтожно мал и поэтому измеренный потенциал можно принять равным равновесному.

3. Индикаторные электроды

В потенциометрии в качестве индикаторных электродов используют металлические и мембранные электроды.

Металлические электроды классифицируют на активные и инертные. Активным металлическим электродом I рода называют электрод, потенциал которого зависит от активности собственных ионов в растворе. Для их изготовления пригодны металлы (Ag, Cu, Pb, Cd), составляющие восстановленную форму обратимой полуреакции. Например, потенциал серебряного электрода обратимо зависит от активности ионов Ag^+ в растворе

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Если потенциал металлического электрода зависит от активности ионов, образующих с ионами металла осадок, его называют электродом II рода. Так, для серебряного электрода в растворе Cl^- ионов

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

то есть в этом случае он ведет себя как электрод II рода.

Вспомним, что электроды II рода используют в качестве электродов сравнения (Ag/AgCl и НКЭ).

Инертные металлические электроды — это электроды, изготовленные из благородного металла (Pt , Au). Потенциал такого электрода зависит от соотношения Ox/Red в растворе, то есть в этом случае электрод фактически является переносчиком электронов от Red к Ox . Их применяют в окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании.

Общие требования к металлическим индикаторным электродам — для быстрого установления потенциала поверхность электрода должна быть большой (применяют пластинчатые, а не игольчатые электроды), а для получения воспроизводимых результатов она должна быть чистой. Для очистки поверхности используют различные способы — механические, химические и электрохимические.

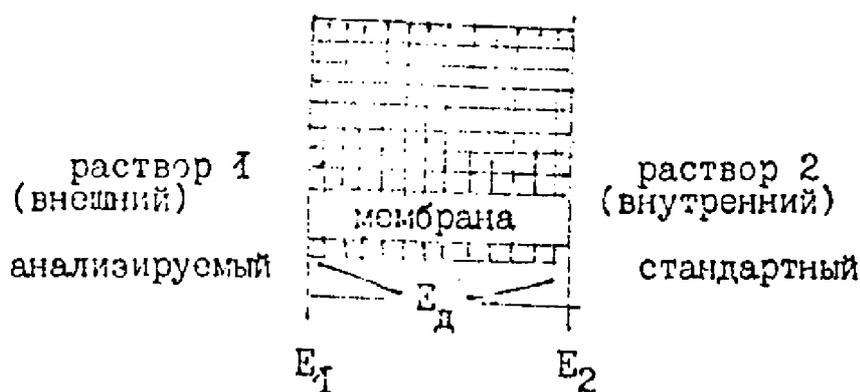
Мембранные или ионоселективные электроды. По терминологии ИЮПАК "Ионоселективные электроды — это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от активности определяемого иона A в растворе"

Важнейшей составной частью ионоселективного электрода является полупроницаемая мембрана (1894 г., В. Оствальд), то есть слой, разделяющий два раствора, образующий резкую границу с обоими растворами и обладающий различной проницаемостью для разных компонентов раствора.

Что значит полупроницаемая мембрана? Это значит, что она должна быть проницаема для ионов одного знака заряда (или для катионов или для анионов) и преимущественно для ионов одного сорта в присутствии других ионов с тем же знаком заряда.



Способность мембран быть проницаемыми для ионов обусловлена наличием ионогенных групп. Если такую мембрану поместить между двумя растворами электролита



то на обеих ее поверхностях за счет установления равновесия в результате обмена ионами возникают граничные (межфазные) потенциалы E_1 и E_2 . В фазе мембраны из-за различия подвижностей ионов возникает диффузионный потенциал E_d , поэтому в общем виде выражение для мембранного потенциала E_M можно записать следующим образом:

$$E_M = E_1 - E_2 + E_d$$

Активность ионов А в одном из растворов (в рассматриваемом примере в растворе 2) постоянная, так как это внутренний стандартный раствор. Поэтому

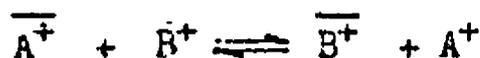
$$E_M = \text{const} + E_1 + E_d \quad (1)$$

Если электрохимические потенциалы иона А в растворе (μ) и фазе мембраны ($\bar{\mu}$) считать равными, то

$$E_1 = 0,059 \lg \frac{a_{A^+}}{a_{A^+}} \quad (2)$$

(далее индекс с чертой вверху всегда будет относиться к фазе мембраны).

Любая мембрана на деле в какой-то степени проницаема не только для ионов одного сорта, потому что за счет обменной реакции



могут проникать в фазу мембраны.

Константу равновесия этой реакции

$$K_{A-B} = \frac{a_A \bar{a}_B}{\bar{a}_A a_B} \quad (3)$$

называют константой обмена.

Полагая, что обменная емкость мембраны постоянна, то есть

$$\bar{a}_A + \bar{a}_B = \text{пост.} \quad (4)$$

из уравнений 1-4 получаем

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg(a_A + K_{A-B} \frac{a_B}{a_A})$$

для однозарядного иона А или:

$$E_M = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + K_{A-B} \frac{a_B}{a_A} \frac{z_A}{z_B})$$

в общем случае.

Это уравнение называют модифицированным уравнением Нернста. Впервые оно было выведено Б.В.Никольским для стеклянной мембраны. Обратите внимание на то, что в нем есть величина z_A - заряд иона, имеющая знак. В этом уравнение отражены важнейшие характеристики ионоселективных электродов:

1. основная электродная функция, характеризуемая протяженностью линейного участка зависимости E_M от a_A с наклоном $0,059/z_A$.

2. селективность, характеризуемая величиной

$$K_{A-B} \frac{a_B}{a_A} = k_{A,B}^{\text{пост.}}$$

и называемой потенциометрическим коэффициентом селективности.

Величина коэффициента селективности характеризует способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион А от посторонних ионов В, С и др. Если коэффициент селективности меньше 1, то электрод селективен к иону А. Для хороших мембран величина $k_{A,B}$ может достигать порядка 10^{-12} .

По рекомендации ИКПАК различают ионоселективные электроды первичные с подвижными носителями и сенсibilизированные или активированные.

К первичным относятся ионоселективные электроды с кристаллическими гомогенными мембранами (например, приготовленными из таблетки Ag_2S или смеси $AgCl + Ag_2S$, из пластинки монокристалла ZrF_2), а также электроды с жесткой матрицей (стеклянные).

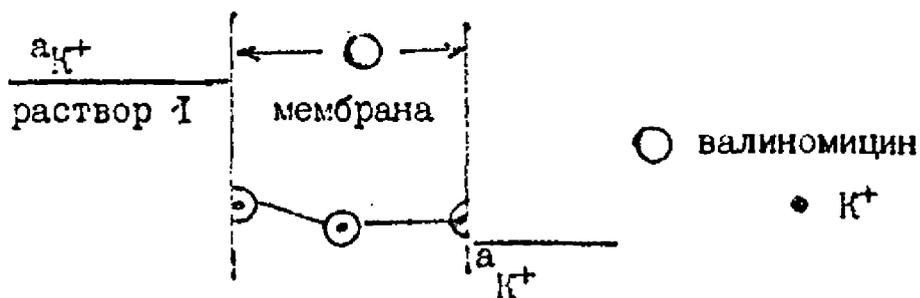
Электроды с подвижными носителями изготавливают на основе жидких мембран. Жидкая мембрана это раствор органического ионообменника или "нейтрального переносчика" в органическом растворителе, нанесенный на инертный пористый полимер. В качестве электродноактивных веществ используют соли эфиров фосфорной кислоты (отрицательно заряженный переносчик) типа $[(RO)_2POO]_2^{2-}$, где R = 8-16 атомов С. Такая мембрана, содержащая Са-соль эфира, применена для изготовления электрода для определения Ca^{2+} . Свойства электродов с жидкими мембранами зависят от природы растворителя. Так, если электродноактивное вещество в рассматриваемом примере растворяют в диоктилфенилфосфонате, то электрод пригоден для определения Ca^{2+} в присутствии 100-кратного избытка Mg^{2+} . Если же $[(PO)_2POO]_2Ca$ растворить в 1-деканоле, то электрод не различает Са и Mg, но его можно применить для определения жесткости воды.

Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродноактивных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители -, например, комплексы Ni^{2+} с 1,10-фенантролином.

В настоящее время чаще используют электроды с пластифицированными мембранами - жидкими мембранами, заключенными в полимерные матрицы. Для их изготовления к раствору электродноактивного вещества в органическом растворителе прибавляют пластификатор и из полученной тонкой пленки вырезают диск нужного размера.

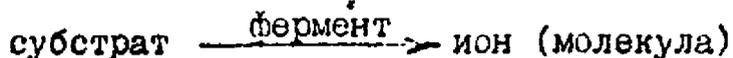
Лучший электрод с мембраной с "нейтральным переносчиком" изготовлен на основе валиномицина. Размер внутренней полости молекулы (молекула с осью симметрии 3 порядка из остатков L- и D-валина, L-молочной кислоты и D-оксиэвалериановой кислоты) очень близок к размеру иона K^+ и этот электрод позволяет определять K^+ в присутствии 10^4 -кратного избытка Na^+ . На схеме показан один из вариантов переноса ионов внутри такой мембраны, объясняющий ее электропроводность. "Нейтральный переносчик" за пределы мембраны не выходит, но перемещаясь внутри ее, он переносит ионы K^+ , проникающие в мембрану в направлении от более концентрированного раствора к менее концентри-

рованному:

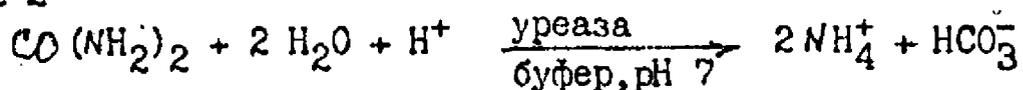


К сенсублиризованным электродам относятся ферментные и газочувствительные электроды.

"Ферментный электрод - это ионоселективный электрод, покрытый слоем, содержащим фермент, вызывающим реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов, молекул), обуславливающих отклик электрода" -определение ИЮПАК. Это значит, что в основе работы электрода лежит ферментативная реакция



в результате которой образуется частица, за изменением концентрации которой можно проследить с помощью ионоселективного электрода или с помощью другого электрохимического метода. Например, если стеклянный электрод, селективный к ионам NH_4^+ покрыть слоем геля, содержащим уреазу, то в растворе, содержащем $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в слое геля пойдет реакция



Потенциал электрода будет зависеть от активности NH_4^+ в слое геля, а при постоянной концентрации фермента он будет функцией концентрации субстрата (мочевина) в растворе.

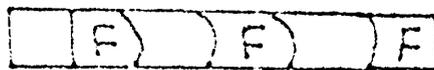
Газочувствительные электроды -это сенсоры, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемые мембраны или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного электролита. Эту пленку можно поместить между газопроницаемой и ионоселективной мембраной или нанести на поверхность электрода с помощью увлажняющего агента. При взаимодействии промежуточного ра

створа с диффундирующим в него газом изменяется какой-то параметр раствора, например, pH, и это и фиксируется ионоселективным электродом. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения CO_2 , NO_2 , O_2 , NH_3 , HF , H_2S , HCN .

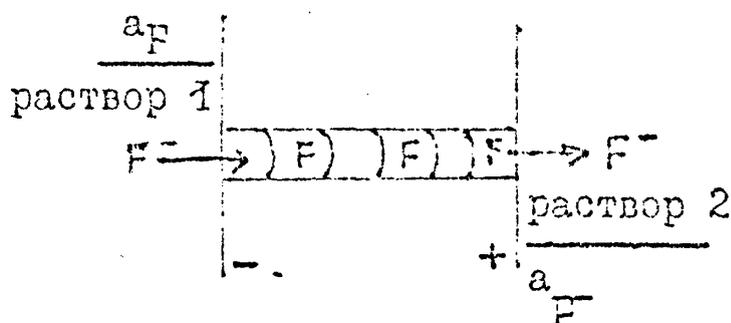
В качестве электродноактивных веществ для гомогенных кристаллических мембран пригодны LaF_3 , Ag_2S или смеси CuS и Ag_2S , а также Ag_2S и Ag_2S (здесь Ag_2S служит инертной матрицей и повышает электропроводность мембраны). Во всех случаях черта внизу указывает определяемый ион. Все эти вещества химически устойчивы, малорастворимы и достаточно электропроводны. Электроды на основе кристаллических мембран обладают низким пределом обнаружения, что обусловлено низкой растворимостью материала мембраны. Так, для электрода на основе Ag_2S нернстовская зависимость ($dE/d \lg a_{\text{Ag}^+} = 29,6 \text{ мВ}$) соблюдается в интервале $10^{-2} - 10^{-7} \text{ моль Ag}^+$ и $10^0 - 10^{-7} \text{ моль Ag}^+$ ($dE/d \lg a_{\text{Ag}^+} = 59 \text{ мВ}$).

Механизм переноса ионов (вакансионный) иллюстрируется схемой для мембраны из платинки LaF_3 . Она представляет собой $\text{LaF}_{3-x} \cdot xV_F$

или



F^- ионы перемещаются по вакансиям в направлении от более к менее концентрированному раствору:



Для увеличения дефектов решетки и, следовательно, электропроводности LaF_3 его активируют ионами европия или бария. Вакансионный характер переноса ионов обеспечивает и очень высокую селективность кристаллических мембран - размер, форма и распределение заряда вакансии таковы, что на это место может перейти только определенный подвижный ион.

Стеклянный электрод для определения pH – старейший ионоселективный электрод, уже давно вытеснивший из аналитических лабораторий другие электроды для определения ионов водорода (водородный, хингидронный, сурьмяный).

Для его изготовления используют специальные стекла с повышенной селективностью к ионам H^+ (чаще других стекло состава 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2). Тонкую пластинку из такого стекла в виде шарика или груши припаивают к стеклянной трубочке. Внутри наливают 0,1 М HCl , насыщенную $AgCl$, и вставляют серебряную проволочку (образуется внутренний $Ag/AgCl$ электрод сравнения). Для измерения pH пригоден только хорошо вымочен-

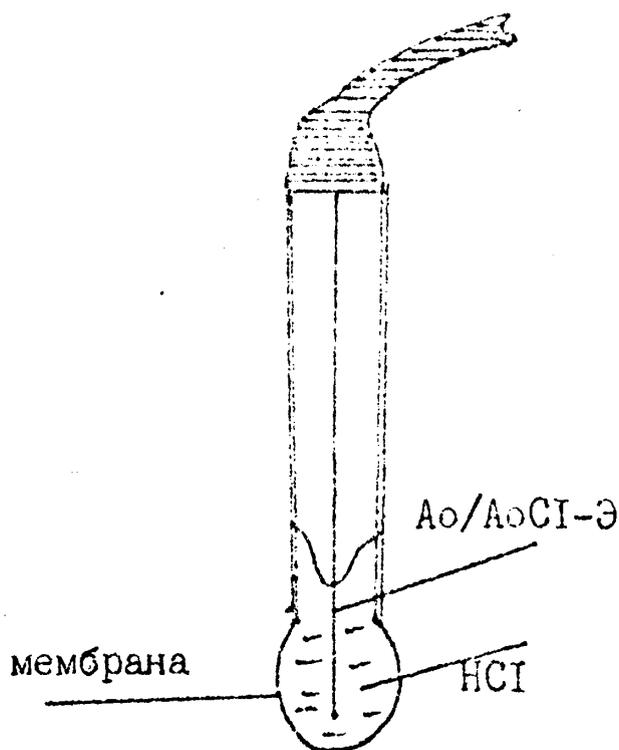


Рис. 6. Стеклянный электрод.

ный электрод. При вымачивании на обеих сторонах мембраны образуются слои гидратированного геля с пустотами на поверхности занятыми H^+ . При движении внутрь к слою сухого стекла число таких пустот уменьшается и увеличивается число пустот, занятых ионами Na^+ . Мембрана электропроводна: в слоях геля ток переносят ионы H^+ и Na^+ , в слое сухого стекла – ионы Na^+ , способные не покидая пустот передать

полученную энергию соседним ионам (вспомните, что произойдет, если легонько стукнуть по крайнему из ряда бильярдных шаров!)

Зависимость потенциала стеклянного электрода от активности ионов водорода описывается уравнением

$$E = const + 0,059 \lg a_{H^+}$$

где в *const* входит потенциал внутреннего и внешнего электрода сравнения, а также *j* – потенциал асимметрии.

Доказательством существования потенциала асимметрии служит следующий экспериментальный факт: если электрод поместить в раствор с той же активностью ионов водорода, что внутри шарика, то его потенциал не равен нулю, как должно было бы быть. Однозначно назвать причину появления потенциала асимметрии нельзя. В общем случае его возникновение объясняют неравноценностью внутренней и внешней поверхностей мембраны: улетучивание каких-то компонентов и деформация при выдувании шарика, механические повреждения и др.

Потенциал асимметрии меняется во времени, поэтому для получения правильных результатов стеклянный электрод нужно регулярно калибровать по буферным смесям с известным рН. Для этого можно использовать насыщенный раствор KH_2PO_4 с рН 3,56 или 0,05 М раствор бифталата К (рН 4,01) и 0,01 М раствор тетрабората Na (рН 9,18).

В присутствии ионов щелочных металлов, особенно при высоких рН) погрешность определения рН стеклянным электродом согласно уравнению

$$E = \text{const} + 0,059 \lg \left(a_{\text{H}^+} + k_{\text{H}^+/\text{Na}^+}^{\text{пот.}} \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right)$$

зависит от сорта стекла, поскольку природа мембраны влияет на величину коэффициента селективности. Как уже было сказано, есть стеклянные электроды с коэффициентом селективности: порядка 10^{-12} , поэтому с допустимой погрешностью можно измерять рН в щелочной области (рН ~ 11).

Конструкции электродов с кристаллическими и жидкими мембранами имеют сходство с конструкцией стеклянного электрода. (сравните рис. 6 и рис. 7). Главная часть любого ионоселективного электрода — мембрана, внутренний раствор обязательно содержит определяемый ион с постоянной активностью и в него опущен внутренний электрод сравнения. Из практических удобств стараются делать электроды без внутреннего раствора (рис. 7 в), в качестве примера показан такой так называемый твердотельный электрод для определения Cl^- ионов. Спрессованные чередующиеся слои подобраны таким образом, чтобы произошел переход от ионной проводимости мембраны ($\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$) к электронной проводимости Ag.

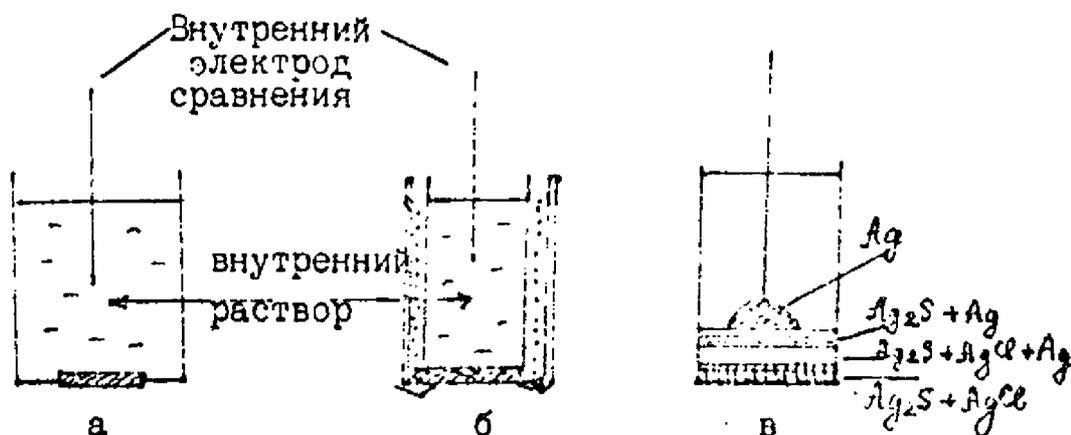


Рис. 7. Ионоселективные электроды : с кристаллической мембраной (а); с жидкой мембраной (б), твердотельный (в).

Способы оценки коэффициентов селективности

Известны два способа оценки потенциометрических коэффициентов селективности. Первый основан на измерении потенциала электрода в растворе, содержащем только определяемый ион А (соответственно E_1) и в растворе, содержащем только посторонний ион В (E_2). Из величин E_1 и E_2 графически или расчетным способом находят значение $k_{A,B}$. При использовании второго способа потенциал измеряют в растворе, содержащем и А, и В. При этом $a_B = \text{const.}$, а a_A варьируют. На рис. 8 показаны способы нахождения величин коэффициентов селективности. Они настолько очевидны, что обсуждений не требуется. Заметим только, что второй способ используют чаще и что результаты, найденные этими двумя способами могут заметно различаться, поэтому надо обязательно указывать условия эксперимента.

Существенной характеристикой ионоселективного электрода является время отклика – переходное время на изменение концентрации раствора. Его определяют как время с момента погружения электрода в анализируемый раствор до установления стационарного значения потенциала. У разных электродов оно может колебаться от нескольких миллисекунд до нескольких минут и зависеть от того переносят ли электрод из более разбавленного раствора в более концентрированный или наоборот.

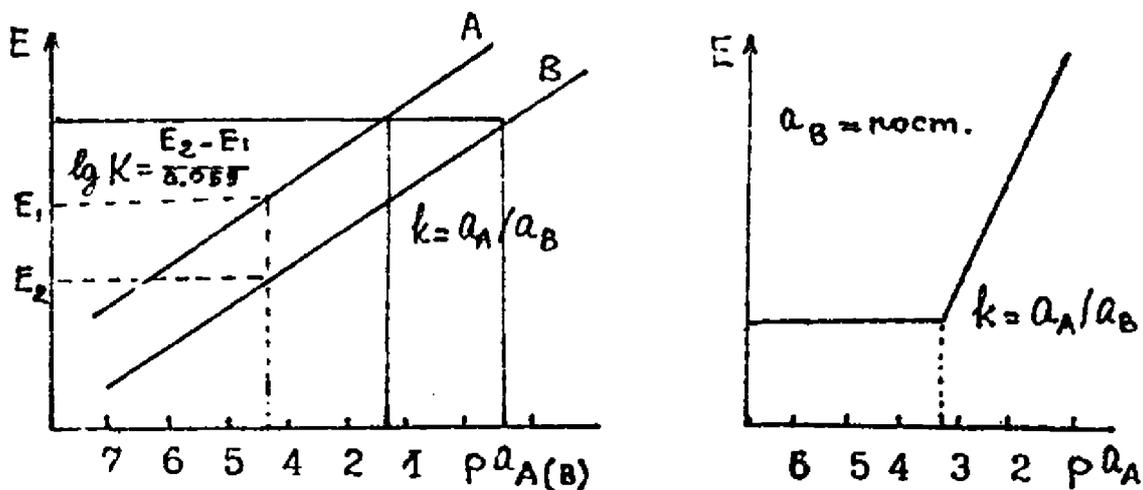


Рис.8. Способы определения коэффициента селективности.

4. Интерпретация результатов измерений

Необходимо, наконец, обсудить вопрос о том как связать значение измеренного потенциала ионоселективного электрода с величиной искомой концентрации иона.

Уравнение метода прямой потенциометрии можно получить из выражений для измеренного потенциала $E_{изм}$

$$E_{изм} = E_{э.ср.} - E_{ИЭ} + E_j$$

(где $E_{э.ср.}$ - потенциал внешнего электрода сравнения, $E_{ИЭ}$ - потенциал индикаторного электрода и E_j - потенциал жидкостного соединения) и выражения для $E_{ИЭ}$

$$E_{ИЭ} = const + \frac{0,059}{z_A} \lg a_A$$

Решая их, получим

$$pA = - \lg a_A = \frac{(E_{изм.} - K') z}{0,059}$$

Поскольку здесь K' объединяет постоянные величины $E_{э.ср.}$ и $const$ и неизвестную величину E_j , то нужно либо как-то оценить, либо устранить K' .

Как это можно сделать? Для этого используют один из трех известных приемов: метод градуировки электрода, метод добавок или метод градуировочного графика

Метод градуировки электрода. Для оценки величины K достаточно приготовить раствор с известным pA и измерить потенциал электрода в этом растворе. Далее, полагая, что K' в процессе работы не меняется (это достаточно оптимистично), можно воспользоваться уравнением прямой потенциометрии. Метод привлекает простотой и быстротой, но у него есть существенный недостаток: из уравнения мы находим величину a_A , а не искомую величину концентрации. Пересчет сделать невозможно, так как не известен коэффициент активности, поэтому остается полагать, что активность можно принять равной концентрации, что в ряде случаев может быть совершенно не оправдано.

Метод добавок. Измерив значение потенциала электрода E_1 в растворе с неизвестной концентрацией c_x

$$- \lg c_x \gamma_x = (E_1 - K') \frac{z}{0,059}$$

в анализируемый раствор вводят известный объем $V_{ст}$ стандартного раствора определяемого иона с концентрацией $c_{ст}$ и измеряют потенциал электрода E_2

$$- \lg \frac{c_x v_x + c_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \gamma_x = (E_2 - K') \frac{z}{0,059}$$

Совместное решение этих уравнений позволяет найти искомую концентрацию. Метод очень надежен и поэтому его рекомендуется применять при анализе сложных по составу растворов.

Метод градуировочного графика. При проведении большого числа серийных определений для исключения величины K' можно воспользоваться методом градуировочного графика. При построении графика в стандартные растворы и в анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. В этом случае можно полагать, что во всех растворах ионная сила постоянна и одинакова и поэтому

$$E_{из} = const + s \lg c_A$$

где s - крутизна градуировочного графика, равная $0,059/z_A$.

При анализе природных и производственных объектов важно помнить, что определяемый ион может находиться в форме недоступной для измерения с помощью ионоселективного электрода. В этом случае в анализируемый раствор необходимо ввести реагенты, высвобождающие ("демаскирующие") определяемый ион. Так, например, если нужно определить F^- в кислых растворах, содержащих Fe^{3+} и Al^{3+} , следует помнить, что F^- в этом случае находится в виде HF и комплексов указанных металлов. Поэтому в раствор прибавляют буферную смесь до установления оптимального рН 5-7, а также цитрат, тартрат или 1,2-диаминоциклогексантетраацетат, образующие с Fe^{3+} и Al^{3+} более прочные комплексы.

5. Потенциометрическое титрование

Метод основан на изучении изменения равновесного потенциала от объема титранта в процессе титрования. Пригодны для титрования окислительно-восстановительные, кислотно-основные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения, удовлетворяющие общим требованиям к реакциям, применяемым в титриметрии.

Методика измерения проста: после прибавления каждой порции титранта и тщательного перемешивания измеряют потенциал индикаторного электрода. При наличии микробюретки сначала титрант прибавляют большими порциями, а по мере приближения к конечной точке порции уменьшают. При работе с обычной бюреткой рекомендуется сначала провести ориентировочное титрование, то есть прибавляя титрант одинаковыми порциями (как правило по 1 мл), определить область скачка титрования, а затем провести точное титрование, добавив сразу основное количество титранта и прибавляя его по каплям вблизи конечной точки титрования.

Известны два приема титрования. Можно титровать до заданного потенциала (E_{T_3}). Этот прием весьма привлекателен, но во-первых, чтобы задать потенциал необходимо знать величину формального потенциала в условиях титрования, а во-вторых, вблизи точки эквивалентности потенциал устанавливается очень

медленно. Этот способ титрования эффективен при наличии авто-титратора.

В большинстве случаев графически или в цифровой форме записывают всю кривую титрования и за конечную точку принимают точку максимального наклона кривой. Если скачок выражен четко, эти точки практически совпадают.

Для нахождения точки максимального наклона можно воспользоваться численной интерполяцией (если кривая титрования записана в виде таблицы) или найти ее графически, как показано на рис.9.

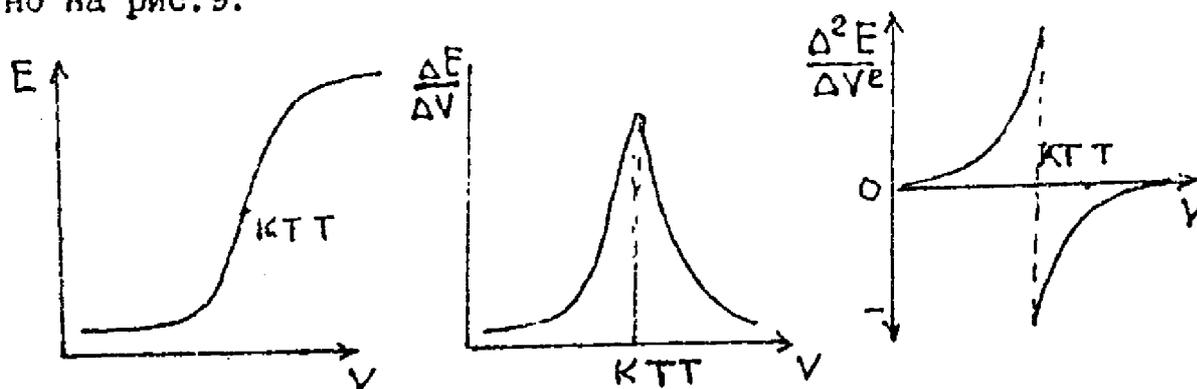
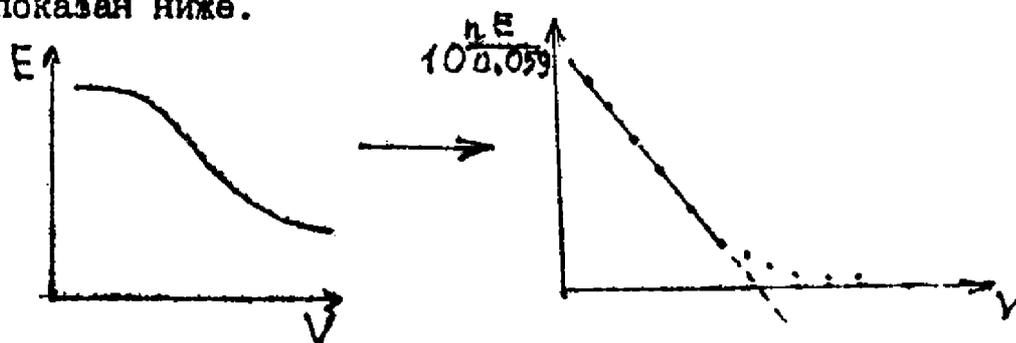


Рис.9. Нахождение конечной точки титрования

Все эти способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, что справедливо для комплементарных реакций. Если эти условия не выполняются, но скачок титрования четкий, то погрешность в измерении объема будет мала.

В тех случаях, когда изменение потенциала вблизи конечной точки происходит недостаточно резко и кривая титрования пологая, полезно воспользоваться методом Грана - изменить систему координат и провести линейаризацию кривой. Один такой пример показан ниже.

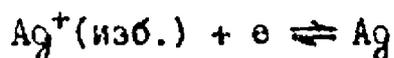


Индикаторным электродом в окислительно-восстановительном титровании служит платиновый электрод. Перед титрованием его поверхность очищают, чтобы потенциал устанавливался быстро и результаты воспроизводились. Не рекомендуется измерять потенциал до начала титрования (в этот момент в растворе присутствует только одна из форм окислительно-восстановительной полуреакции) и в непосредственной близости от точки эквивалентности. Потенциал в этих случаях устанавливается очень медленно, так как образуется смешанная окислительно-восстановительная пара - пара, в которой окисленная и восстановленная формы принадлежат разным полуреакциям. Например, при титровании Fe^{2+} раствором Ce^{4+} до начала титрования образуется смешанная пара O_2/Fe^{2+} из-за отсутствия Fe^{3+} , а в точке эквивалентности - пара Fe^{3+}/Ce^{3+} .

При титровании по методу осаждения обычно используют реакцию титрования галогенидов ионами Ag^+ или обратную реакцию титрования ионов Ag^+ . Индикаторным электродом служит серебряный электрод, который до точки эквивалентности с соответствием с уравнением



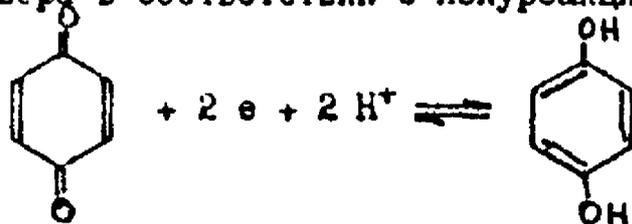
ведет себя как электрод II рода, а после точки эквивалентности



как электрод I рода. Величина скачка титрования определяется растворимостью AgX .

При проведении кислотно-основного титрования индикаторным может служить любой электрод, обладающей водородной функцией. Практическое применение, кроме водородного электрода и подробно описанного выше стеклянного электрода, находит хингидронный электрод.

Его действие основано на том, что потенциал платинового электрода в растворе, насыщенном хингидроном, обратимо зависит от pH раствора в соответствии с полуреакцией



Хингидрон – это молекулярный комплекс хинона и гидрохинона (1:1), распадающийся в растворе на эквимолярную их смесь. Электрод пригоден для кислых растворов (в отличие от стеклянного, который в кислых растворах дает неправильные результаты) и до $\text{pH} < 8$ его потенциал описывается уравнением

$$E = \text{const} - 0,059 \text{ pH}$$

В более щелочной среде из-за окисления гидрохинона и нарушения стехиометрии соотношения хинон: гидрохинон электрод не пригоден.

Потенциометрически можно титровать кислоты и основания в водно-органических смесях и неводных растворителях, то есть практически использовать дифференцирующий эффект растворителя и проводить титрование многокомпонентных смесей кислот или оснований. С визуальными индикаторами это сделать намного сложнее и потому, что выбор индикаторов для неводных сред ограничен, и потому, что переход окраски наблюдать, как правило, трудно. Стеклянный же электрод позволяет же провести раздельное титрование из одной порции раствора, например, смеси таких 5 кислот, как HClO_4 , HCl , салициловая, CH_3COOH , фенол в метилизобутилкетоне.

Есть и еще ряд преимуществ потенциометрического титрования перед титрованием с визуальными индикаторами. К ним относятся исключение субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора, возможность титрования мутных и окрашенных растворов, что часто приходится делать в заводских лабораториях. Кроме того потенциометрическое титрование можно автоматизировать и, наконец, существенно то, что результаты документально закреплены. Потенциометрическое титрование применяют для оценки формальных потенциалов, констант диссоциации, констант устойчивости комплексных соединений.

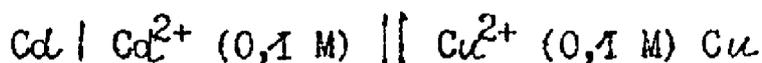
К преимуществам потенциометрического титрования перед прямой потенциометрией относится, во-первых, то, что нет необходимости знать величину коэффициента активности и, во-вторых, то, что E_j не влияет на результаты измерения объема титранта. Его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования по оси потенциалов.

ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ТОКА
ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЯЧЕЙКУ

В предыдущем разделе подчеркивалось, что в методах, основанных на измерении равновесного потенциала, необходимо измерение провести в условиях, близких к термодинамическим. Это означает, что ток во внешней цепи должен быть равен нулю.

Как только во внешней цепи начинает протекать ток, система выходит из состояния равновесия. В силу причин, рассматриваемых ниже, потенциал индикаторного электрода отклоняется от равновесного, E_p , приобретаемого электродом в отсутствие тока.

В качестве примера рассмотрим гальванический элемент



составленный из кадмиевого анода, погруженного в раствор соли кадмия и медного катода в растворе соли меди. При равновесии ($I_{\text{вц}} = 0$) в соответствии с уравнением Нернста

$$E_{\text{Cd}} = -0,462 \text{ В}, \quad E_{\text{Cu}} = 0,278 \text{ В} \text{ и поэтому}$$

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = 0,278 - (-0,462) = 0,740 \text{ В.}$$

Предположим, что при замыкании цепи через эту ячейку протекает ток 0,10 А, а сопротивление ячейки 5,0 Ом. Для протекания тока необходимо преодолеть сопротивление ионов двигаться к аноду или катоду. Эта движущая сила, IR , называемая омическим падением напряжения, вызывает уменьшение значения $E_{\text{ГЭ}}$, рассчитанного по уравнению Нернста ($I = 0$) и поэтому при протекании тока

$$E_{\text{ГЭ}} = 0,278 - (-0,462) - (0,10 \times 5,0) = 0,240 \text{ В}$$

измеренное значение будет ниже действительного.

Из уравнения $E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} - IR$ следует, что при постоянных $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{а}}$ зависимость между током и потенциалом должна быть линейной. В действительности же это наблюдается лишь при очень

малых токах, затем линейность нарушается. Это означает, что прохождение тока изменяет потенциал по крайней мере одного из электродов. Говорят, что в этом случае ячейка поляризуется. На рис. 10 приведена зависимость $I-E$ (поляризационная кривая) для идеально поляризуемого (ток не зависит от потенциала в широком интервале) и идеально неполяризуемого (потенциал не зависит от протекания тока) электродов.

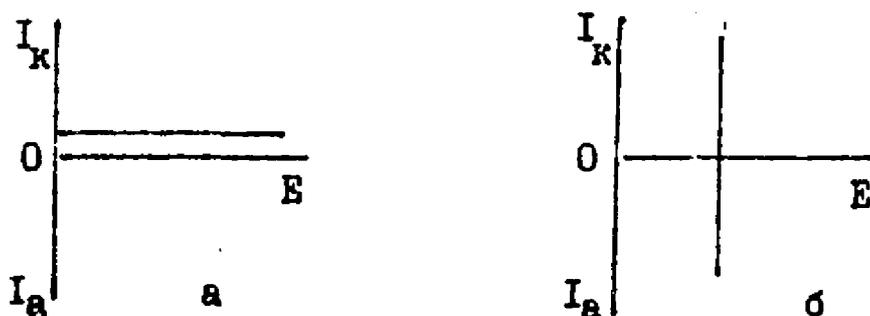


Рис. 10. Зависимость $I-E$ для идеально поляризуемого (а) и идеально неполяризуемого (б) электродов.

Вспомним, что электроды, проявляющие поведение близкое к поведению идеально неполяризуемым, применяют в качестве электродов сравнения (хлоридсеребряный, каломельный). Далее мы увидим, что поведение близкое к поведению идеально поляризуемого проявляет ртутный электрод в отсутствие электроактивных веществ.

На рис. 11 дана зависимость $I-E$ для ячейки с сопротивлением R , оба электрода которой являются "идеально неполяризуемыми" в интервале между точками А и Б, за пределами этого интервала электроды поляризуются. Заметим, что нижняя часть рисунка относится к условиям, когда ячейка работает в режиме гальванического элемента (ГЭ), верхняя - в режиме электролитической ячейки (ЭЯ). Видим, что поляризация уменьшает $E_{ГЭ}$, а для работы ячейки в режиме ЭЯ необходимо большее значение $E_{ЭЯ}$, чем в отсутствие поляризации.

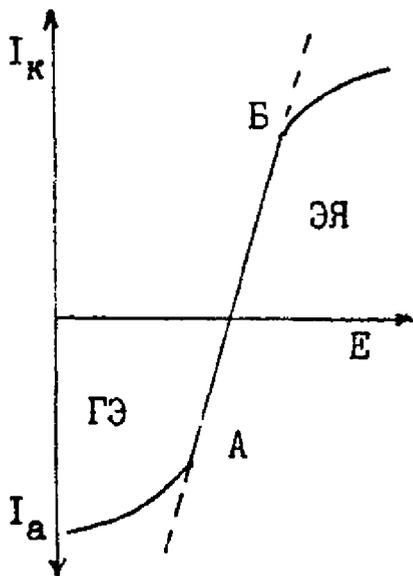
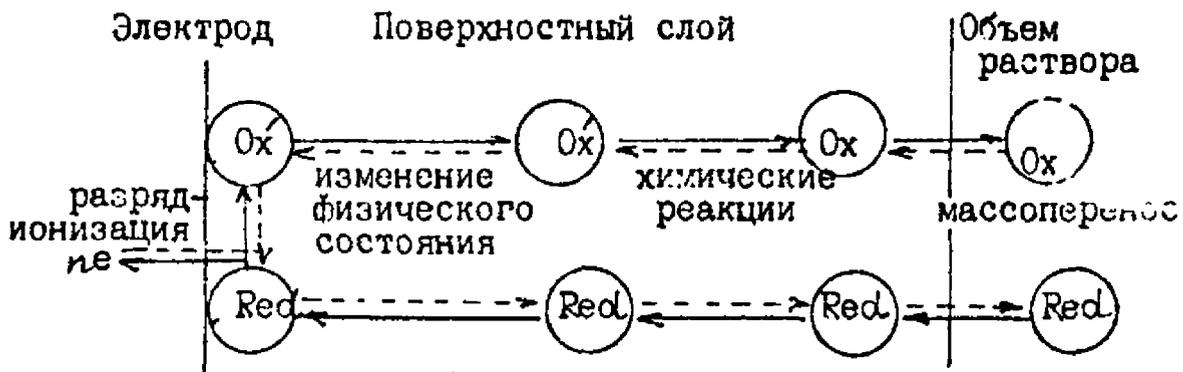


Рис.11. Зависимость I-E для ячейки с сопротивлением R и электродами, "идеально неполяризуемыми" в интервале А-В.

Поляризация может возникать в результате ряда причин. На приведенной ниже схеме условно изображены "участки" ячейки, где может возникать поляризация. Таковыми являются собственно электрод, поверхностный слой и объем раствора.



Эта схема показывает, что электрохимическая реакция $Ox + e \rightleftharpoons Red$ включает ряд промежуточных стадий и все эти стадии (их можно схематически представить в виде сопротивлений) в различной степени замедляют электродный процесс. Лимитировать общую скорость процесса в принципе может любая стадия. В упрощенной схеме можно рассматривать только две обязательные стадии: массоперенос и разряд-ионизация, то есть перенос электронов. Если скорость суммарного процесса лимитирует стадия массопереноса, возникает концентрационная поляризация, η_c . В случае замедленного разряда-ионизации возникает

кинетическая поляризация, η_t .

Кинетическая поляризация или, как говорят чаще, перенапряжение характеризуется величиной дополнительной энергии, которую необходимо сообщить электроду для протекания реакции с заметной скоростью в случае, когда скорость переноса электронов мала. Следовательно,

$$\eta_t = E - E_{I=0}$$

Величина η_t зависит от плотности тока, материала электрода (для жидких металлов она выше, чем для твердых) и природы окислительно-восстановительной системы (обычно она выше для тех систем, где одной из форм является газообразное вещество. Далее мы увидим насколько полезным является высокое перенапряжение разряда ионов водорода на ртутном электроде.

Причиной возникновения концентрационной поляризации является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходуемым в электрохимической реакции, из-за медленного подвода его из глубины раствора к поверхности электрода. Поскольку вследствие концентрационной поляризации измеренное значение $E_{ГЭ}$ ниже действительного, в методах, основанных на измерении равновесного потенциала, концентрационную поляризацию стараются свести к минимуму, снижая плотность тока и перемешивая раствор. Однако концентрационная поляризация может быть положена в основу электрохимических методов. В этом случае (вольтамперометрические методы) наоборот стремятся создать условия для ее максимального проявления. Для этого создают высокую плотность тока на индикаторном электроде, устраняют перемешивание раствора и работают с разбавленными растворами. В этих условиях единственным источником массопереноса является диффузия. Поляризационная кривая приведена на рис. 8. Верхняя пунктирная линия представляет зависимость $I-E$ для раствора, содержащего только окисленную форму окислительно-восстановительной системы, а нижняя пунктирная линия аналогичную зависимость для раствора, содержащего только восстановленную форму. Сплошной линией показана зависимость $I-E$ для раствора, содержащего обе формы.

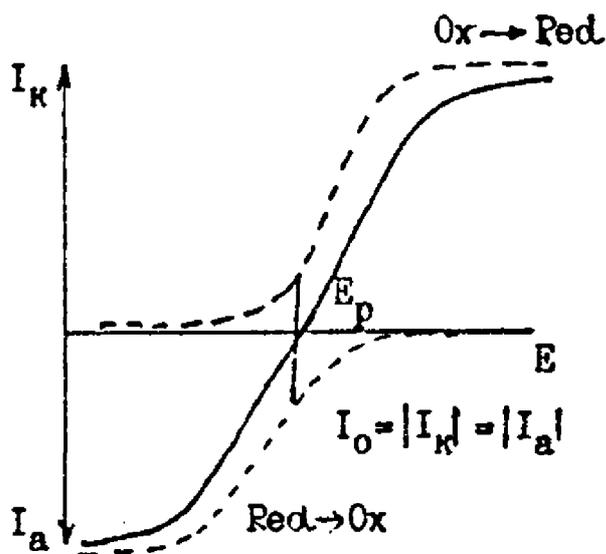


Рис.12. Поляризационная кривая для обратимой окислительно-восстановительной системы.

Рассмотрим подробнее ту часть кривой, где есть линейная зависимость между I и E . Она несет важную информацию об окислительно-восстановительной системе. Из рис.8 видно, что на кривой четко фиксируется точка, где скорости полуреакций окисления и восстановления равны ($|I_k| = |I_a|$), поэтому легко измерить равновесный потенциал. Перенапряжение очень мало, поэтому достаточно совсем немного изменить потенциал индикаторного электрода по сравнению с E_p , чтобы во внешней цепи начал протекать ощутимый ток, то есть с заметной скоростью начался бы процесс восстановления Ox или процесс окисления Red . И, наконец, видим, что ток обмена I_0 большой. Все эти отличительные признаки характерны для обратимых окислительно-восстановительных систем.

Из уравнений для катодного тока

$$I_k = nF A k^s c_{Ox} e^{\alpha F(E-E^0)/RT}$$

и анодного тока

$$I_a = -nF A k^s c_{Red} e^{-(1-\alpha) F(E-E^0)/RT}$$

следует, что

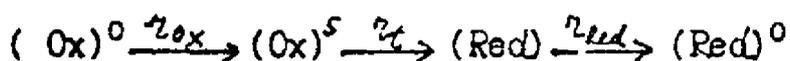
$$I_0 = nF A k^s (c_{Ox}^0)^{1-\alpha} (c_{Red}^0)^\alpha$$

где A - площадь поверхности электрода, k^s - константа скорости

гетерогенной реакции переноса электронов, α - коэффициент переноса, то есть доля потенциала, расходуемого на катодный процесс (соответственно $1-\alpha$ это доля потенциала, расходуемая на анодный процесс). Для обратимых систем $\alpha = 0,5$.

Из этого уравнения видно, что величина I_0 , характеризующая обратимость окислительно-восстановительной системы, зависит от константы скорости (см. с⁻¹) гетерогенной реакции переноса электронов. Она велика для обратимых ($\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$) и мала для необратимых ($\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$) систем. Конкретные величины констант скоростей, позволяющие отнести систему к обратимым или необратимым, зависят от способа регистрации поляризационных кривых и поэтому одна и та же система в зависимости от условий эксперимента может вести себя как обратимая или как необратимая.

Подытожив, можно сказать, что электрохимический процесс, включающий стадию диффузии окисленной формы к поверхности электрода (ее скорость τ_{Ox}), стадию восстановления Ox на поверхности электрода (ее скорость τ_t) и стадию диффузии восстановленной формы от поверхности электрода в раствор (ее скорость τ_{Red})



индексы "o" и "s" относятся к раствору и поверхности электрода соответственно

называют обратимым, если

$$\tau_{\text{Ox}} \approx \tau_{\text{Red}} \ll \tau_t$$

и необратимым, если

$$\tau_t \ll \tau_{\text{Ox}} (\tau_{\text{Red}})$$

Поляризационная кривая для необратимой электрохимической системы приведена на рис.9. От кривой, изображенной на рис.8, ее отличают три важных момента. Во-первых, ток обмена ничтожно мал, во-вторых, невозможно зафиксировать значение E_p и, наконец, из-за того, что τ_t очень большая, необходимо затратить одутимую дополнительную энергию, чтобы катодный или

анодный процесс протекал с заметной скоростью.

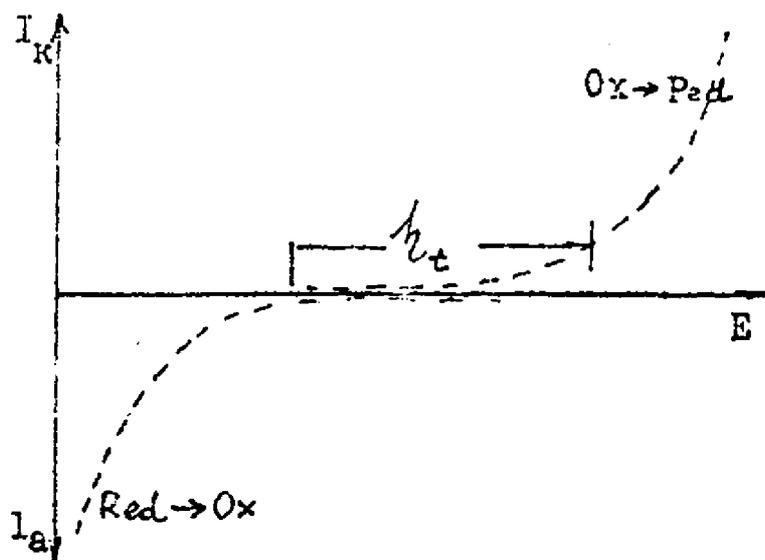


Рис. 13. Поляризационная кривая для необратимой окислительно-восстановительной системы.

Необратимые окислительно-восстановительные системы нельзя использовать в методах, основанных на измерении потенциала, поскольку в этом случае по экспериментально найденному потенциалу нельзя судить о составе раствора. В дальнейших разделах будет показано, что необратимые окислительно-восстановительные системы неудобны и во многих методах, основанных на измерении тока.

В двух следующих разделах рассматриваются электрохимические методы, в которых используют ячейку, работающую как потребитель внешней энергии, то есть в режиме электролитической ячейки. На этом, однако, сходство ячеек, используемых в кулонометрических и в вольтамперометрических методах, и заканчивается. В силу специфики методов ячейки имеет, пожалуй, больше различий, чем сходства.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого вещества.

Согласно законам Фарадея

1. количество электропревращенного в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества,

2. массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент — это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, то есть 1 Кл.

Так, электрохимический эквивалент $A_{g(I)}$ равен

$$\frac{107,88}{96\,500} = 1,118 \text{ мг/Кл,}$$

а электрохимический эквивалент $A_{u(II)}$

$$\frac{63,54}{96\,500 \cdot 2} = 0,3295 \text{ мг/Кл}$$

Математически объединенные законы Фарадея выражаются следующим образом

$$F = \frac{Q \cdot M}{m \cdot n}$$

здесь F — число Фарадея, 96 500 Кл; Q — количество электричества, равное $I \cdot t$, где I — сила тока, А, а t — время, с; m — масса электропревращенного вещества, г; n — число электронов; M — молярная масса.

Измерив Q , по этой формуле находят массу определяемого вещества.

Заметим, что эта формула позволяет провести и другие полезные расчеты. Так, если масса вещества известна, то по измеренному количеству электричества, можно найти M (если n известно), или M/n . Это позволяет использовать кулонометрию не только как метод анализа, но и как метод исследования, особенно полезный в сочетании с другими методами.

Электролиз можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). По технике выполнения различают кулонометрию прямую и косвенную (кулонометрическое титрование).

1. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку он основан на непосредственном электропревращении вещества на электроде. Измерения можно проводить, поддерживая в процессе электролиза постоянную силу тока, либо постоянный потенциал рабочего электрода. В первом случае необходим гальваностат, во втором потенциостат.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока применяется сравнительно редко. Определяемое вещество необходимо предварительно выделить на электроде в виде металла или оксида. Далее проводят электролиз при постоянной силе тока ($I_{эл}$), при этом происходит окисление металла на электроде или восстановление оксида. О конце электропревращения свидетельствует резкий скачок потенциала, как показано на рис. 14.

Далее поступают следующим образом. Можно измерить время с момента электролиза до скачка потенциала и из этих данных найти количество затраченного электричества. Если аппаратное оформление позволяет, можно записать кривую зависимости $E = f(t)$ и по ней более точно найти время достижения конца электролиза.

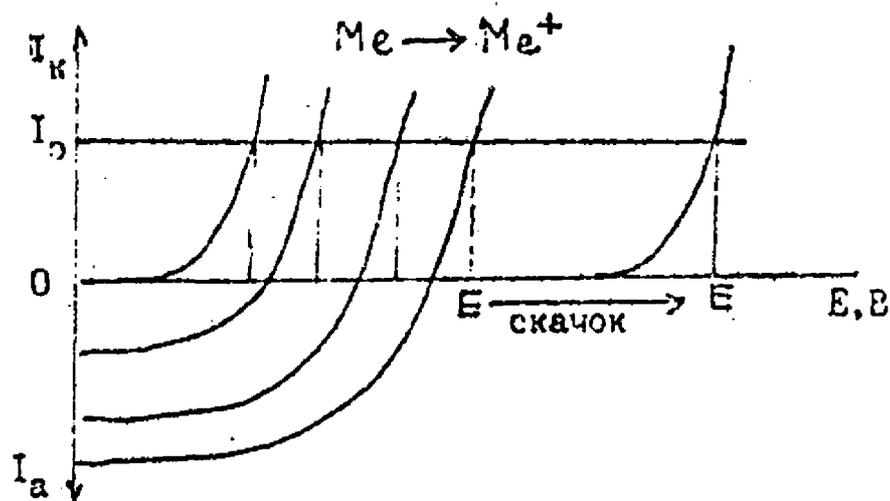


Рис.14. Прямое кулонометрическое определение ($I = \text{пост.}$) вещества, предварительно выделенного на электроде в виде металла.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является удобным методом для определения толщины металлических покрытий. Электродом в этом случае служит непосредственно анализируемый образец.

Прямая кулонометрия при постоянном потенциале — удобный метод определения электроактивных веществ. В этом случае в процессе электролиза меняется сила тока. По зависимости силы тока от времени и находят количество электричества, затраченного на окисление или восстановление определяемого вещества на электроде. Для получения правильных результатов необходимо предварительно выбрать потенциал рабочего электрода с таким расчетом, чтобы при выбранном $E = \text{пост.}$ на электроде не происходили конкурирующие реакции окисления или восстановления сопутствующих компонентов.

Прямая кулонометрия это, во-первых, безэталоный метод анализа, что выгодно отличает ее от многих других методов. Во-вторых, это чувствительный и прецизионный метод анализа. Если погрешность измерения времени порядка 5 с (современные электрохронометры позволяют измерять время с погрешностью

порядка 0,01 с), общая погрешность метода не превышает 0,5%. Если электролиз проводят при силе тока 1 мкА в течение 10^3 с, то в принципе это дает возможность определять до 10^{-9} г вещества. Метод сравнительно легко поддается автоматизации.

2. Кулонометрическое титрование

Методом кулонометрического титрования можно определять и электроактивные и влектропассивные вещества. Титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде.

Например, для реакции титрования Fe^{2+} титрант Ce^{4+} получают при окислении находящегося в растворе Ce^{3+} на *Pt*-аноде. Титрант, получаемый в результате электрохимической реакции, называют электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают - генераторным. Вещество, введенное в электролизер для получения кулонометрического титранта, называют вспомогательным веществом.

Известно много вспомогательных веществ для получения кулонометрических титрантов. Так, при окислении KI на платиновом аноде можно получать I_2 (аналогично получают и р другие галогены), при восстановлении TiO^{2+} можно получить Ti^{3+} и т.д. Кулонометрический титрант можно получать из растворителя. Так, при электролизе воды можно на катоде получать OH^- , а на аноде H^+ и использовать для кислотно-основного кулонометрического титрования. Внимания заслуживает получение кулонометрического титранта из материала электрода. Если в кулонометрическую ячейку ввести *Ag*-анод, то из него можно получать Ag^+ . Анод, сделанный из металлического ванадия (из других металлов пригодны хром, медь и уже упоминавшееся серебро), позволяет получать $U^+(Y)$, что значительно более выгодно, чем получать $U^+(Y)$, окисляя $U(IV)$. При получении титранта из материала электрода уменьшается вероятность погрешностей за счет загрязнений в реактивах и за счет конкурирующих реакций, поскольку в ячейку не вводят вспомога-

ный реагент. Кроме того за счет увеличения времени генерации титранта (сравните $U - 5e \rightarrow U(Y)$ и $U(IY) - e \rightarrow U(Y)$!) повышается точность определения.

Кулонометрический титрант можно получать непосредственно в ячейке для титрования (этот прием называют внутренней генерацией титранта) или в специальном устройстве (внешняя генерация) и затем вводить в ячейку для титрования. Внутреннюю генерацию используют чаще, к внешней прибегают в тех случаях, когда по каким-либо причинам внутренняя не пригодна.

Для определения конечной точки кулонометрического титрования пригодны практически все известные способы, применяемые в титриметрии. Можно использовать визуальные индикаторы (например, фенолфталеин в кислотно-основном титровании или крахмал при титровании иодом) и инструментальные методы (рН-метрия, спектрофотометрия; в последнем случае нужна ячейка с оптическими стенками).

В заключение отметим преимущества кулонометрического титрования перед другими титриметрическими методами.

Главное из них, пожалуй, в том, что не нужно не только стандартизировать и хранить, но и готовить титрант.

Один и тот же источник постоянного тока можно использовать для получения титрантов для любого вида титрования (кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное).

На генераторном электроде можно получать титранты, титрованные растворы которых довольно сложно (Fe^{2+}) или просто невозможно (Cl_2 , Mn^{3+} , Cu^+) получить обычными способами.

Силу тока легко регулировать, поэтому при кулонометрическом титровании гораздо легче "добавить" маленькую порцию титранта, чем сделать при использовании бюретки. Погрешность определения при этом заметно снижается.

С помощью предварительного электролиза можно устранить влияние мешающих примесей.

Наконец, можно достичь полной автоматизации титрования. Есть кулонометрические титраторы с дистанционным управлением.

Таблица 2
Примеры электрогенерированных кулонометрических
титрантов

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
для кислотно-основного титрования			
OH^-	H_2O	$2 \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$	титрование кислот
H^+	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2e$	титрование оснований
для осадительного титрования			
Ag^+	Ag-анод	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	титрование Cl^- , Br^- , I^- , органических S-соединений
для окислительно-восстановительного титрования			
Mn^{3+}	MnSO_4	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$	титрование Fe(II) , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Br_2	KBr	$2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e$	титрование I^- , As(III) , фенолов
CuCl_3^{2-}	CuCl_2	$\text{Cu}^{2+} + 3 \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	титрование IO_3^- , Cr(VI)
Cl_2	KCl	$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e$	титрование I^- , As(III)
I_2	KI	$2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e$	титрование As(III) , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

3. Условия, необходимые при выполнении прямых и косвенных кулонометрических определений.

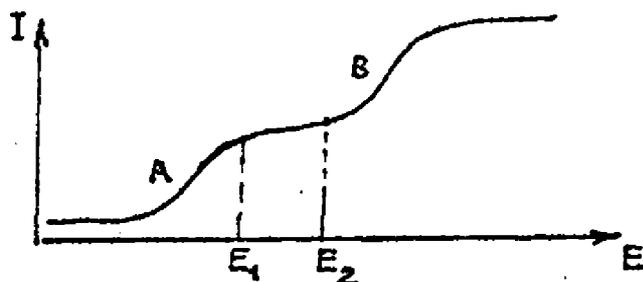
Необходимыми условиями и для прямой, и для косвенной кулонометрии являются следующие:

- во-первых, необходимо обеспечить 100 %-ный выход по току,
- во-вторых, нужно иметь способ обнаружения конца электрохимической (прямая кулонометрия) или химической (косвенная кулонометрия) реакции,
- в-третьих, нужен способ измерения количества электричества.

Выход по току определяется отношением количества вещества, выделившегося в процессе электролиза, к теоретическому, рассчитанному по закону Фарадея.

100 %-ный выход по току означает, что каждый фарадей электричества был израсходован на электропревращение одного моля эквивалентов определяемого вещества. Иначе говоря, это означает, что исключается протекание конкурирующих реакций.

В прямой кулонометрии 100 %-ный выход по току обеспечивается правильным выбором потенциала рабочего электрода. Для этого предварительно снимают поляризационные кривые в предполагаемых условиях проведения кулонометрического определения. Например, если в растворе присутствуют два электроактивных вещества А и В



то определение А в присутствии В можно проводить только при потенциалах, не превышающих значения в интервале $E_1 - E_2$, так как при более высоких потенциалах в электрохимической реакции будет участвовать не только А, но и В.

Для обеспечения 100 %-ного выхода по току в кулонометрическом титровании необходим избыток вспомогательного реагента, из которого получают кулонометрический титрант. В этом случае исключается возможность протекания конкурирующих реакций и эффективность тока генерации близка к 100 %. Понятно, что эта проблема не возникает в том случае, если кулонометрический титрант получают из материала электрода или растворителя.

4. Способы измерения количества электричества

В прямой кулонометрии при постоянном потенциале способ измерения количества электричества определяется способом фиксирования конца электрохимической реакции.

В этом случае в процессе электролиза ток, протекающий через ячейку, изменяется в соответствии с уравнением

$$I = I_0 e^{-kt},$$

где $k = \frac{2A}{V\delta}$ (знак минус означает, что ток в процессе электролиза уменьшается), D - коэффициент диффузии, A - площадь поверхности электрода, V - объем раствора, δ - толщина диффузионного слоя.

Электролиз ведется до снижения начальной силы тока I_0 до некоторого остаточного значения $I_{ост}$, определяемого чистотой применяемых реагентов. Величина $I_{ост}$ определяет погрешность результатов: так, если $I_{ост}$ составляет порядка $0,01 I_0$, погрешность определения порядка 1 %, а при $I_{ост}$ порядка $0,001 I_0$ она снижается до 0,1 %.

Для того чтобы быстрее достичь приемлемой величины $I_{ост}$ нужно увеличить значение коэффициента (k) в приведенном выше уравнении. Для этого нужно увеличить поверхность электрода A , уменьшить объем анализируемого раствора V (соотношение этих параметров определяется геометрией ячейки), перемешивать раствор (это способствует уменьшению толщины диффузионного слоя) и, если природа определяемого вещества позволяет, повысить температуру.

Графически изменение тока во времени в процессе электролиза выражается следующим образом

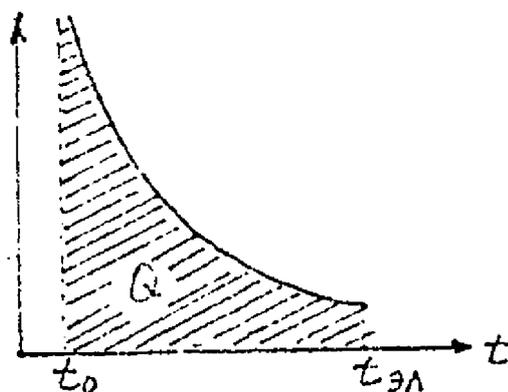


Рис.15. Изменение силы тока в процессе электролиза при постоянном потенциале.

Найдя площадь под кривой, можно определить количество электричества. Известно несколько способов интегрирования.

Графический способ основан на измерении площади под кривой планиметром или взвешиванием и сравнением с массой той же бумаги известной площади. Это очень просто, но очень ненадежно, так как трудно правильно измерить I_0 из-за быстрого изменения силы тока в начальный момент электролиза.

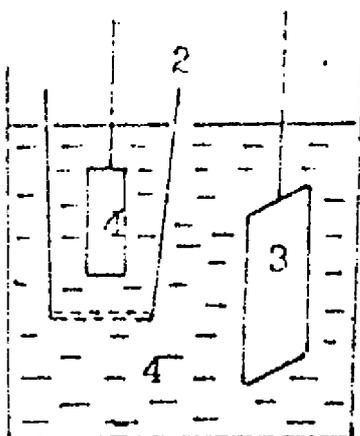
Современные кулонометры снабжаются электронными интеграторами тока. В цепь обратной связи операционного усилителя включают конденсатор, работающий без заметной утечки в течение некоторого времени. Заряд конденсатора, пропорциональный прошедшему за время электролиза току, измеряют по величине напряжения на конденсаторе. Цифровой счетчик показывает количество кулонов электричества, затраченного на электропреобразование определяемого вещества.

Можно использовать химические интеграторы тока или кулонометры. Кулонометр — это электролитическая ячейка, в которой со 100 %-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Включают кулонометр последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе эти ячейки протекает одинаковое количество электричества. Если по окончании электролиза каким-то способом

определить количество образовавшегося в кулонометре вещества, по закону Фарадея можно рассчитать количество электричества.

Кратко рассмотрим принцип работы наиболее известных кулонометров.

Серебряный кулонометр. Электрохимическая ячейка состоит из платинового катода (1) и серебряного анода (3), погруженных в раствор нитрата серебра (4). При прохождении тока протекает электрохимическая реакция восстановления ионов Ag^+ и образовавшееся металлическое серебро осаждается на катоде. Осадок



довольно хрупкий и частички его могут осыпаться с электрода. Во избежание потерь осадка катод помещают в стеклянный тигель (2) с дном из пористого стекла, поэтому раствор электролита свободно заполняет тигель.

Перед началом работы тщательно вымытые тигель и катод высушивают до постоянной массы при $150^{\circ}C$.

По окончании электролиза цепь размыкают, вынимают тигель с катодом, тщательно моют и вновь высушивают до постоянной массы и, найдя по разности массу выделившегося серебра, рассчитывают количество электричества (в соответствии с законом Фарадея при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 1,118 мг серебра).

Медный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платиновых катода и анода, погруженных в подкисленный серной кислотой раствор сульфата меди. При электролизе на катоде выделяется осадок металлической меди. Взвесив катод до и после проведения эксперимента по массе выделившейся меди рассчитывают количество электричества (при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 0,3295 мг меди).

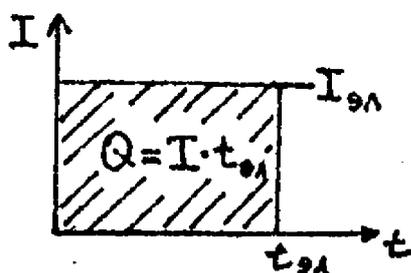
Эти два кулонометра относятся к так называемым гравиметрическим кулонометрам из-за способа определения количества выделившегося при электролизе вещества.

Существуют титрационные кулонометры. В этом случае для определения количества выделившегося при электролизе вещества используют титриметрию. Примером служит иодный кулонометр.

Иодный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платиновых анода и катода, разделенных пористой диафрагмой. Анодную камеру заполняют 10 %-ным раствором иодида калия, катодную – стандартным раствором иода в иодиде калия. При электролизе на аноде иодид окисляется до иода, а на катоде иод восстанавливается до иодида. Количество выделившегося иода по окончании электролиза определяют, титруя иод стандартным раствором тиосульфата. Если для определения количества иода использовать спектрофотометрию, то иодный кулонометр можно применить для определения довольно малых количеств электричества.

Для измерения малых количеств электричества используют газовые кулонометры. Можно воспользоваться реакцией электролитического разложения воды. В процессе электролиза на катоде протекает реакция $\text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$ на аноде $\text{H}_2\text{O} - 2e \rightleftharpoons 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$. Количество электричества рассчитывают по измеренному суммарному объему водорода и кислорода (при нормальных условиях 1 Кл электричества соответствует $0,1791 \text{ см}^3$ газа).

В кулонометрическом титровании количество электричества, затраченного на электропревращение вспомогательного реагента для получения кулонометрического титранта, рассчитывают по



значениям заданной постоянной силы тока I и времени, прошедшему с начала титрования до момента достижения конечной точки. Сделать это можно с помощью секундомора, но, конечно, более точные результаты получают при работе с электрохро-

нометром, включенным в измерительную цепь кулонометрической ячейки.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вольтамперометрические методы по широте возможностей является; 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.

Вольтамперометрические 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 вольтамперометрии, 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 капающий ртутный электрод (РКЭ) или стационарный (или вращающийся) платиновый, графитовый или ртутный микроэлектрод. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы делят на полярографию (индикаторным электродом в ячейке служит РКЭ) и вольтамперометрию (индикаторным электродом может быть любой из выше перечисленных, кроме РКЭ). Таким образом, название вольтамперометрия является более общим и современным. Термин полярография сохранен в честь выдающегося чешского электрохимика Ярослава Гейровского, основателя полярографии, лауреата Нобелевской премии.

Итак,

Вольтамперометрические методы:

Полярография

- классическая (постоянно-токовая), 1922 г
- осциллографическая, 1945 г
- импульсная, 1960 г
- переменноточковая, 1965 г

Вольтамперометрия

- прямая
- косвенная (амперометрическое титрование)
- инверсионная

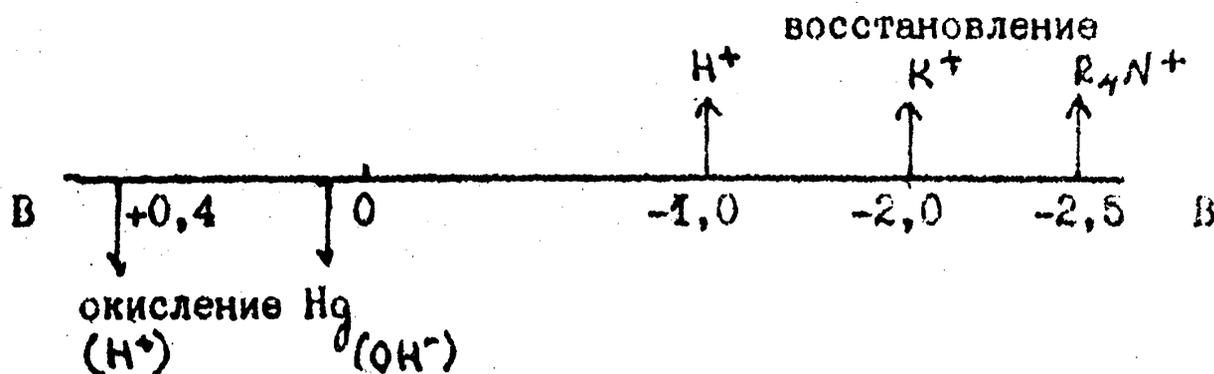
Прежде всего рассмотрим основы классической полярографии.

I. Ячейка для полярографических измерений

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

У металлической Hg есть два великолепных качества, позволяющие, несмотря на токсичность, использовать ее в качестве незаменимого материала для электрода.

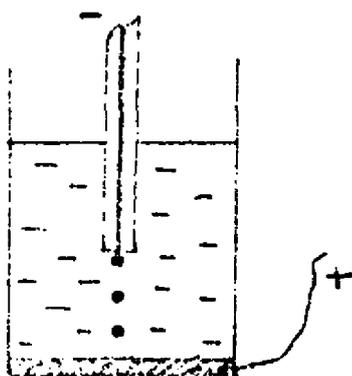
1. Ртуть пригодна в качестве материала для электрода, способного поляризоваться в широком интервале потенциалов, особенно в катодной области. На приведенной ниже схеме показаны интервалы потенциалов, ограничивающие применение ртутного электрода в кислой (H^+), нейтральной и щелочной (K^+ , OH^-) средах и в растворах солей четвертичного аммония R_4N^+ . Эти границы обусловлены протеканием электрохимических реакций с участием материала электрода (анодная область) или компонентов раствора (катодная область):



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

2. Ртуть - металл жидкий (т.пл. -38°C), поэтому ее 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. Размер капель хорошо воспроизводится, поэтому и результаты измерений хорошо воспроизводимы. Строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивает постоянное обновление поверхности электрода.

Рассмотрим конструкцию полярографической ячейки, и обратим внимание на ее особенности.



Сразу бросается в глаза резкое различие площадей поверхности индикаторного электрода и электрода сравнения:

$$A_{\text{из}} \ll A_{\text{э.ср.}}$$

Кроме того в ячейке присутствует довольно концентрированный раствор индифферентного электролита (0,1-1M KCl, например), обеспечивающего прохождение тока через раствор.

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



а уравнение $E_{\text{вн}} = E_{\text{из}} - E_{\text{э.ср.}} + IR$, соответственно, примет более простой вид

$$E_{\text{вн}} = I R_{\text{из}}$$

Это означает, что соотношение между $E_{\text{вн}}$ и I (вид поляризационной кривой) определяется только величиной поляризационного сопротивления РКЭ. При протекании постоянного тока $C_{\text{за}}$ слоя фактически является запорным устройством ($R_c = 1/2\pi f C$) и при невысокой чувствительности прибора протекающим через нее током можно пренебречь.

2. Классическая полярография

В классической полярографии на ячейку от источника постоянного напряжения подают линейную развертку 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 растворенный кислород. В водных растворах растворимость кислорода достаточно высока. Кислород является электроактивным веществом (на КРЭ восстанавливается в две последовательные стадии до H_2O_2 и H_2O 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 (N_2 , He , Ar) или добавляют Na_2SO_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 КСl, то полученная полярограмма будет иметь вид как на рис.16 (кривая 1).

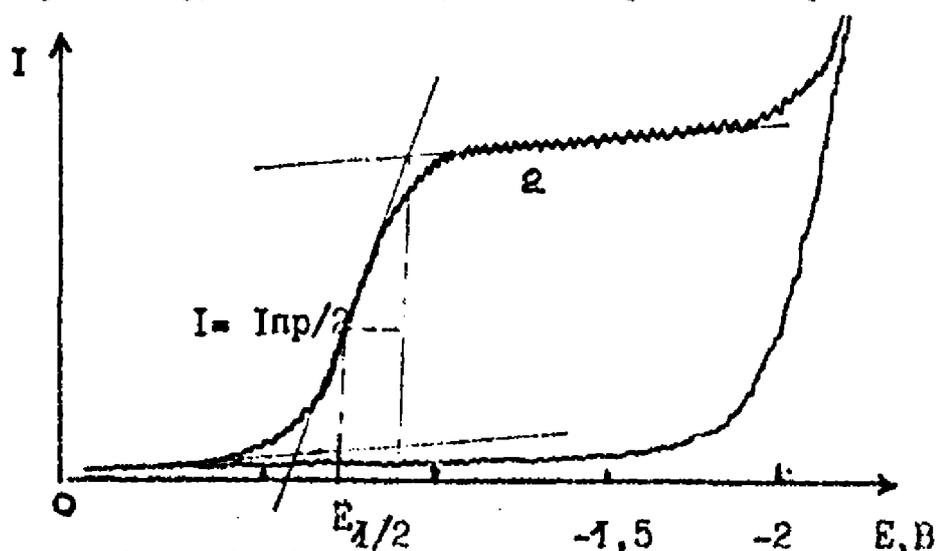


Рис.16. Классическая полярограмма.

Эта полярограмма несет в себе информации намного больше, чем может показаться на первый взгляд. Если вспомнить, что сила тока является мерой скорости электродно процесса, то видно, что на электроде "ничего не происходит" до потенциала порядка -2 В, когда начинается восстановление иона K^+ . Поэтому можно заключить, что O_2 из раствора удален хорошо, 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.

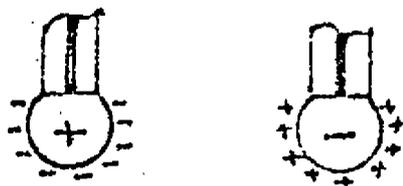
Если теперь в этот раствор ввести ионы Co^{2+} , скажем до конечной концентрации порядка $1 \cdot 10^{-4} M$, и в тех же условиях записать полярограмму, то полярограмма будет иметь иной вид (кривая 2 на рис. 16). Поскольку различия между этими полярограммами могут быть обусловлены только наличием ионов Co^{2+} , то повышение тока при потенциалах выше $-0,6$ В можно приписать электрохимической реакции с участием ионов Co^{2+} .

Любую полярограмму характеризуют три параметра: величина тока ($I, \mu A$) или пропорциональная ей высота волны ($H, \mu m$), 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 (с природой вещества связаны и $E_{1/2}$ - 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, характеризующий протеканием очень малого тока при значительном изменении потенциала, средний, характеризующий резким подъемом тока и конечный, когда ток достигает практически постоянной величины.

Ток, соответствующий начальному участку полярограммы, называют остаточным. Он обусловлен двумя причинами. Поверхность ИЭ заряжена (до потенциала порядка $-0,6$ В ртуть заряжена положительно), поэтому вокруг каждой капли ртути форми-

руются слои противоположно заряженных ионов -



образуется молекулярный конденсатор. Емкость его достаточно велика, так как расстояние между обкладками (поверхность электрода и плоскость, проходящая через центры ближайших ионов) мало. 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 емкостный ток, I_c) описывается уравнением

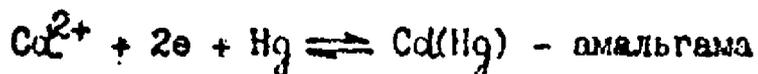
$$I_c = c_f(E) (dA/dt) (E_M - E),$$

где $c_f(E)$ - емкость двойного слоя на единице площади поверхности, A - площадь поверхности, E_M - потенциал, при котором $q = 0$.

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

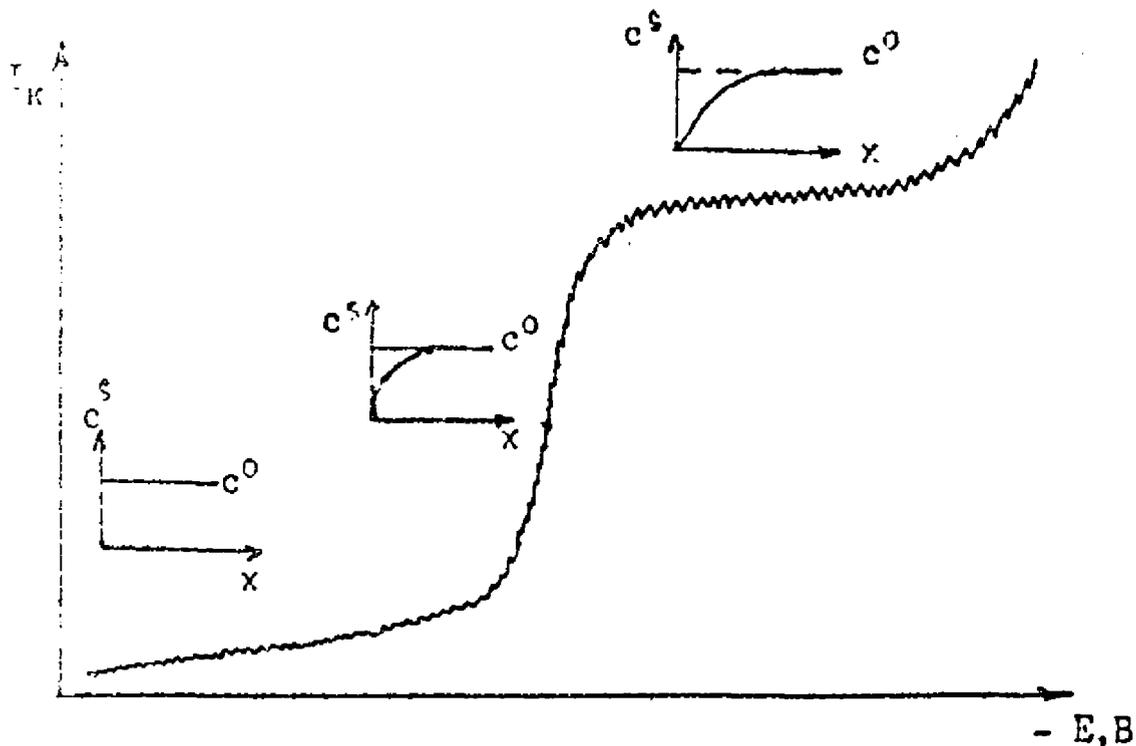
$$I_{\text{ост}} = I_c + I_F (\text{примеси})$$

Потенциал, при котором наблюдается подъем 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 растет по мере убавли

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 создается обедненный ионами электроактивного вещества (в данном случае Co^{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 растет не беспрестанно, 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, $I_{пр}$

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

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

Понятно, что зависимость тока от концентрации деполаризатора будет выглядеть проще, если причины, определяющие величину $I_{пр}$, будут 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 деполаризатора

$$t = \frac{c\lambda_+}{c\lambda_+ + c\lambda_-}, \quad t - \text{число переноса, } c - \text{концентрация иона, } \lambda - \text{его подвижность.}$$

В присутствии 100-кратного, например, избытка фона доля тока, переносимая ионами деполаризатора

$$t' = \frac{c\lambda_+}{c\lambda_+ + c\lambda_- + 100c\lambda'_+ + 100c\lambda'_-}$$

становится ничтожно малой и поэтому миграционный ток сводится практически к нулю.

В этих условиях предельный ток восстановления деполаризатора 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

$$j_{\text{диф}} = k'(c^0 - c^s),$$

поэтому

$$I_{\text{д}} = k'' j_{\text{диф}} = k' k'' (c^0 - c^s) = k (c^0 - c^s).$$

Поскольку при потенциалах предельного тока $c^s = 0$,

$$I_{\text{д}} = k c^0 - \text{предельный диффузионный ток пропорционален концентрации депполяризатора в массе раствора. Эта зависимость и положена в основу количественного полярографического анализа.}$$

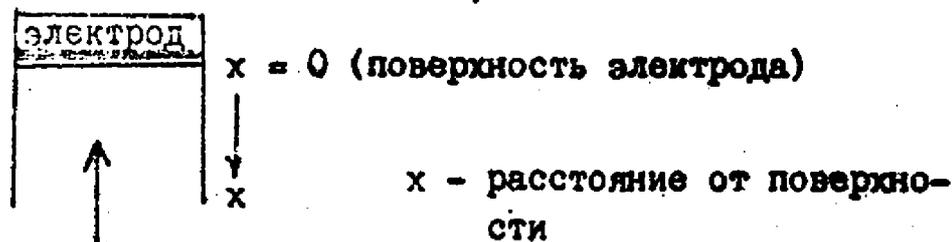
Что входит в величину коэффициента пропорциональности?
Из закона Фарадея следует, что ток, обусловленный электрохимической реакцией на РКЭ

$$I_{\text{F}} = nF \frac{dN}{dt},$$

где dN/dt - число молей депполяризатора, подходящее к электроду в единицу времени и вступающее в реакцию.

Если депполяризатор подходит к электроду только в результате диффузии, то величину dN/dt можно найти, используя закон линейной диффузии - I закон Фика. Диффузия - это самопроизвольный процесс выравнивания концентраций вещества в разных точках раствора. Если где-то возникает градиент концентраций, происходит движение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Скорость этого движения (диффузии) пропорциональна градиенту концентрации и зависит от характера диффундирующих частиц. Если диффузия происходит в одном направлении, ее называют линейной.

Рассмотрим цилиндр с сечением φ .



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

$$dN = \mathcal{D} q \frac{dc}{dx} dt \quad - \text{I закон Фика}$$

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

Диффузионный ток определяется градиентом концентрации у поверхности электрода, $(\partial c / \partial x)_{x=0}$

$$I_d = nF \frac{dN}{dt} = nF q \mathcal{D} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

При граничных условиях

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

решение этой задачи выглядит следующим образом

$$c_{x,t} = (c^0 - c^s) \frac{x}{2\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \int_0^{x/\sqrt{4\mathcal{D}t}} \exp(-y^2) dy,$$

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

Введя 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 $q = 0,65 m^{2/3} t^{2/3}$ Илькович привел уравнение зависимости предельного диффузионного тока от концентрации деполаризатора для РКЭ

$$I_{\text{д}} = 607 n \mathcal{D}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \text{ с,}$$

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

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

1. $I_{\text{д}} = k N^{1/2}$ (это легко вывести, если помнить, что скорость вытекания ртути прямо пропорциональна высоте столба ртути, а время жизни капли - обратнопропорционально).

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 град.С (проявляется влияние температуры через \mathcal{D}).

Обратимые и необратимые электродные процессы. Принято, что если скорость переноса электрона выше скорости диффузии деполаризатора, электродный процесс протекает обратимо. Для классической полярографии (скорость развертки потенциала 2-5 мВ/с и время жизни капли порядка 3 с) обратимым считается электродный процесс, если константа скорости реакции переноса электро-

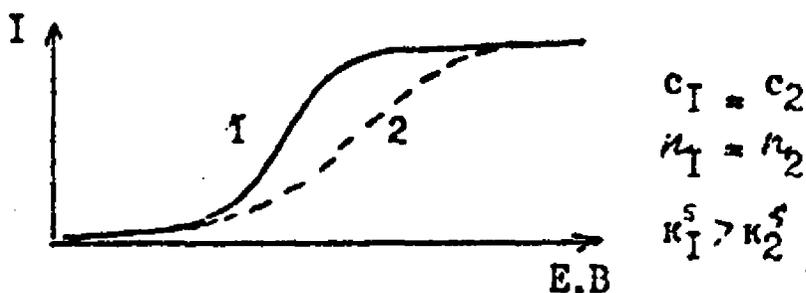
на выше $2 \cdot 10^{-2}$ см.с⁻¹. При значении $2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$ см.с⁻¹ процесс считают квазиобратимым, а при значении $5 \cdot 10^{-5}$ см.с⁻¹ необратимым.

Ниже приведено несколько экспериментальных величин k^s для разных окислительно-восстановительных систем в зависимости от фонового электролита:

система	фон	k^s , см.с ⁻¹
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	1 М КСI	2,9
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	1 М КСI	0,15
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	1 М КСI	0,2
$\text{V}i^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{V}i$	1 М НСI	2,0
$\text{V}i^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{V}i$	1 М НСIО ₄	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	1 М КСI	$1 \cdot 10^{-5}$

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 Co^{2+} .

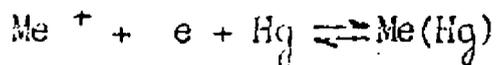
Как отражается степень обратимости электродного процесса на форме полярограммы? Ниже приведены полярограммы для обратимого (1) и необратимого (2) восстановления двух деполляризаторов



Их концентрации равны, в электродном процессе принимает участие одинаковое число электронов, различаются только k_1^s и k_2^s . Хотя начальный и конечный 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 деполляризатора 2 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 вывести уравнение, связывающее величины потенциала РКЭ и тока в любой точке волны - уравнение полярографической волны.

Если электродный процесс обратим, то соотношение $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}$ на поверхности электрода будет определяться величиной E в соответствии с уравнением Нернста

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

здесь c^{a} - концентрация амальгамы, $c_{\text{Me}^{n+}}$ - концентрация Me^{n+} на поверхности электрода.

С увеличением потенциала $c^{\text{s}} \rightarrow 0$, $c^{\text{a}} \rightarrow \infty$. Выразим c^{a} и c^{s} через величины тока I :

поскольку

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

$I_{\text{пр}} \propto c^{\circ}$ при потенциалах площадки предельного тока, то

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

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

$$c^{\text{a}} = I_{\text{c}}/k_{\text{Me}}$$

Если теперь величины c^{s} и c^{a} подставить в уравнение Нернста,

$$E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Me}} k_{\text{Me}^{n+}}}{\gamma_{\text{Me}^{n+}} k_{\text{Me}}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_{\text{c}}}{I_{\text{пр}} - I_{\text{c}}}$$

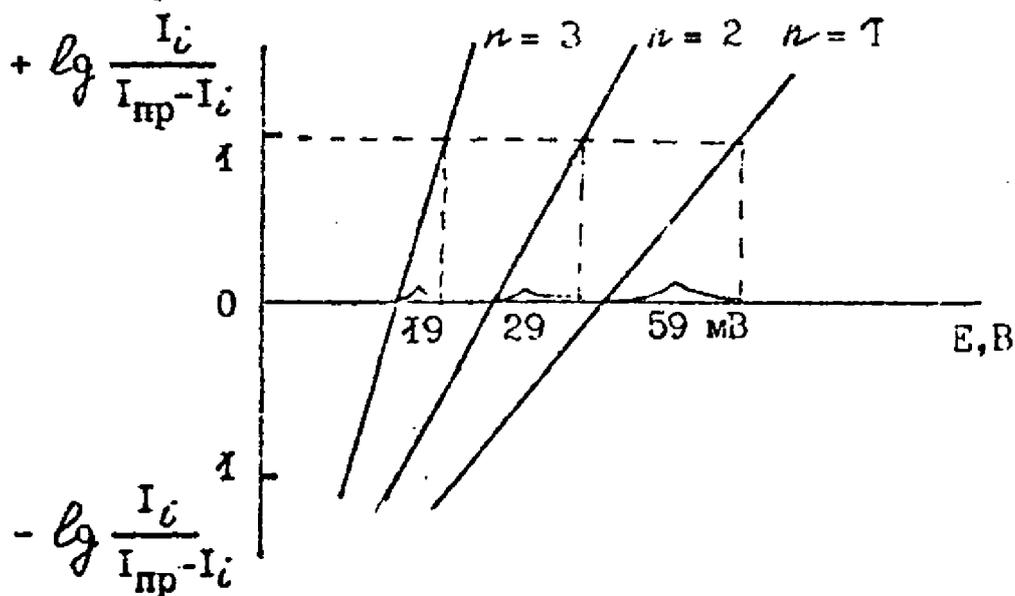
то, учитывая, что при $I_{\text{c}} = I_{\text{пр}}/2$ последний член обращается

в нуль, получаем уравнение полярографической волны

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

Теперь ясно видно, что величины $E_{1/2}$ и $E_{Ox/Red}^0$ действительно связаны, более того видно, что они практически равны, если восстановление Me^{n+} идет 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 что графически можно более правильно оценить величину $E_{1/2}$, чем непосредственно по полярограмме. Кроме того, если заведомо известно, что электродный процесс обратим, можно по величине $ctg \alpha = 59/n$ мВ найти число электронов или, наоборот, если известно число электронов, то сравнив найденную величину $59/n$ мВ с теоретической, оценить обратимость электродного процесса.

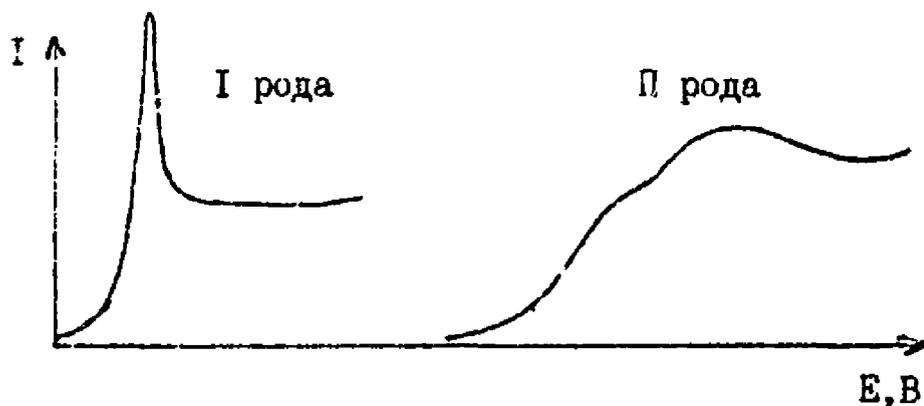
Из этого же уравнения вытекает возможность использования

полярографии для изучения комплексообразования. Так как $E_{1/2}$ связан с величиной E_{Ox}^0/R_{eoc} 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

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{0,059}{n} p \lg [L] - \frac{0,059}{n} \lg \beta_p$$

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

Полярографические максимумы. Нормальный вид зависимости $I-E$ может быть искажен за счет появления острых пиков в начале площадки предельного тока или пологих горбов при потенциалах предельного тока: это так называемые полярографические максимумы

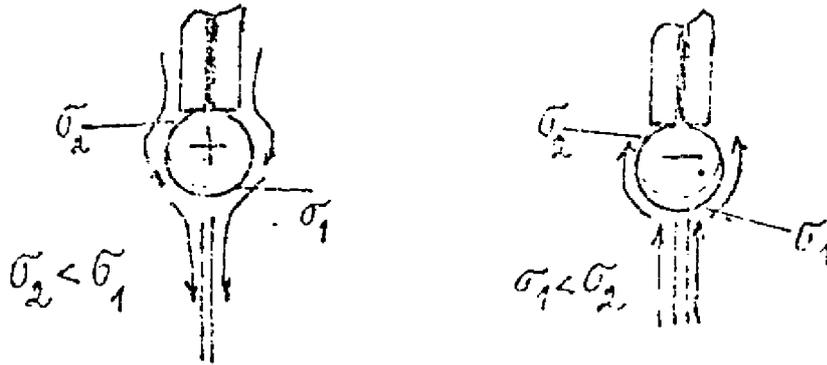


С чем связано их появление? Это явление по природе чисто гидродинамическое. Увеличение тока выше предельного может быть обусловлено перемешиванием раствора вблизи поверхности электрода из-за тангенциальных движений поверхности ртутной капли.

Есть две причины, вызывающие тангенциальные движения капли ртути и соответственно появление максимумов I и II рода.

Первая причина заключается в том, что из-за того, что часть капли экранирована капилляром, по ней неравномерно распределяется заряд, а, следовательно, и поверхностное натяжение. В зависимости от заряда капли (+ или -) участки с большим поверхностным натяжением могут быть либо у верха, либо у ни-

за капли:



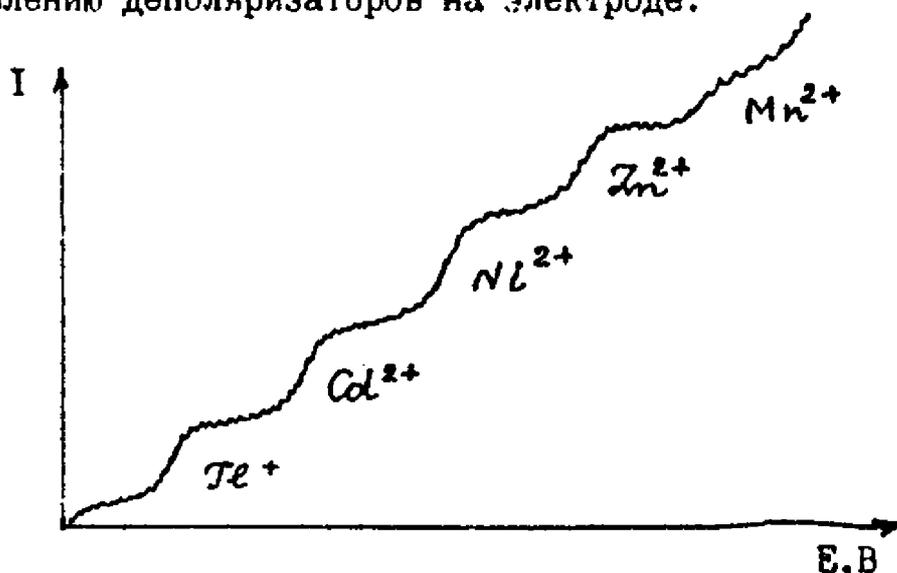
Участки с более высоким поверхностным натяжением стремятся сократиться, с более низким — растянуться (движение раствора вблизи поверхности ртутной капли при потенциалах образования полярографических максимумов наблюдали с помощью мельчайших частиц угольного порошка и нашли, что направление перемещения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

Максимумы искажают полярограмму и затрудняют ее расшифровку, поэтому найдены условия их устранения. Если прибавить в раствор поверхностно-активное вещество, адсорбирующееся в данном интервале потенциалов, то максимум I 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 пленка адсорбированного ПАВ может заметно влиять на протекание электродного процесса: волна может сместиться к более отрицательным потенциалам, а ее высота уменьшиться.

Причиной возникновения максимумов II рода является очень быстрое вытекание ртути из капилляра. В результате образуются вихревые потоки ртути внутри капли, как бы пробивающие ее до дна и заставляющие перемещаться ее 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 деполаризаторов равны, отдельные волны можно наблюдать при $\Delta E_{1/2}$ 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 деполаризаторов и фона), соответствующих последовательному восстановлению деполаризаторов 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 фарадаевским током, определяемым концентрацией деполаризатора. 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 полярографическую ячейку ток является суммой фарадаевского и емкостного токов:

$$I_{\text{зл}} = I_{\text{F}} + I_{\text{C}}$$

и при этом емкостный ток - помеха. С уменьшением концентрации деполяризатора соотношение $I_{\text{F}}/I_{\text{C}}$ ухудшается и становится трудно выделить аналитический сигнал (I_{F}) на фоне помехи. Как улучшить соотношение аналитический сигнал/помеха?

Известны три способа улучшения соотношения $I_{\text{F}}/I_{\text{C}}$, реализуемые в различных разновидностях современной полярографии.

Этого можно достичь за счет

1. увеличения I_{F}

осциллографическая полярография
инверсионная вольтамперометрия

2. уменьшения I_{C}

импульсная полярография
квадратно-волновая переменноточковая полярография

3. разделения I_{F} и I_{C}

синусоидальная переменноточковая полярография

Прежде чем рассматривать как и за счет чего решается поставленная задача в каждом из названных методов, вспомним, что при регистрации полярограммы 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 раз-

вертки может быть 1-2 В/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 деполаризаторов, чем с помощью классической полярографии.

4. 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

$$E = E_{\text{нач}} - \nu t$$

от некоторого начального $E_{\text{нач}}$. Отличие от классической полярографии состоит в том, что скорость развертки 0,1 -1 В/с, что значительно выше. Развертку потенциала начинают в определенный момент жизни капли. Для ртутного каплющего электрода величина поверхности через легко измеряемые скорость вытекания ртути из капилляра и время жизни капли выражается следующим образом

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

Продифференцируем это выражение по

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

Видим, что скорость роста A замедляется со временем. Поэтому 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.

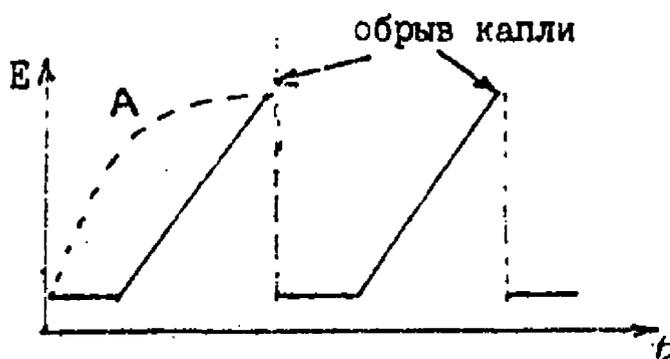


Рис. 17 . Пилообразная развертка поляризующего напряжения в осциллографической полярографии.

Быстрая развертка потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли. Осциллополярограмма имеет вид кривой с максимумом

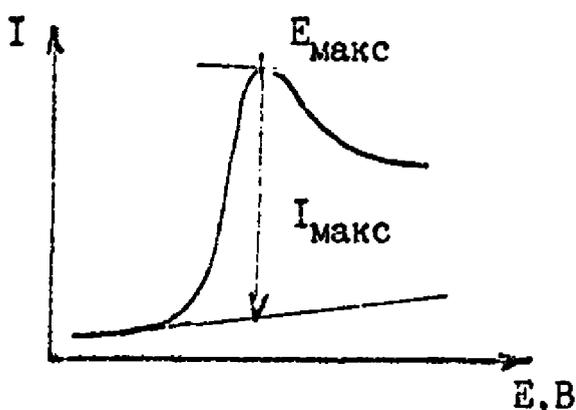


Рис. 18 . Осциллополярограмма и ее характеристики.

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

$$I_{\text{макс}} = k n^{2/3} A D^{1/2} \sqrt{1/2} c$$

видно, что величина тока при постоянной концентрации зависит

скорости развертки. К сожалению этим нельзя воспользоваться для существенного снижения величины c_{min} , так как от скорости развертки зависит не только I_P , но зависит 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_{min} . 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_{max} выше предельного диффузионного тока при регистрации многокапельной полярограммы. Кроме того, при регистрации полярограммы на одной капле в момент когда $dA/dt \approx 0$, величина I_C заметно ниже, чем при регистрации полярограммы на капающем 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 $\Delta E = 50$ 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.

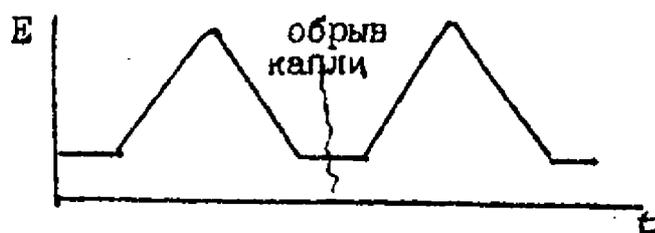


Рис. 19. Треугольная развертка потенциала в осциллографической полярографии.

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

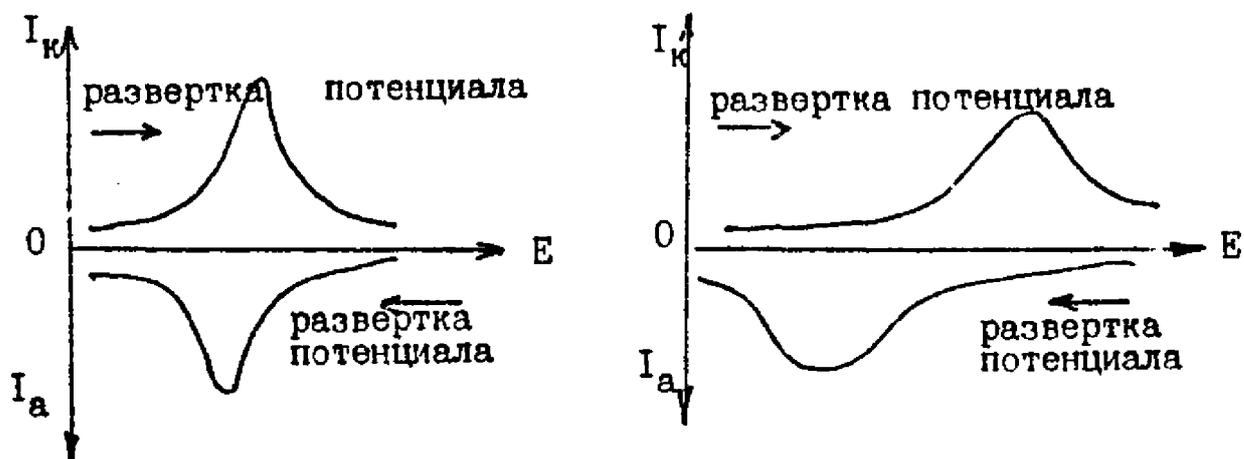


Рис. 20 . Циклическая осциллополярограмма для обратимого (а) и необратимого (б) электродного процесса.

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) и не зависит от скорости развертки потенциала.

Кроме того, разность потенциалов пиков $\Delta E (к,а) = 0,058 \text{ В/к}$.

Выполнение этих двух критериев и позволяет отнести электродный процесс к обратимым.

2. Импульсная полярография.

В методе импульсной полярографии для улучшения соотношения I_F/I_C постоянное поляризующее напряжение E_{\pm} налагают отдельными кратковременными импульсами и протекающий через ячейку постоянный ток I_{\pm} 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.

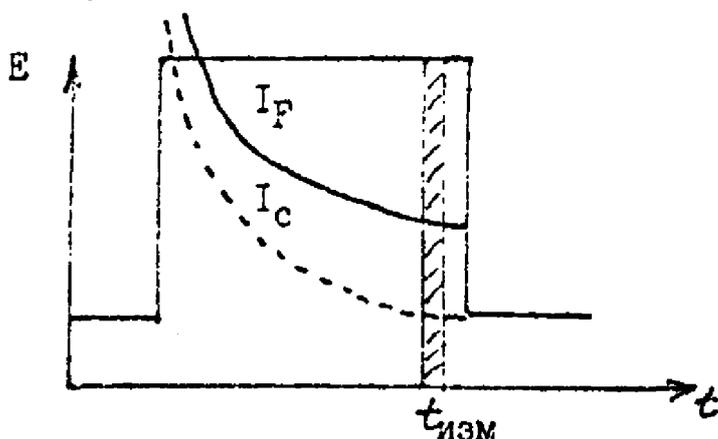


Рис.2I . Изменение во времени I_F и I_C за время наложения импульса.

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 измерении тока в конце импульса удается в значительной мере снизить величину емкостного тока и зарегистрировать практически только фарадеевский ток. Этот прием называют временной селекцией токов и 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 (DPP). В скобках даны аббревиатуры английских

терминов.

Нормальная импульсная полярография. На электрод подают линейно увеличивающиеся импульсы E_{\pm} , налагаемые на некоторую начальную величину потенциала $E_{\text{нач}}$; каждый импульс (~ 60 мс) налагают на новую каплю ртути; после каждого импульса потенциал возвращается к величине $E_{\text{нач}}$.

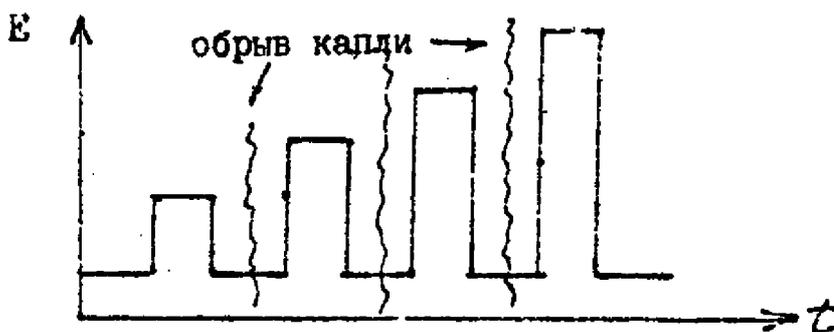


Рис. 22 Развертка потенциала в нормальной импульсной полярографии.

Измерение тока, как уже 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_p/I_c величина $c_{\text{пл}}$ 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 (~ 50 мВ) кратковременные (~ 60 мс) импульсы постоянного напряжения. Проводят два измерения тока: ток измеряют до подачи импульса
измеряют в конце импульса и записывают величину ΔI как функцию линейно увеличивающегося напряжения. Это и есть дифференциальная импульсная полярограмма.

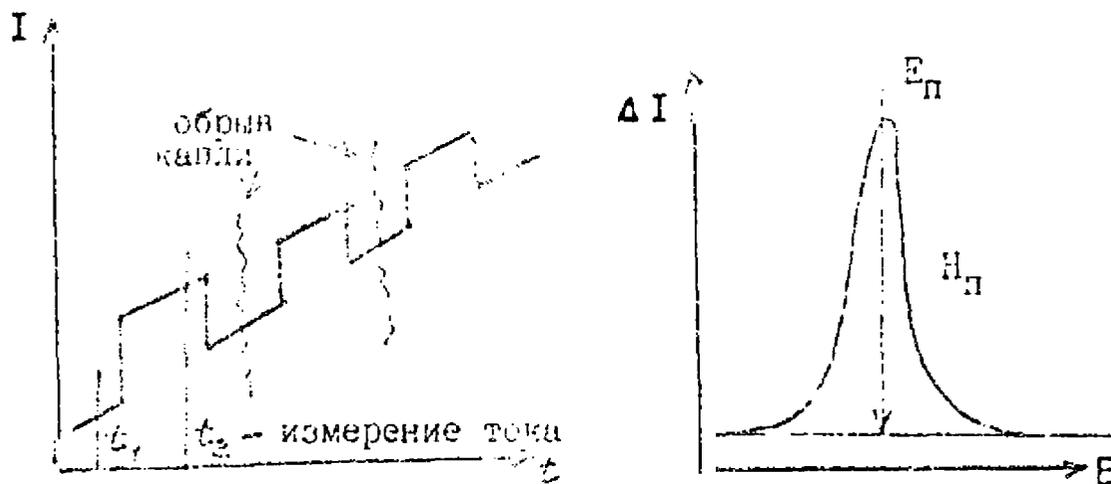
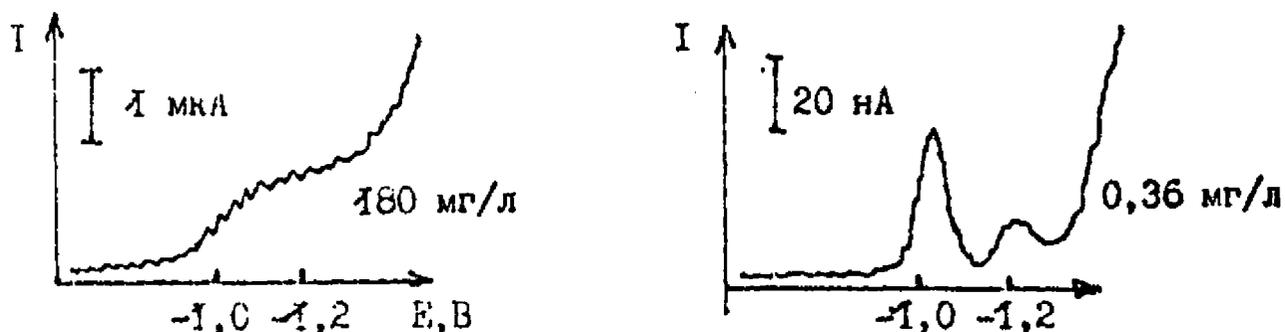


Рис. 23 . Развертка потенциала в дифференциальной импульсной полярографии (а) и дифференциальная импульсная полярограмма (б).

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 s_n . В случае обратимых электродных процессов величина $s_{min} \sim 5 \cdot 10^{-8} M$, 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 импульсные полярограммы антибиотика тетрациклина (взято из "Основы аналитической химии" Д. Скуга и Д. Уэста). Обратите внимание на концентрации тетрациклина и на получаемые аналитические сигналы в этих двух методах!



3. Синусоидальная переменноточковая полярография

Улучшение соотношения I_p/I_c в этом методе достигается за счет разделения I_p 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):

$$E = E_{\text{ст}} + \Delta E \sin \omega t$$

При потенциалах, когда у поверхности электрода одновременно присутствуют и Ox и Red формы деполаризатора, через ячейку протекает и постоянный ток, и переменный 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

$$I = I(E_{\text{ст}}) \sin(\omega t + \varphi)$$

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. И так, фарадеевский импеданс,

$$Z_F = \sqrt{R_s^2 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2}}$$

Еще в 1896 г Варбург математически показал, что сдвиг фаз между E_{\sim} и I_{\sim} составляет 45° (экспериментально установлено, что это справедливо для обратимых электродных процессов), поэтому

$$|R_s| = \left| \frac{I}{\omega C_s} \right|$$

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.24.

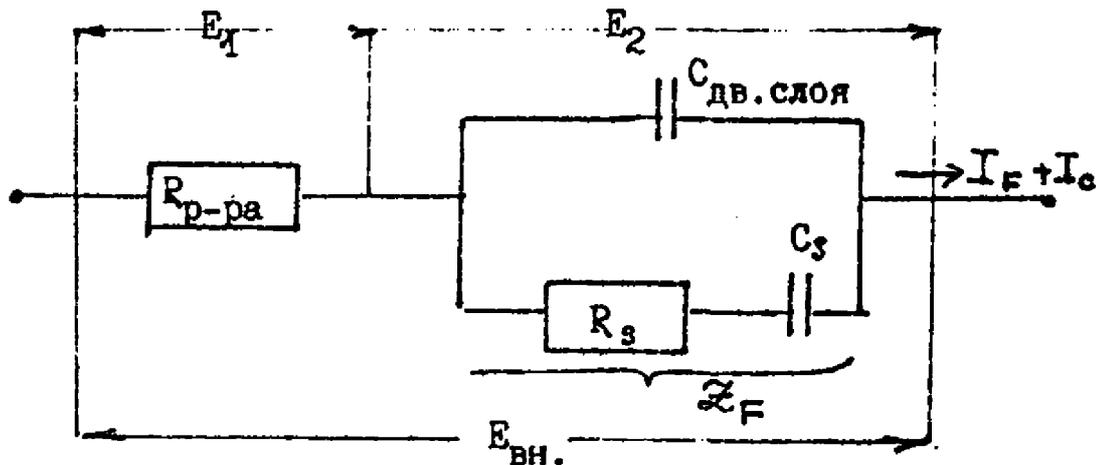


Рис.24. Электрический эквивалент полярографической ячейки в условиях протекания переменного тока.

Чтобы понять принцип фазовой селекции фарадеевского и емкостного токов, вспомним векторные диаграммы (рис.25).

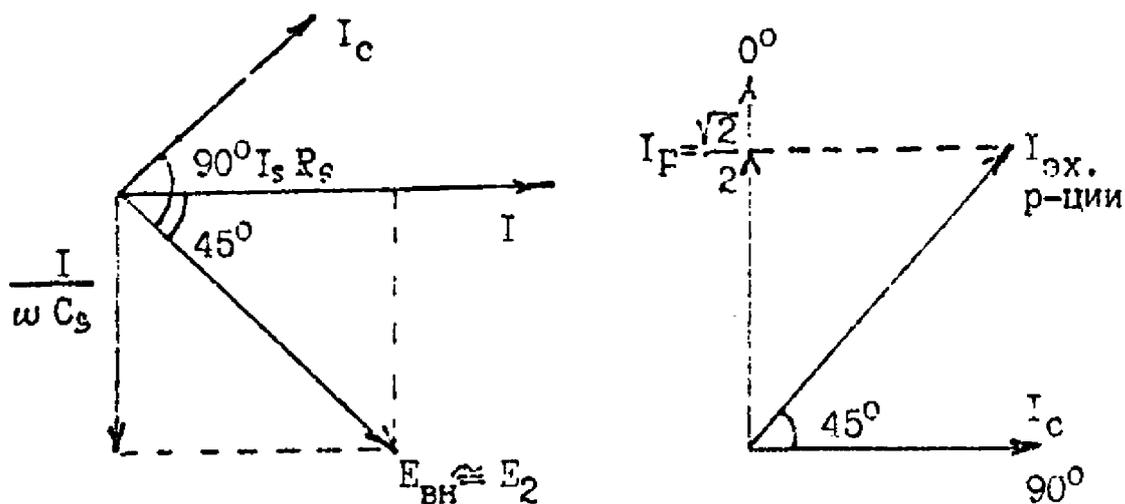


Рис.25. Векторная диаграмма.

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

Переменноточковая полярограмма представляет собой зависимость амплитуды переменного тока от налагаемого постоянного напряжения (вспомним, что амплитуда переменного тока изменится при изменении постоянного напряжения). На рис.26 приведены переменноточковые полярограммы для ионов таллия(I), кадмия(II) и индия(III) на фоне 1 М НСI. Характеристиками переменноточковой полярограммы являются: $E_{п}$ (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.

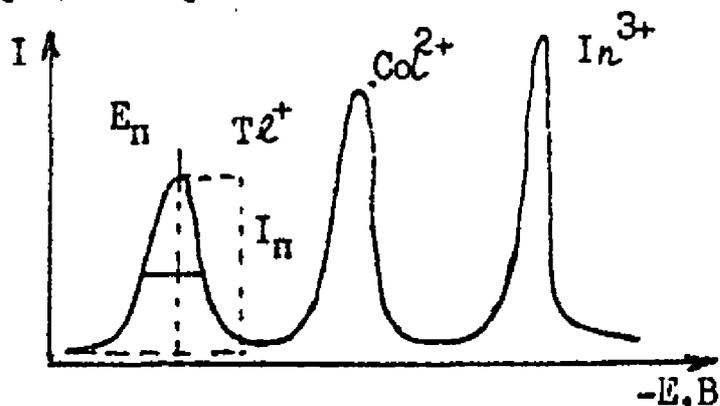


Рис.26. Переменноточковые полярограммы Tl^+ , Cd^{2+} и In^{3+} на фоне 1 М НСI.

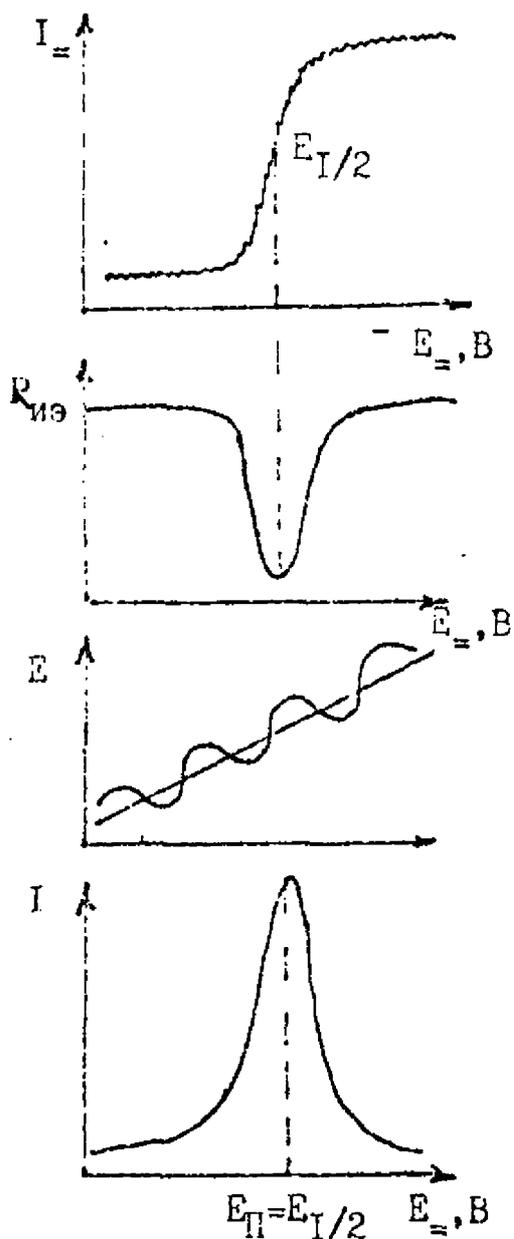


Рис.26. Соотношение между классической и переменноточковой полярограммами.

Чтобы легче было понять почему переменноточковая полярограмма имеет вид первой производной от классической полярограммы, на рис.27 дано соотношение между классической и переменноточковой полярограммами. Максимум I_{\sim} наблюдается при минимуме Z_F (вornee его части - R_S), который достигается одновременно с минимумом $R_{из}$, то есть при $E_I/2$ (точка максимального наклона классической полярограммы).

Теперь нетрудно понять, почему критическим моментом в переменноточковой полярографии является обратимость электродного процесса. Симметричные, высокие пики на переменноточковых полярограммах (см. рис. 26) наблюдаются только в случае обратимого восстановления деполаризатора.

Для обратимых электродных процессов величина c_{min} достигает порядка $5 \cdot 10^{-17} M$ (для необратимых, по крайней мере, на порядок выше).

Разрешающая способность метода синусоидальной переменноточковой полярографии, характеризуемая величиной $\Delta E_{П}$, такая же, как и дифференциальной импульсной полярографии, то есть порядка 50 мВ.

4. Квадратно-волновая переменноточковая полярография

Суть метода квадратно-волновой переменноточковой полярографии показана на рис.27. 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 .

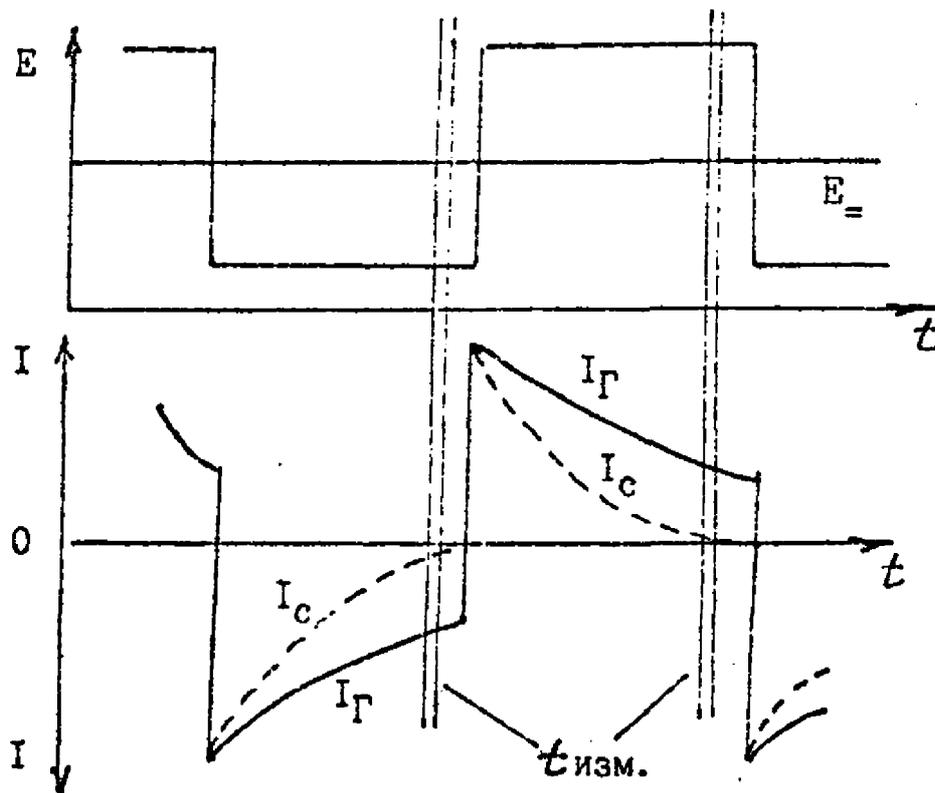


Рис.27. Развертка поляризующего напряжения (а) и измерение тока (б) в методе квадратно-волновой переменноточковой полярографии.

Использование приема временной селекции I_F и I_C позволяет улучшить характеристики метода по сравнению с синусоидальной переменноточковой полярографией: метод пригоден для определения до $1-5 \cdot 10^{-4}$ М деполаризатора. Разрешающая способность метода $\Delta E_H \sim 50$ мВ.

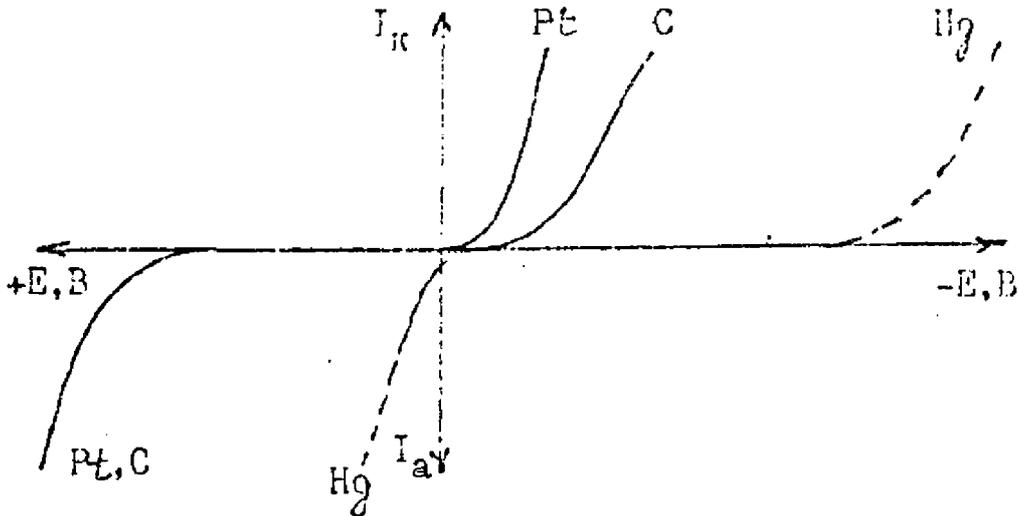
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

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

Различают прямую вольтамперометрию, косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование) и инверсионную вольтамперометрию.

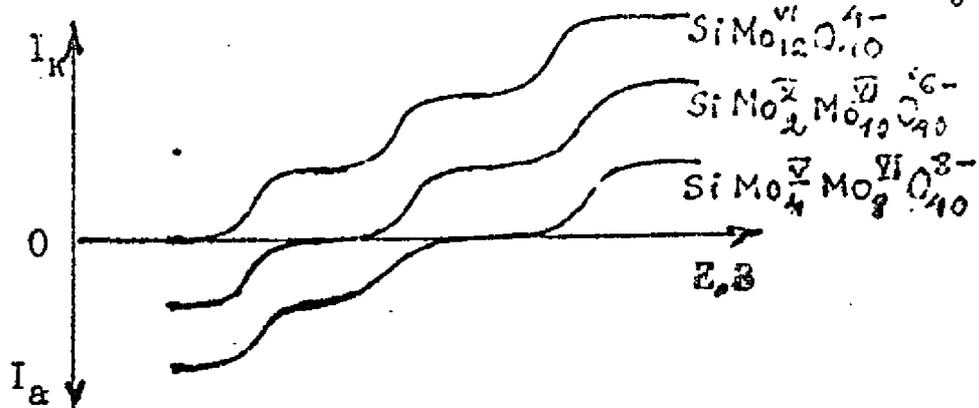
Следует отметить, по крайней мере, две особенности, отличающие платиновый и графитовый электроды от капающего ртутного. Первая заключается в том, что поверхность этих электродов не возобновляется во время регистрации вольтамперограммы. Это приводит к тому, что на стационарных электродах получают волны со спадом тока (см. осциллополярограммы!). Если же электрод вращать (либо вращать стаканчик с раствором), то при скорости вращения около 300 об/мин получают нормального вида вольтамперограммы. 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 вольтамперограмм 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.

4. Прямая вольтамперометрия. Метод пригоден для изучения и определения веществ, восстанавливаемых или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электрода. На этих электродах очень легко (даже при потенциалах $+0,6$ $+0,4В$) восстанавливаются молибденовые гетерополисомоединения Si, P, Fe .

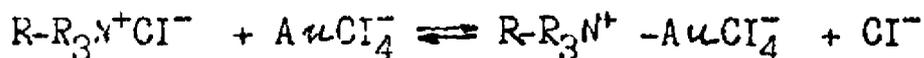


И катодные волны желтой формы $SiMo_{12}O_{40}$, и анодные волны синих восстановленных форм этого соединения являются двухэлектронными и обратимыми. Вольтамперометрия позволяет решать важные задачи в химии гетерополиисоединений. Так, вольтамперометрически можно определять до 2 нг/л Si и P , что очень 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) гетерополиисоединения химическими или фотохимическими методами. Можно изучать изомерные превращения гетерополиисоединений, так как $E_{1/2}^{\alpha}$ - и β - 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 pH 4). Поэтому прямую вольтамперометрию можно использовать для определения этих веществ. Чуть позже увидим, что эти реагенты находят интересное применение и в косвенной вольтамперометрии.

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 шавелевой 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 вольтамперометрии (амперометрическое титрование) легко понять из приведенного ниже рисунка.

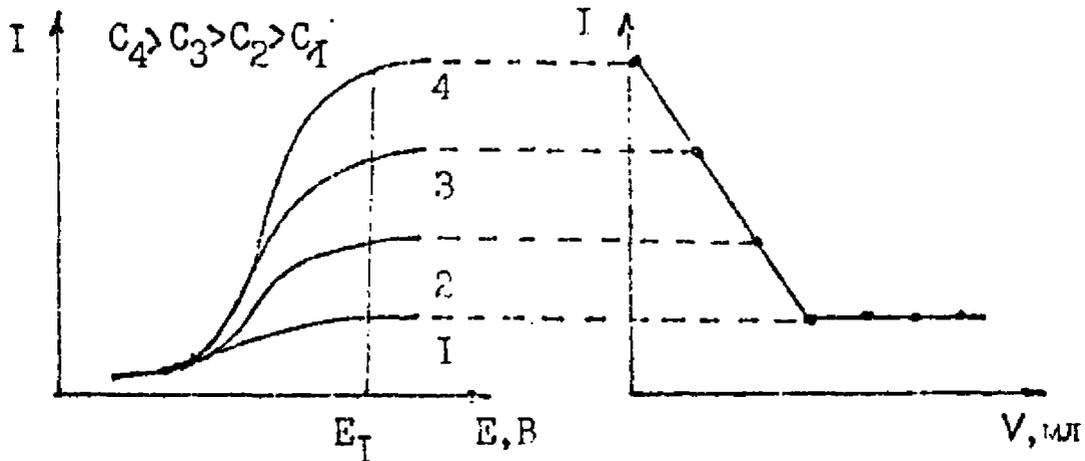
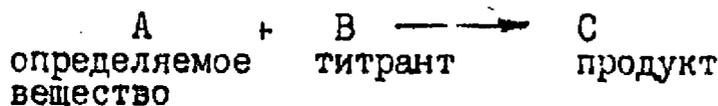


Рис.26. Полярограммы электроактивного вещества А (а) и изменение катодного тока А при постоянном потенциале E_T в процессе титрования А неэлектроактивным титрантом В (б).

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.

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.29.

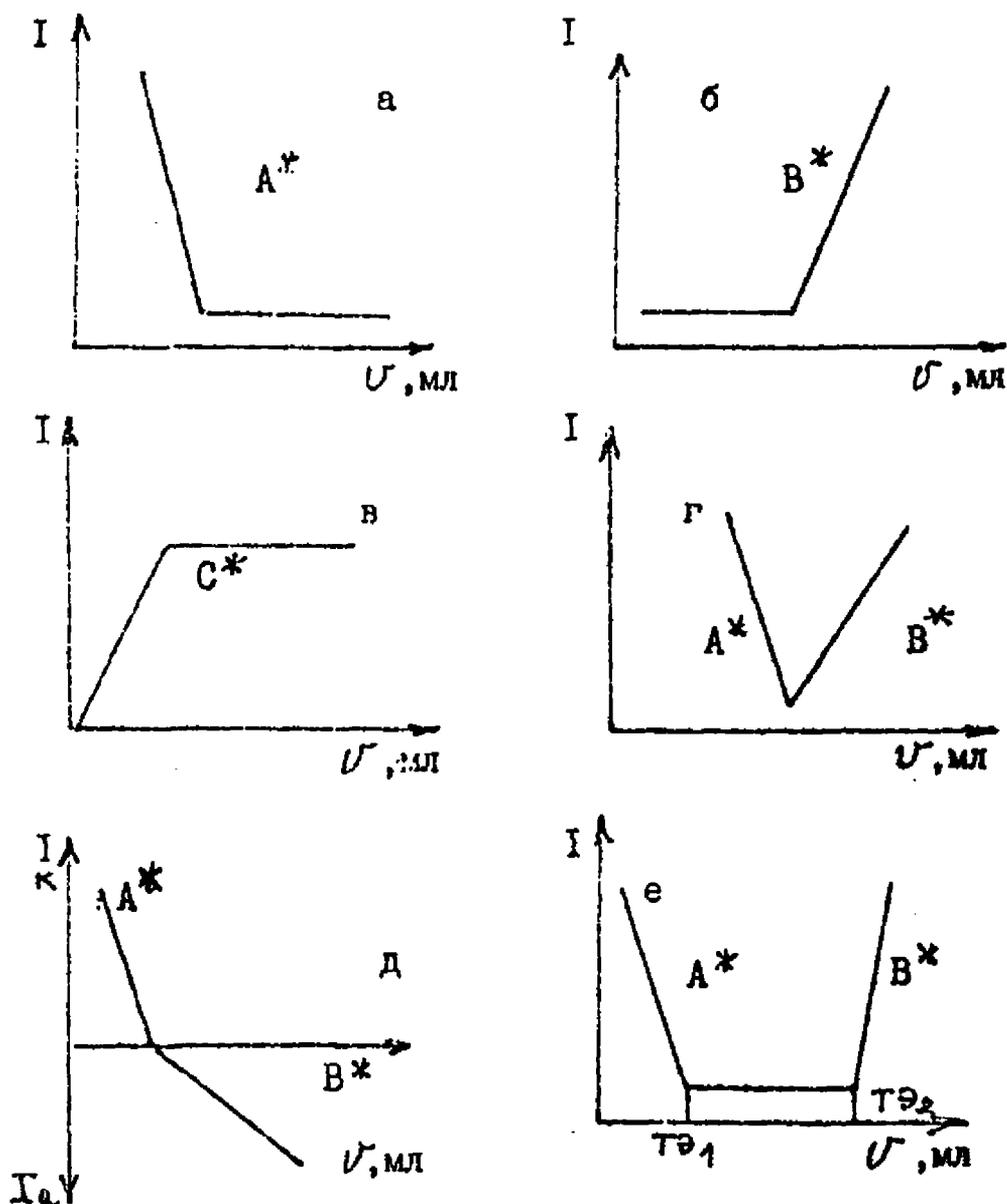


Рис.29. Возможные виды кривых амперометрического титрования. При потенциале титрования

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- электроактивно одно из двух титруемых веществ и титрант.

В амперометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции, удовлетворяющие общим требованиям к реакциям в титриметрии.

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 Zn^{2+} , Cd^{2+} или Cu^{2+} (реакция осаждения).

Капающий ртутный электрод в амперометрическом титровании применяется реже. Тем не менее можно привести полезные примеры: так, по току восстановления Pb^{2+} на ртутном электроде можно титровать такие анионы, как MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} или SO_4^{2-} , или титровать Ni^{2+} диметилглиоксимом. В последнем случае в зависимости от выбранного потенциала титруют либо по току восстановления 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 вольтамперометрией: определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным; метод быстрый, не нужно снимать всю вольтамперограмму, 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 вольтамперометрия

Вспомним, что в этом методе улучшение соотношения I_p/I_c достигается за счет увеличения I_p . Это выдающийся электрохимический метод, находит применение с 1960г. 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 вольтамперограмму растворения продукта электролиза. До полного выделения вещества электролиз пришлось вести бы 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 вольтамперограмме, соответствующего процессу растворения продукта (инверсионная вольтамперограмма), 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 (1-20 мин) при заранее выбранном потенциале электрода при энергичном перемешивании.

2. Успокоение раствора (~ 15 с) после выключения мешалки по окончании электролиза.

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

Схематически все это изображено на рис.30.

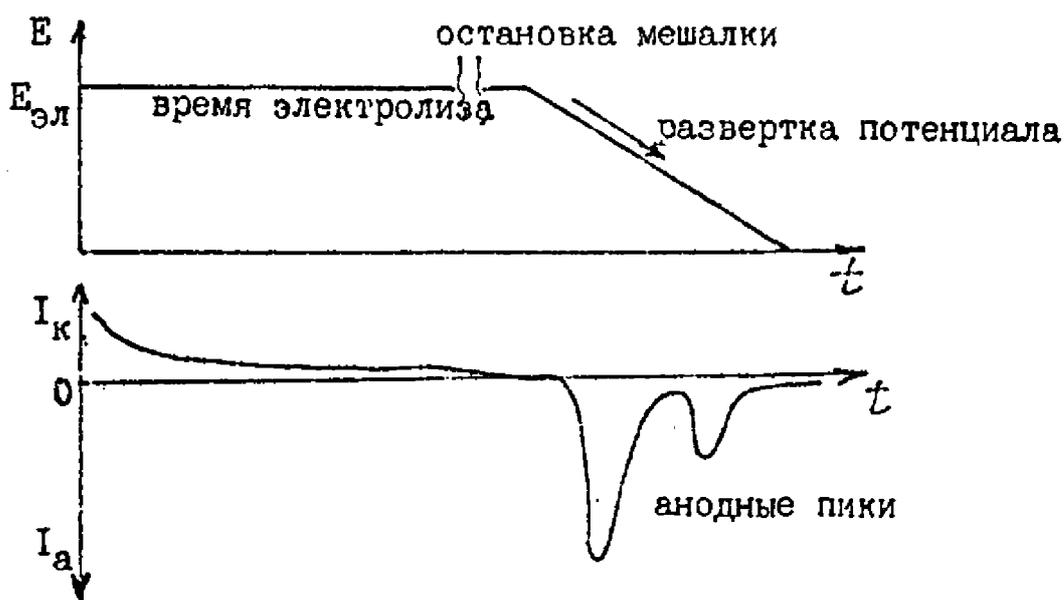


Рис.30. Соотношение между током и потенциалом в методе инверсионной вольтамперометрии.

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 вольтамперограмме 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 Au или Ag -контакте или выдавленная микровинтом из специального устройства) или статический ртутный (специальные 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.

Определяемое вещество на электроде можно концентрировать в виде амальгамы, если определяемый металл (Pb, Zn, Cd, Pb, Cu) достаточно хорошо растворяется в ртути. В этом случае регистрируют анодный ток окисления металла из амальгамы и имеют дело с анодной инверсионной вольтамперометрией. Определяемое вещество можно сконцентрировать в виде малорастворимого соединения или с материалом электрода (Cl⁻, Br⁻, I⁻ или S²⁻ можно концентрировать по реакции $Hg - e + X \rightleftharpoons HgX$), с компонентом фона (Mn или Pb концентрируют в виде диоксидов в щелочных растворах) или со специально введенным реагентом. Так, для определения следовых количеств I⁻ его концентрируют, используя образование продукта реакции окисления I² в солянокислой среде $2 I^- + Cl^- - 2e \rightleftharpoons I_2Cl^-$ с родамином В (R⁺), то есть I₂Cl⁻R⁺. Во всех этих случаях после концентрирования регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму и измеряют высоту катодного пика восстановления продукта накопления.

В настоящее время метод инверсионной вольтамперометрии успешно применяется для определения следовых количеств токсичных металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биологических тканях и жидкостях, лекарственных препаратах и других жизненно важных объектах. В качестве примера на рис. 31 приведена анодная инверсионная вольтамперограмма речной воды.

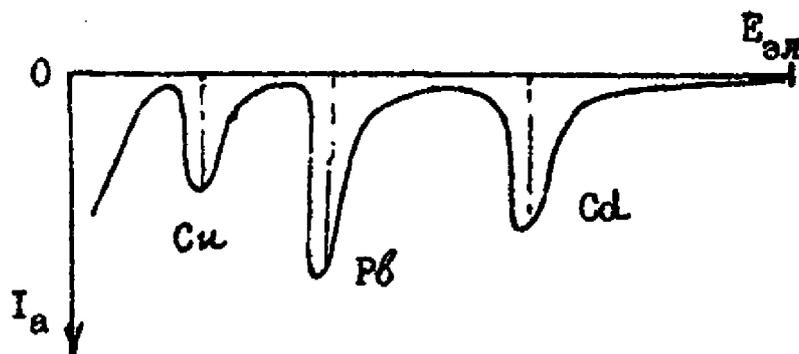
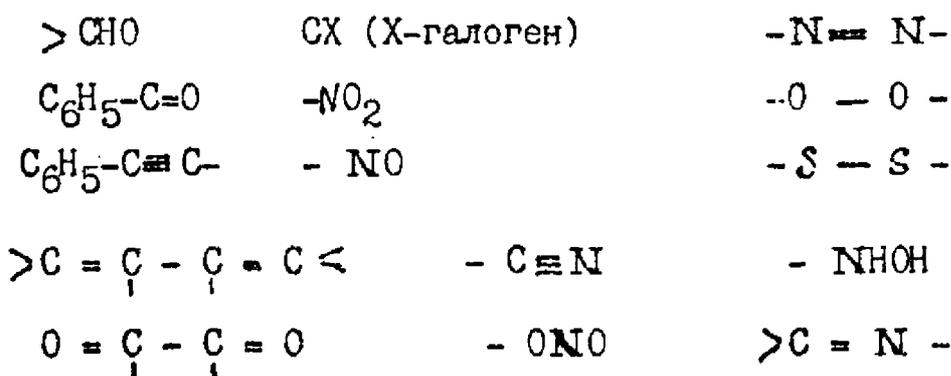


Рис. 31. Анодная инверсионная вольтамперограмма речной воды. $E_{эл} -1,2$ В на стационарном Hg-электроде. Концентрации Cu, Pb и Cd соответственно 2, 4 и 0,6 мкг/л.

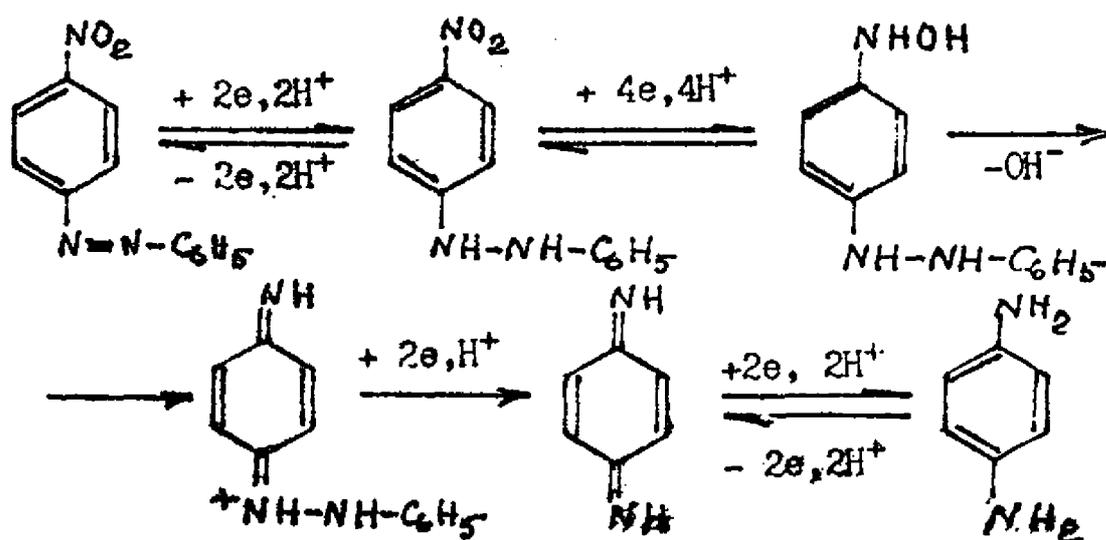
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Число функциональных групп, способных восстанавливаться на ртутном электроде (об окислении органических соединений мы уже немного говорили) довольно велико. Можно привести несколько наиболее известных примеров:

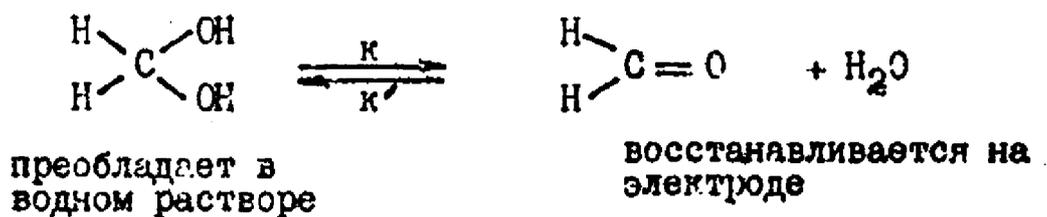


Восстановление органических соединений на ртутном электроде протекает значительно сложнее, чем восстановление неорганических соединений:

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



2. электродный 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.



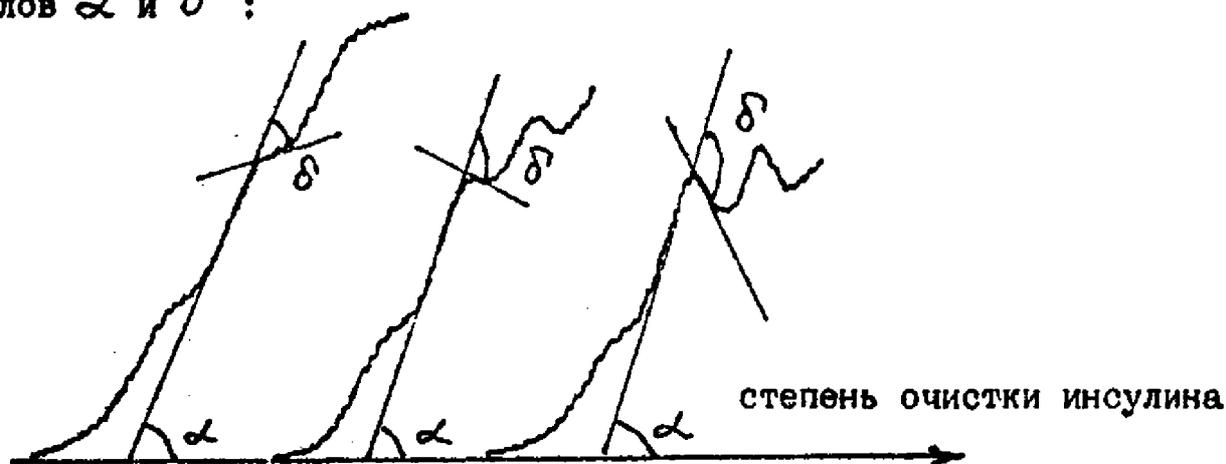
3. на поверхности ртутного электрода часто сильно адсорбируются или исходные соединения или продукты их частичного или полного восстановления, поэтому часто предельный ток является адсорбционным.

4. большинство реакций восстановления органических соединений протекает с участием ионов водорода. В результате электродного процесса pH вблизи поверхности электрода изменяется и, если буферная емкость недостаточна, в приэлектродном слое может произойти существенное изменение pH, 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в анилине по волне восстановления NO_2 -группы. Фармакопее 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 проследить за степенью очистки сахара-рафинада, оценить фотографические свойства желатины, оценить молярные массы продуктов гидролиза крахмала, оценить степень полимеризации поливинилового спирта. На рисунке приведена полярограмма инсулина на фоне $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{Co}^{2+}$. По мере очистки инсулина, то есть по мере удаления балластных белков, изменяется очень наглядно вид полярограммы. Степень чистоты инсулина можно оценить по изменению углов α и δ :



Погрешность полярографического 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 $E_{\text{г}}/2$. Для данной функциональной группы $E_{\text{г}}/2$ 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 $E_{\text{г}}/2$ характеризует не только способность данной группы к восстановлению, но и электронное и стерическое взаимодействие данной группы с полярографически неактивной частью молекулы, то есть является ис-

точником 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

	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$				
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-годов для интерпретации данных по полярографии органических соединений значения $E_{1/2}$ 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. 32, 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 электросинтезе органических соединений. Интерес к электросинтезу органических соединений большой, так как во многих случаях не требуется дорогих химических реагентов, метод селективен и позволяет получить продукт высокого качества.

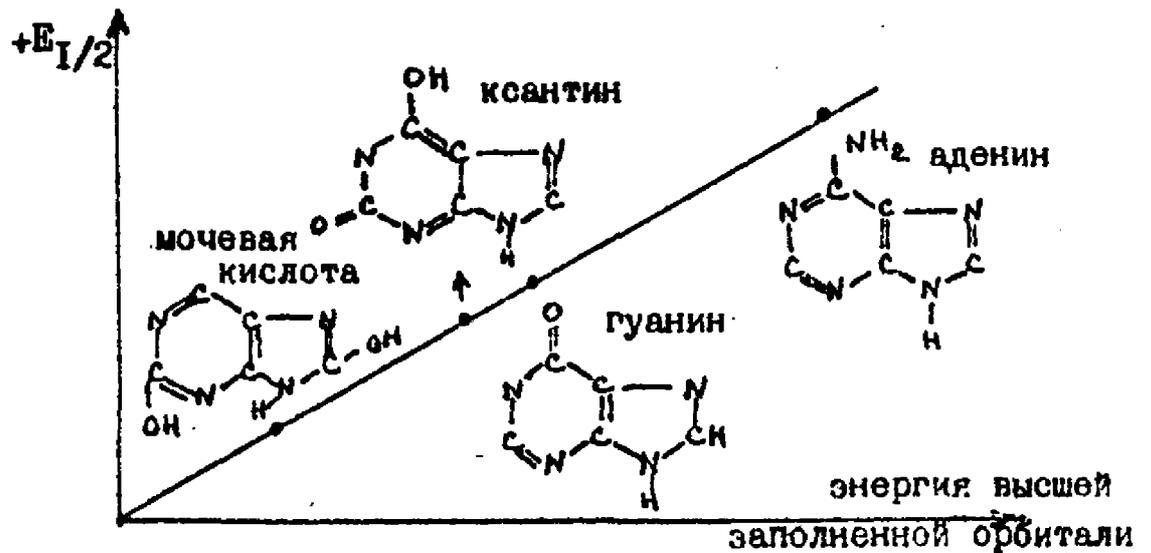
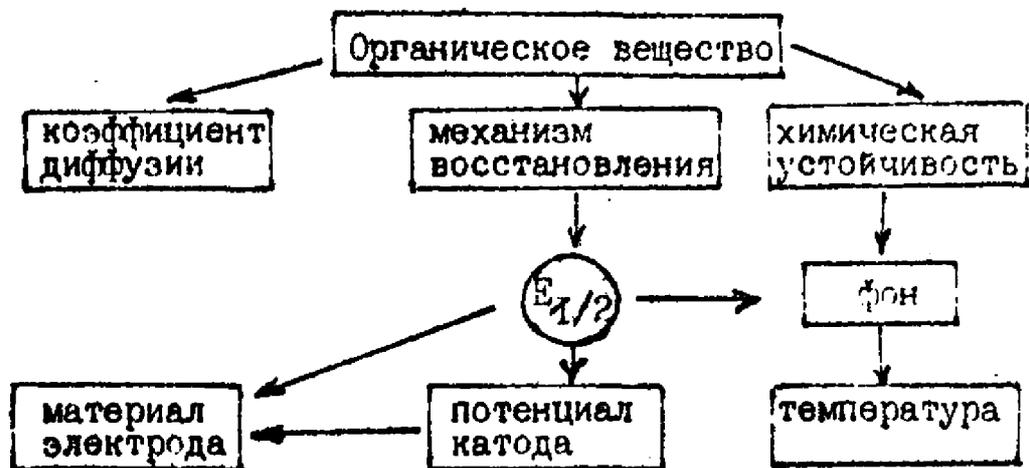


Рис. 32. Соотношение между $E_{1/2}$ анодных волн пуриновых оснований и величинами энергий высших заполненных орбиталей.

Как видно из приведенной ниже схемы, ценные данные для выбора условий проведения электросинтеза 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 водорода.

Литература

- Хинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир. 1989.
- Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир. 1985.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1984. Гл. 17-21.
- Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир. 1989. Гл. 14.
- Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир. 1983.
- Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия. 1980.
- Справочное руководство по применению ионоселективных электродов. М.: Мир. 1986.
- Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.П. Полярография в органической химии. М.: Химия. 1975.

Содержание

Введение	3
электрохимическая ячейка	4
индикаторный электрод и электрод сравнения	5
электрический эквивалент электрохимической ячейки	8
режимы работы электрохимической ячейки	10
классификация электрохимических методов	10
Потенциометрические методы анализа	12
обратимость электрохимических систем	12
измерение потенциала	14
индикаторные электроды	16
интерпретация результатов измерения	26
потенциометрическое титрование	28
Явления, возникающие при протекании тока через электрохимическую ячейку	32
Кулонометрические методы анализа	39
прямая кулонометрия	40
кулонометрическое титрование	42
способы измерения количества электричества	46
Вольтамперметрические методы анализа	51
ячейка для полярографических измерений	52
классическая полярография	54
Современные разновидности полярографии	68
осциллографическая полярография	69
импульсная полярография	73
синусоидальная переменноточковая полярография	76
квадратно-волновая переменноточковая полярография	80
Вольтамперметрия	81
прямая	82
амперметрическое титрование	84
инверсионная	87

Использование вольтамперометрических методов для изучения и определения органических соединений	90
определение органических соединений	91
изучение структуры органических соединений	92
Использование полярографических данных в электро- синтезе органических соединений	94
Литература	95

ББК. 540 от 11.03.91, тир. 500 экз.
Автоматическая лаборатория химфака МГУ