



ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕС КИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Выполнила: студентка группы 440471/01

Туровская А.Д

Актуальность вольтамперометрического метода анализа

Вольтамперометрия – высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ.

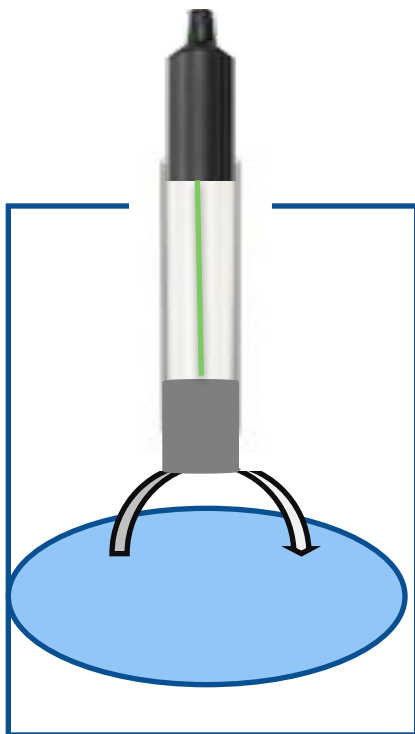
Цель работы: Изучить вольтамперометрический метод анализа.



Теоретические основы вольтамперометрии

Вольтамперометрия относится к электрохимическим методам анализа и исследования, которые основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое.

Электрод – система, состоящая из двух контактирующих между собой электропроводящих фаз, обладающих разной формой проводимости: электронной (металл) и ионной (раствор)



Достоинства угольно-пастового электрода

1. Простота и доступность методики
2. Удобство в применении
3. Повышенная адсорбционная способность
4. Позволяют быстро и многократно производить измерения
5. Легко изготовить.

Используемые электроды в вольтамперометрии

К *индикаторным* (рабочим) относятся электроды, электрические характеристики которых прямо или косвенно связаны с активностью анализируемых ионов. На этом электроде протекает требуемая электрохимическая реакция, благодаря чему мы получаем необходимую аналитическую информацию.

Электрод сравнения – это электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода. Электрод сравнения обладает постоянным, не зависящим от компонентов среды, потенциалом.

Электрод сравнения: чаще всего используют хлоридсеребряный электрод

$$E_{Ag^+/AgCl} \rightarrow E_{Ag^+/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Cl^-}, \text{ где } E^0 = +0,22\text{В}$$

или каломельный электрод

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Cl^-}, \text{ где } E^0 = +0,24$$

Вспомогательный электрод: инертный электрод с большой поверхностью, обычно платиновая сетка или титановая проволока; Данный электрод является противотоком между электродом сравнения и рабочим электродом. Без вспомогательного электрода электрод сравнения становится проводником тока, вследствие чего потенциал на нем может меняться.

Электрохимическая ячейка

Процессы, происходящие в электрохимической ячейке



-ne

Ток, возникающий в процессе окисления $\text{Red} - ne^- \rightarrow \text{Ox}$ на аноде, называют **анодным ток** (I_a), а ток восстановления $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$ на катоде – **катодным ток** (I_k). И катодный и анодный токи обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют *фарадеевскими токами*, I_f

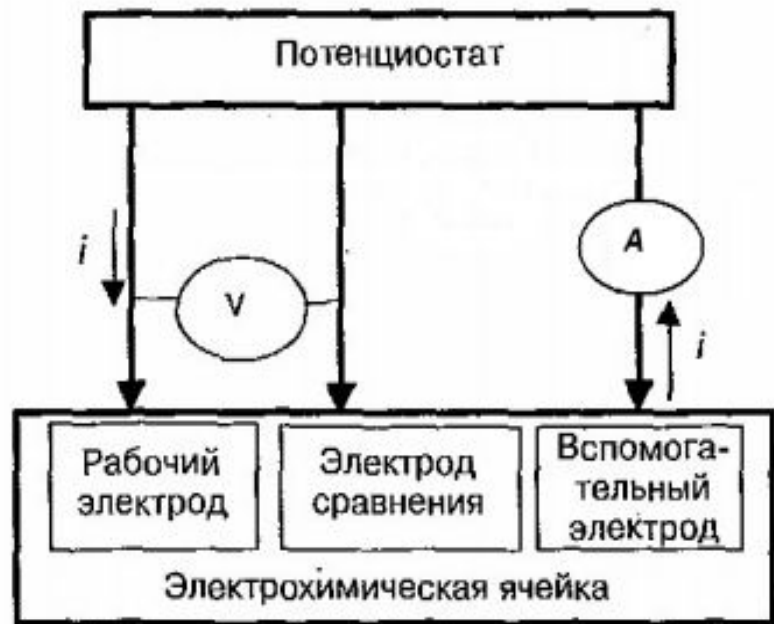


Рис.1. Принципиальная схема трехэлектродной ячейки

$$E_a - E_k = \frac{57}{n} \quad (\text{мВ}) \quad (2)$$

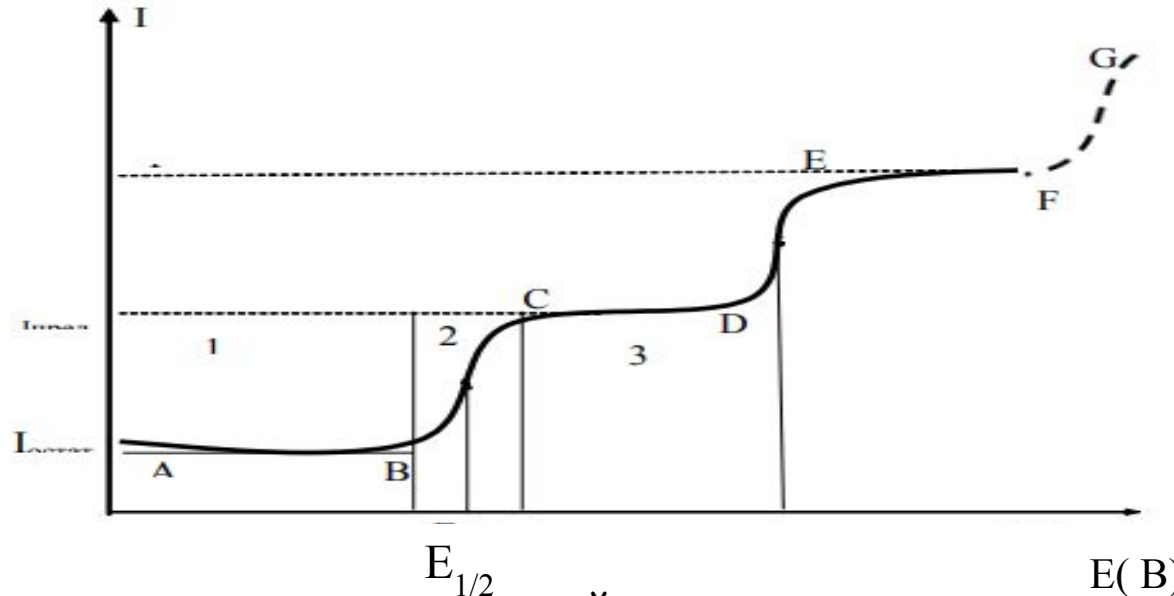
где n-число электронов

E_a - предельный потенциал анодного процесса,

E_k - предельный потенциал катодного процесса

Вольтамперограммы

Вольтамперограмма (графическое представление электрохимического процесса как функция $I=f(E)$) позволяет одновременно получить информацию о качественном и количественном составе пробы, компоненты которой восстанавливаются или окисляются на микроэлектроре, а также о характере электродного процесса.



Участок 1. Ток в этом случае незначительный, он называется остаточным током.

Участок 2. Характеризуется резким подъемом тока при незначительном увеличении потенциала электрода. Величина силы тока здесь определяется количеством разряжающихся ионов, которые диффундируют к поверхности электрода из глубины раствора.

Участок 3. Наступит явление концентрационной поляризации, характеризующееся тем, что рост потенциала не сопровождается изменением величины силы тока. Сила тока будет иметь предельное значение, при которой достигается полный разряд всех ионов данного вида

Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия – это совокупность анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов, проходящих на электроде.

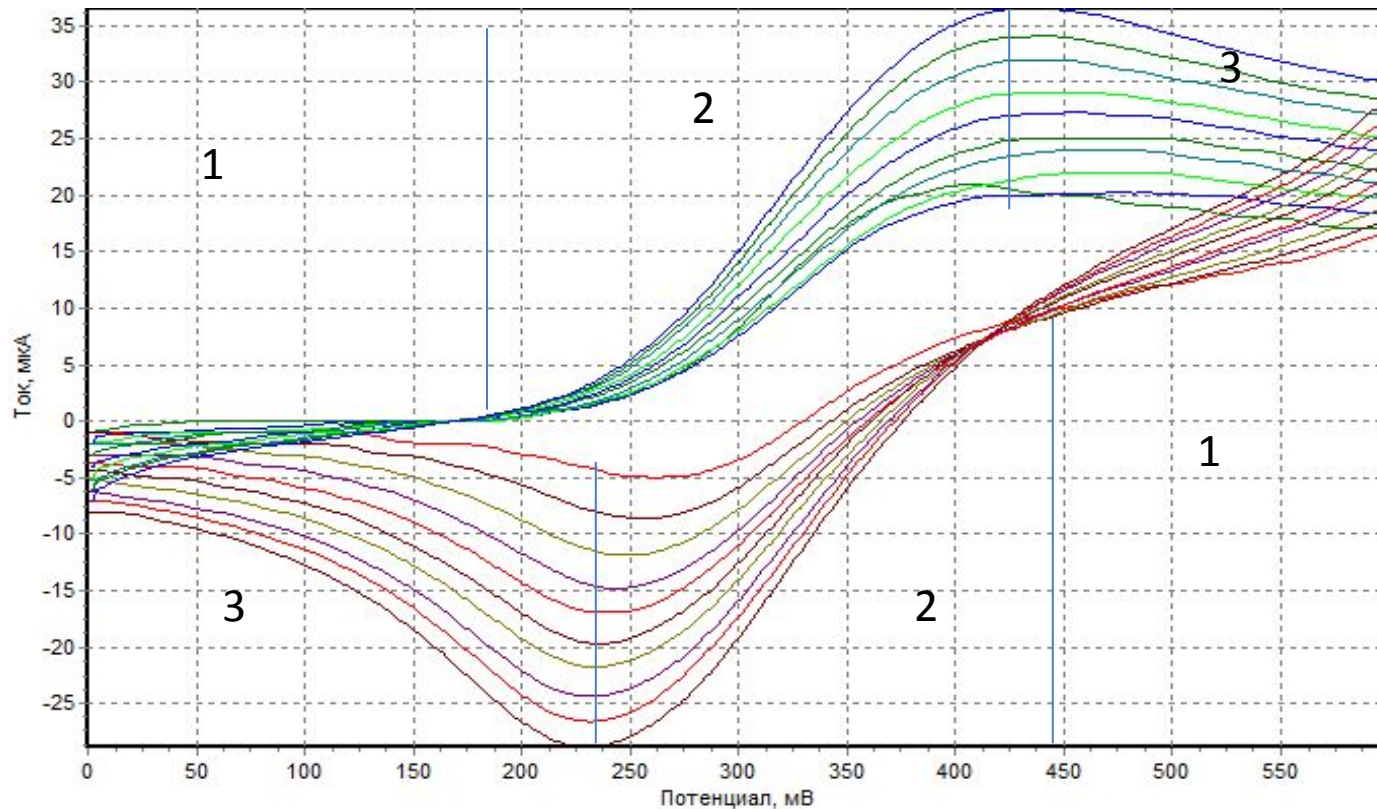


Рис.3. Циклическая вольтамперная кривая зависимости силы тока (I) от потенциала (E).

Применение циклической вольтамперометрии для изучения электрохимических процессов

Коэффициент переноса электронов

$$\eta = a + b \lg i$$

где, для катодного процесса

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{и} \quad b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

для анодного процесса

$$a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{и} \quad b = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$$

Гетерогенной константы скорости

$$\log k = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{\alpha(1 - \alpha)nFE_p}{2,3RT}$$

k_s - константа скорости электронного переноса (с^{-1}), α - коэффициент переноса для катодного процесса, $(1-\alpha)$ - коэффициент переноса для анодного процесса, v - скорость развертки потенциала (В/с), R - универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}\cdot\text{моль/К}$), T - температура (К), n - число участвующих электронов, E_p - разность между анодным предельным потенциалом и катодным (В).

$$k = \frac{k_s \cdot V}{A}$$

где: k - гетерогенная константа скорости электрохимической системы ($\text{с}^{-1}\text{см}$), k_s - константа скорости электронного переноса (с^{-1}), A - площадь электрода (см^2), V - объем графитовой пудры (см^3).

Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия – самый высокочувствительный вольтамперометрический метод. Метод ИВА основан на электрохимическом концентрировании электроактивных компонентов раствора (металлов) при постоянном потенциале на поверхности индикаторного электрода и последующем растворении полученного концентрата при заданной скорости изменения потенциала.

Определение ионов кадмия и свинца с помощью инверсионной вольтамперометрии



Рис.4. комплекс «Экотест-ВА»

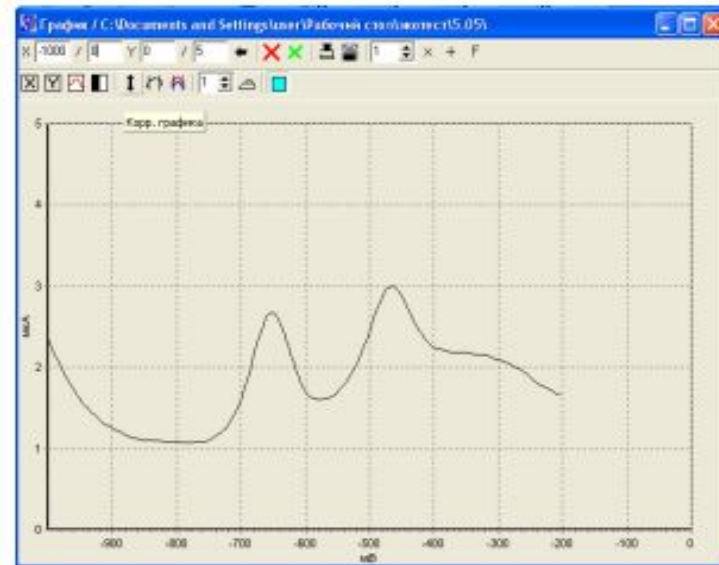


Рис.5. Раствор содержит примеси ионов Pb и Cd

Выводы:

1. Метод вольтамперометрия обладает высокой чувствительностью, что позволяет использовать метод для определения ионов тяжелых металлов в природных и сточных водах.

2. Метод вольтамперометрия может быть для обнаружения промежуточных частиц, возникающих в ходе электродных реакций, но и для выявления характера отдельных стадий и установления механизма процесса в целом.

3. Метод позволяет исследовать процессы восстановления и окисления на одном и том же электроде в одном растворе. С помощью вольтамперограмм можно определить потенциалы восстановления и окисления данного соединения.