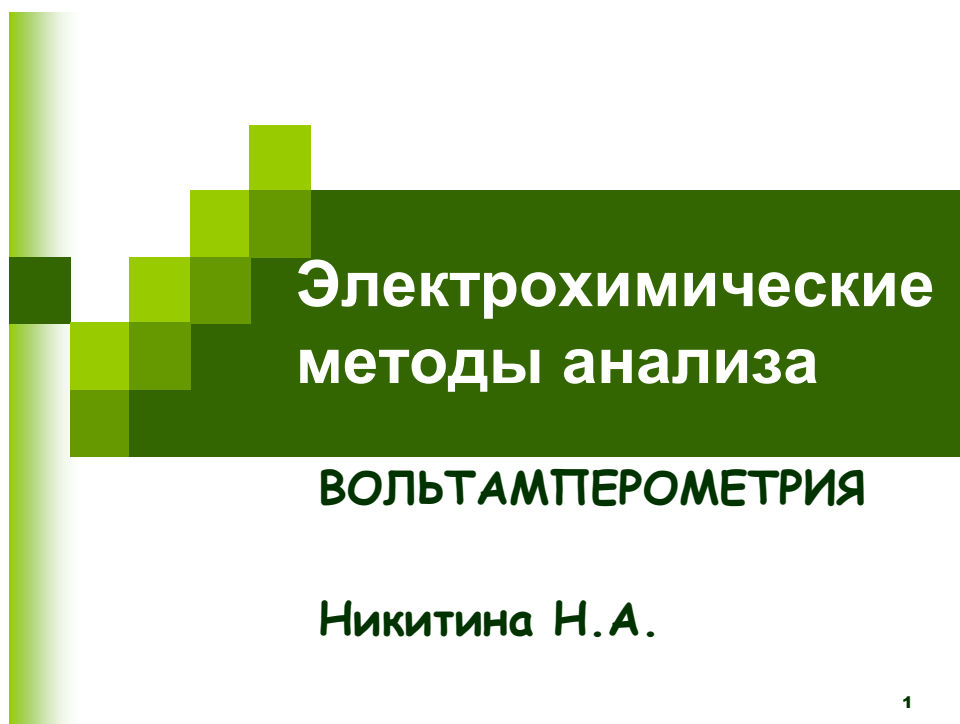


В учебниках можно ознакомиться более подробно с материалом:

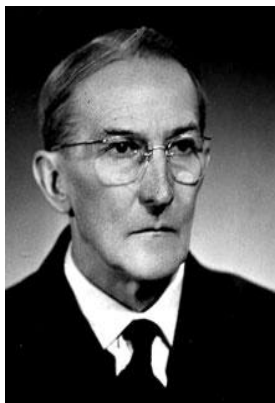
1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии 2 том, 2002 год. Стр. 158-190
2. Васильев В.П. Аналитическая химия 2 том, 1989 год. Стр. 220-238.



Полярография и вольтамперометрия.

1. Ртутный капающий электрод и полярографическая ячейка.
2. Вольтамперная зависимость (полярографическая волна) и ее характеристики.
3. Уравнение Ильковича. Аналитический сигнал и градуировочная характеристика вольтамперометрии.
4. Количественный полярографический анализ.
5. Помехи в классической вольтамперометрии.

Изобретение полярографии



Ярослав Гейровский
(1890-1967, Прага)

- 1922 г. – первая статья по применению **ртутного капающего электрода** для изучения электролиза;
- 1923 г. – выступление на собрании Фарадеевского общества в Лондоне;



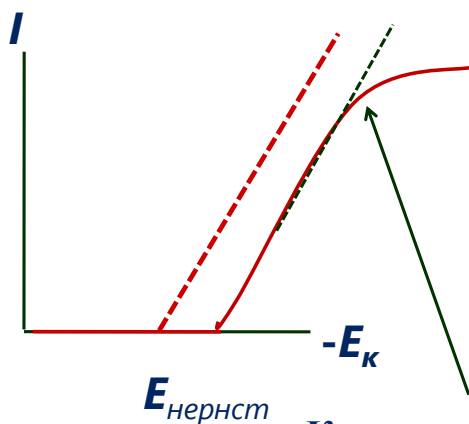
- 1924 г. – изобретение **полярографа** (совместно с Масузо Шиката)



Т. Нейровски

Нобелевская премия, 1959 г.

«За открытие и развитие полярографических методов анализа»



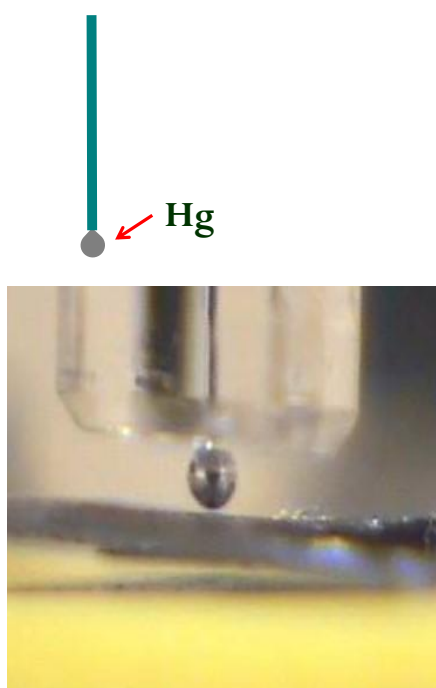
- Вольтамперометрия - методы анализа, в которых **изменяют** потенциал рабочего электрода и **измеряют** силу проходящего тока.
- Полярография – часть вольтамперометрии: в качестве РЭ используют жидкую ртуть – ртутный капающий электрод (РКЭ)

Концентрационная поляризация

Вольтамперометрия – метод анализа, основанный на расшифровке поляризационных кривых (зависимостей ток - потенциал), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. В основе метода лежит явление концентрационной поляризации. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то метод называется **полярографией**.



Ртутный капающий электрод



Капилляр с внутренним диаметром 0.05 мм и длиной 5-10 см;

Диаметр Hg-капли 0.5 - 1 мм;

Диапазон потенциалов:

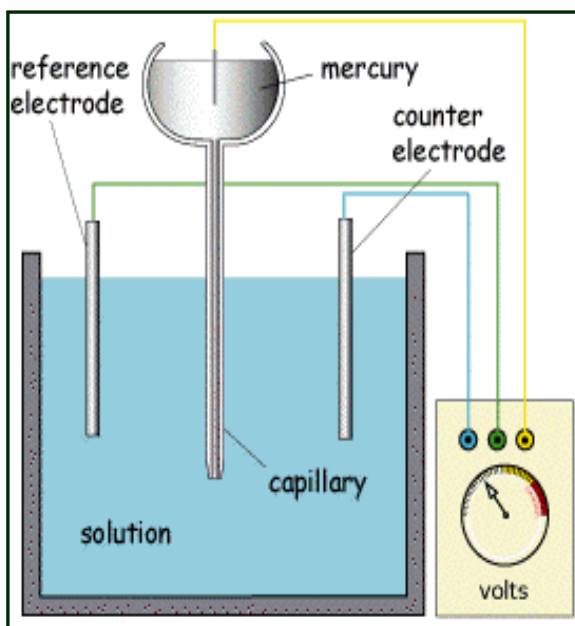
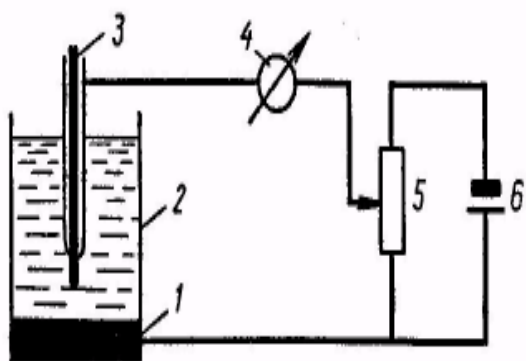
от 0 до -2.5 В (катод);
до 0.4 В (анод);

Время жизни капли: 2 - 6 с

5

Рабочий электрод маленький и легко поляризующийся, Hg может быть и катодом и анодом, однако применение ее в качестве анода ограничено значением потенциала 0.4 В, больше которого в кислых растворах ртуть окисляется, в щелочных растворах значение потенциала окисления ртути 0.06 В. Использование ртути в качестве катода ограничено потенциалом -1.5 В (выделение водорода) и -2.5 В (восстановление катионов фонового электролита).

Полярографическая ячейка



Массоперенос – только диффузия

6

Со временем полярографическая ячейка претерпела изменения: на рисунке слева приведен пример двухэлектродной ячейки, в которой ИЭ – ртутный капающий, а ЭС – либо каломельный, либо донная ртуть (анод). В таком случае потенциал электрода сравнения сохраняет свое постоянство только при протекании малых токов, что не всегда возможно. Недостатком ЭС из ртути, является зависимость его потенциала от состава раствора, контактирующего с ним. Поэтому в научных работах принято использовать ячейку трехэлектродную (рис. справа). Она содержит дополнительно, кроме ИЭ и ЭС, или платиновую проволоку или донную ртуть для токоотвода ИЭ. В этом случае потенциал ЭС сохраняет свое постоянство.

Почему же применяют именно ртутный капающий электрод?



Особенности РКЭ

Капля растет, на ней происходит электролиз, затем она отрывается. Растет новая капля. Поэтому поверхность Hg-электрода все время обновляется.

На Hg- электроде высокое перенапряжение реакций с выделением газов, поэтому водород не выделяется в широком диапазоне потенциалов.

При восстановлении металлов на ртутном катоде образуется амальгама:



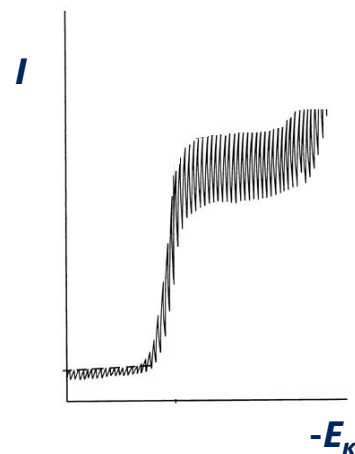
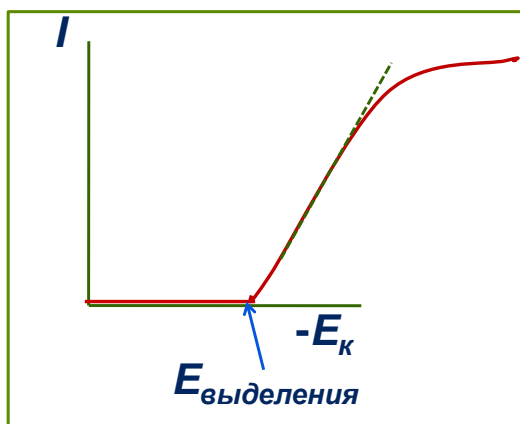
$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{a(M^{n+})}{a(M_{\text{амальг.}})}$$

7

Реальная полярограмма не гладкая, а состоит из множества пиков, соответствующих росту и отрыву каждой капли.



Зависимость ТОК - ПОТЕНЦИАЛ



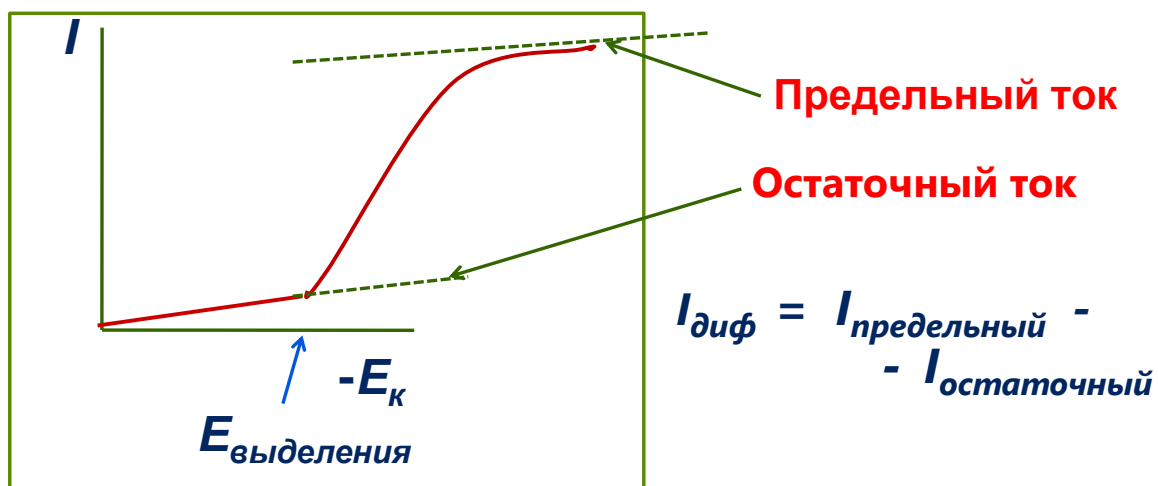
8

Аналитическим сигналом является высота полярографической волны или значение диффузионного тока.



Зависимость ток-потенциал

Вольтамперная зависимость; Полярографическая волна



9

На полярограмме всегда будет наблюдаться наличие остаточного тока, обусловленного восстановлением присутствующих в растворе примесей, способных восстанавливаться до начала основной реакции, например, кислорода. Избавиться от кислорода можно продуванием ячейки инертным газом или связыванием его сульфитом натрия.

Также остаточный ток образуется за счет формирования ДЭС. Ртутная капля, на которой идет восстановление меняет свой заряд: пока цепь разомкнута, ее заряд «+», при увеличении потенциала ее заряд становится «-». Процесс формирования и зарядки конденсатора есть на каждой капле.



Аналитический сигнал и ГХ

Массоперенос – только диффузия. АС - $I_{диф}$

Уравнение Ильковича:

$$I_{диф} = 607n_e \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c$$

Градуировочная характеристика:

$$I_{диф} = kc;$$

10

За время электролиза концентрация в объеме раствора практически не изменяется, а концентрация в приэлектродном пространстве значительно меньше, чем в толще раствора и величина тока диффузионного пропорциональна концентрации.

D – коэффициент диффузии

m – скорость вытекания капли из капилляра, мг/с

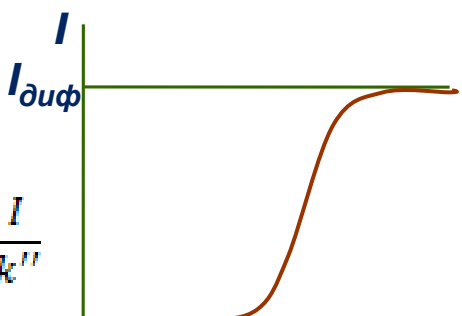
t - время жизни капли.

K – градуировочный параметр, зависящий от параметров капли и природы раствора.

ЗАВИСИМОСТЬ ТОК-ПОТЕНЦИАЛ

$$E = E^{0'} + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{c^0}{a(M_{\text{амальг.}})};$$

$$I = k (c - c^0); \quad I_{\text{диф}} = kc;$$

$$c^0 = \frac{I_{\text{диф}} - I}{k}; \quad c(M_{\text{амальг.}}) = \frac{I}{k''}$$


$$E = E^{0'} + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{k''}{k} + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{I_{\text{диф}} - I}{I} \quad -E_k$$

$E_{1/2}$

$E_{1/2} = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{\gamma_M a_M k''}{k}$

11

$E^{0'}$ - формальный потенциал

k'' - (для амальгамы) – коэффициент диффузии атома металла в ртути.

$E_{1/2}$ - потенциал полуволны. Потенциал равен потенциалу полуволны, когда ток равен половине диффузионного.

Потенциал полуволны качественная характеристика деполаризатора, **но зависит** и от состава раствора (слайд 13)

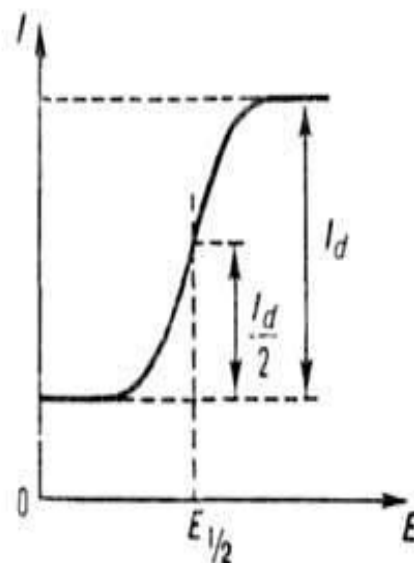
Используя зависимость $\lg [I/(I_{\text{диф}} - I)]$ - $-E_{\text{катода}}$, можно найти значение потенциала полуволны и количество электронов, принимающих участие в реакции восстановления.

Зависимость ток-потенциал

Диффузионный ток – **количественная** характеристика деполяризатора:

$$I_{\text{диф}} = kC;$$

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ – **качественная** характеристика деполяризатора

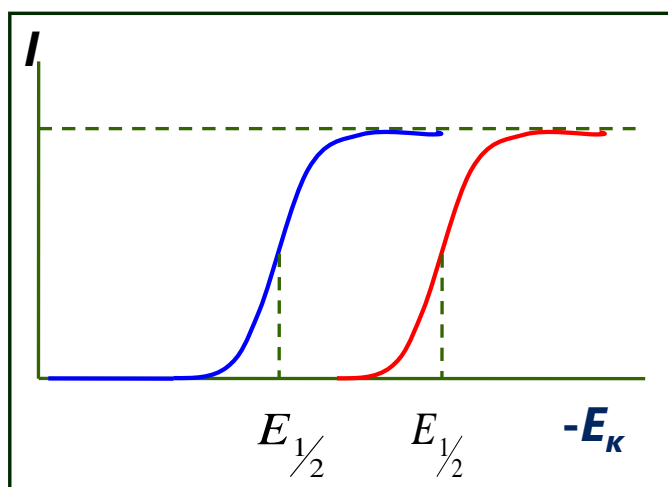


$$E = E_{1/2} + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{I_{\text{диф}} - I}{I};$$

12

Как изменится зависимость при изменении состава раствора?

Восстановление ионов Cd^{2+} в разных средах:



■ 1 моль/л KCl:

$$E_{1/2} = -0.61 \text{ В};$$

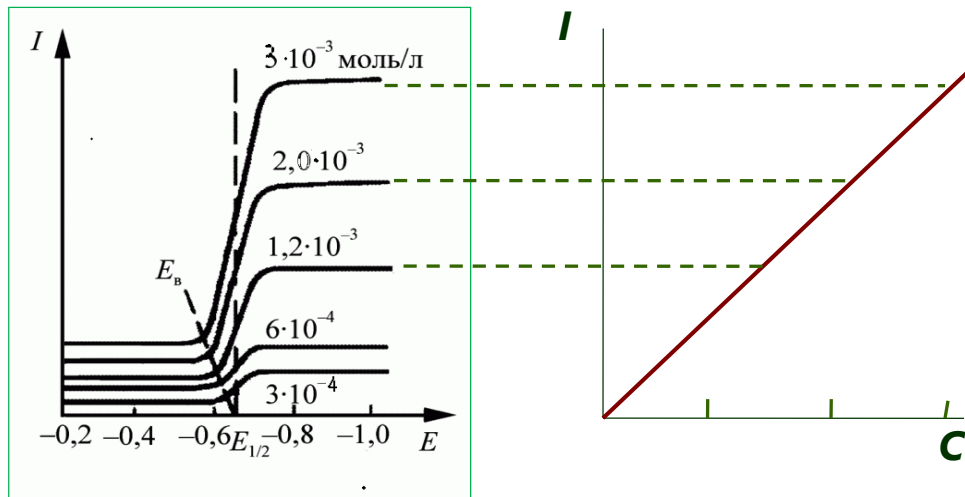
■ 1 М NH_3 + 1 М NH_4^+ :

$$E_{1/2} = -0.76 \text{ В}.$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303RT}{n_e F} \lg f_M \alpha_M;$$

13

Как изменится зависимость при изменении концентрации?



Восстановление ионов кадмия Cd^{2+} при различной их концентрации; E_B – потенциал выделения

Количественный полярографический анализ

Метод стандартных растворов

$$C_x = C_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}}$$

$C_{ст}$ – концентрация стандартного р-ра;
 h_x и $h_{ст}$ – высоты полярографической волны анализируемого и стандартного растворов.

Метод добавок

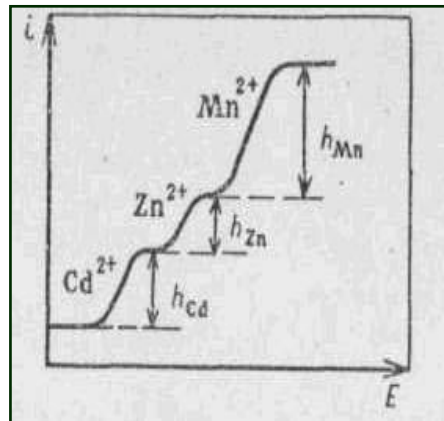
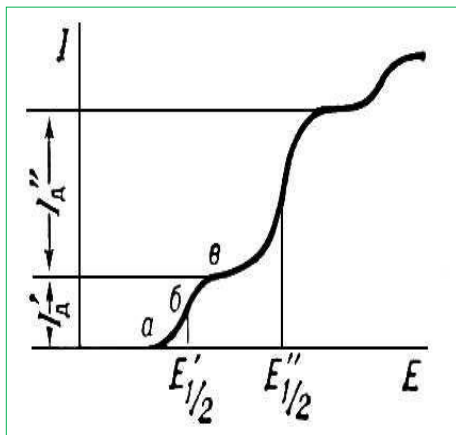
$$C_x = C_{доб} \frac{I_x}{I_{x+доб} - I_x}$$

I_x – диффузионный ток анализируемого раствора;
 $I_{x+ст}$ – диффузионный ток анализируемого раствора с известной добавкой.

или

$$C_x = \frac{C_{x+доб} \cdot I_x}{I_{x+доб}} = \frac{\left(\frac{C_x V_x + C_{доб} V_{доб}}{V_x + V_{доб}} \right) \cdot I_x}{I_{x+доб}}$$

Возможно ли разделение одновременно присутствующих в растворе веществ?



16

Для двухзарядных ионов разность формальных потенциалов должна быть больше, чем 0.15 В, для однозарядных – 0.3 В.

Помехи в вольтамперометрии

ПРИЧИНЫ

Остаточный ток – ток восстановления примесей + емкостный ток ;

Миграционный ток;

Ложные максимумы;

«Волны кислорода»

ЧТО ДЕЛАЮТ

Следят за чистотой реактивов
Вводят поправку (измеряют ток холостого раствора)

Снижают, добавляя фоновый электролит;

Устраняют добавлением ПАВ;

Продувают азот или добавляют сульфит натрия

Ложные максимумы возникают за счет того, что капля отрываясь, перемешивает раствор и происходит массоперенос не только за счет диффузии. Добавки ПАВ снижают поверхностное натяжение и уменьшают завихрения вокруг капли.

Наличие волн кислорода может замаскировать основную волну.



Метрологические характеристики.

- 1. Предел определения $\sim 10^{-5}$ моль/л.**
- 2. Селективность определяется разностью потенциалов полуволн.**
- 3. Погрешность от 1 до 5 %**
- 4. Скорость анализа – несколько минут**
- 5. Сложности: специальное помещение, аппаратура, персонал**

ПРЕИМУЩЕСТВА

Возможность различать отдельные химические формы



Инверсионная вольтамперометрия.

Амперометрическое титрование.

1. Обратимость реакций и вид вольтамперной зависимости.
2. Инверсионная вольтамперометрия.
3. Амперометрическое титрование
 - -с одним поляризованным электродом;
 - -с двумя поляризованными электродами.

19

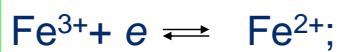
19

Анализируя вольтамперные зависимости можно узнать, обратим или нет электрохимический процесс.

Обратимые протекают с большой скоростью передачи электронов, подчиняются уравнению Нернста в широком диапазоне концентраций.



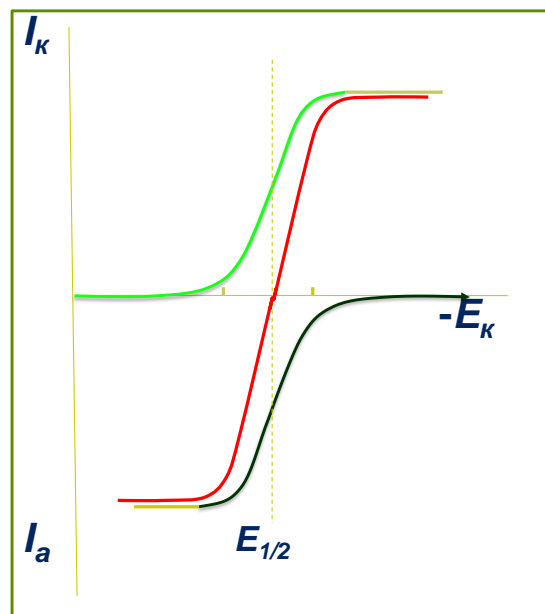
Обратимая реакция



1. 0.01 моль/л Fe^{3+} ;

2. 0.01 моль/л Fe^{2+} ;

3. 0.005 моль/л Fe^{3+}
+ 0.005 моль/л Fe^{2+} ;



20

20

Необратимые – протекают с перестройкой структуры, как правило, с участием большого числа электронов. Пример: восстановление перманганат иона и бихромат-иона.

Для необратимых процессов характерно перенапряжение.

По наклону зависимостей можно судить о количестве электронов: чем больше электронов участвуют в реакции восстановления, тем зависимость круче.



Необратимая реакция

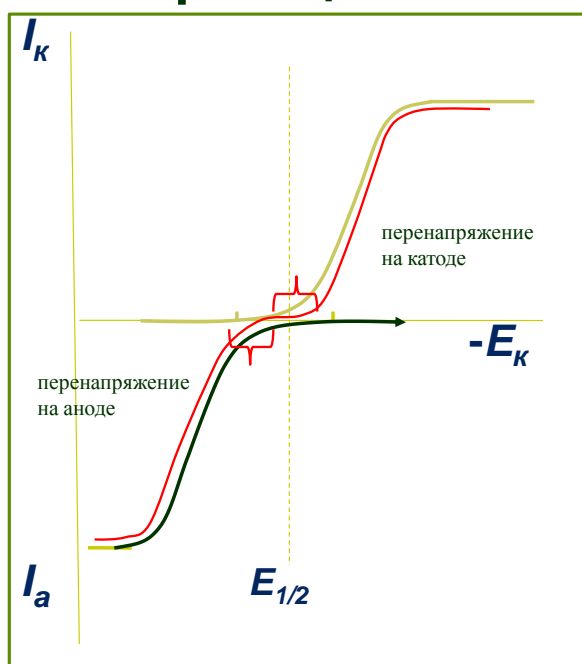
Катод:



Анод:



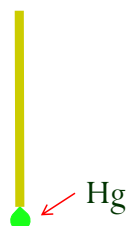
1. с моль/л Ox ;
2. с моль/л Red ;
3. с моль/л Ox
+ с моль/л Red ;



Электроды в вольтамперметрии

Ртуть:

-ртутный капающий электрод;
-стационарный ртутный электрод;



Платина, графит, стеклоуглерод:

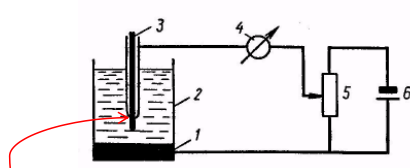
-твердые микроэлектроды ;
-вращающийся диск.



22

22

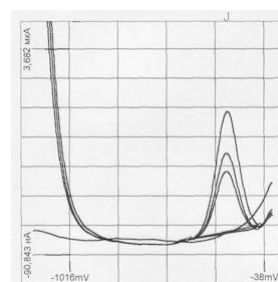
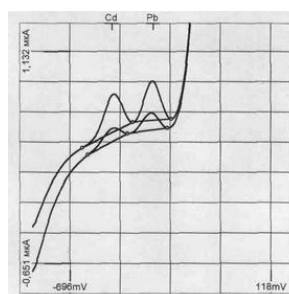
Инверсионная вольтамперметрия



Сначала РЭ-катод, потом его потенциал меняют в сторону более положительных значений

Когда РЭ- катод: **накопление**
 $M^{2+} + 2e \rightarrow M\downarrow$;
 с образованием амальгамы или осадка;

Когда РЭ становится анодом:
растворение:
 $M\downarrow \rightarrow M^{2+} + 2e$;

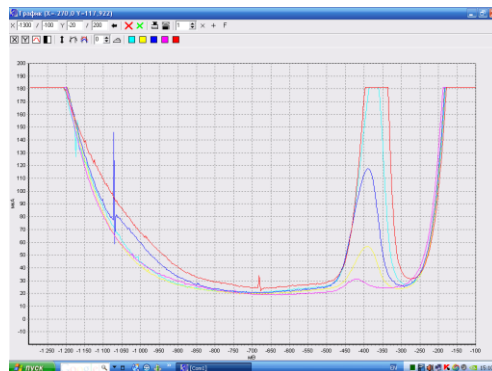


23

23

Инверсионная вольтамперометрия

Аналитический сигнал - высота пика ;
 Предел определения -
 $10^{-8} - 10^{-10}$ моль/л

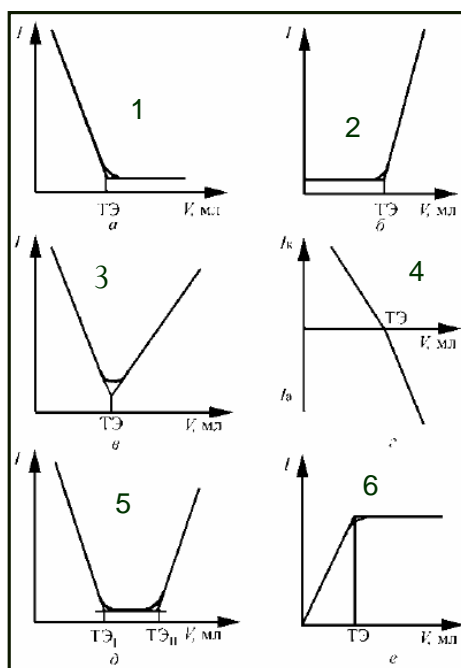
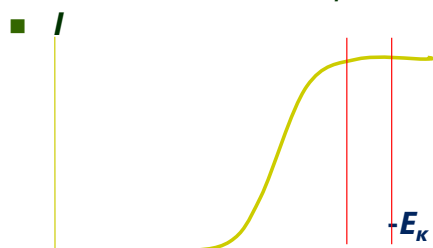


24

24

Амперометрическое титрование

- Один поляризованный электрод, второй неполяризованный;
- Деполяризатор - **титрант**, или **определяемый компонент**, или **продукт титрования**;
- Потенциал поляризованного электрода – в области предельного тока: $I_{диф} \sim c$.



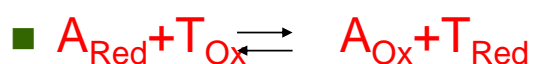
25

- 1 – электродоактивно определяемое вещество.
- 2 – электродоактивен титрант.
- 3 – электродоактивны и титрант и титруемое вещество.
- 4 - регистрация тока восстановления и окисления.
- 5 - раститровка смеси.
- 6 - электродоактивен продукт титрования.



Биамперометрическое титрование

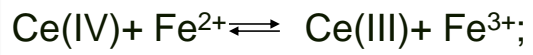
- Два поляризованных электрода, между ними – небольшая разность потенциалов.
- $Ox + ne \rightleftharpoons Red;$
- Ток течет, если Ox – деполяризатор для катода, Red- деполяризатор для анода – если есть обратимая редокс-система.
- Сила тока ограничена меньшей из концентраций –
 - $c(Ox)$ или $c(Red)$.



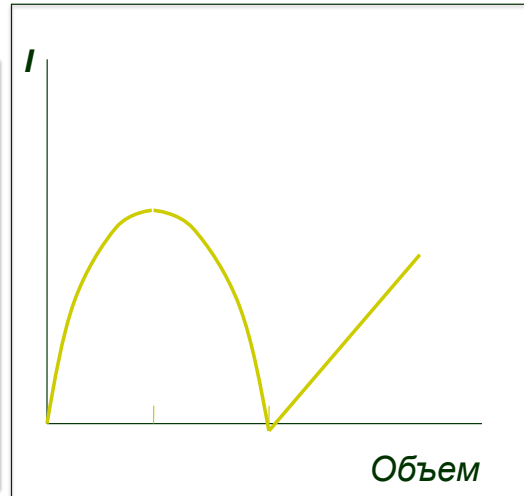
- 1) Аналит образует обратимую редокс-систему $A_{Red} / A_{Ox};$
 - 2) Титрант образует обратимую редокс-систему $T_{Red} / T_{Ox};$
 - 3) Обе редокс-системы обратимы.
- Добавляют титрант – измеряют ток.



Биамперометрическое титрование



- 1) $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$
- 2) $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$
- 3) $\text{Ce(IV)}, \text{Ce(III)}$



The Dead-Stop End Point Titration