

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Продолжение

Лекция 10

ЛИТЕРАТУРА

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. ЦИТОВИЧ



ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 2 Методы
химического
анализа

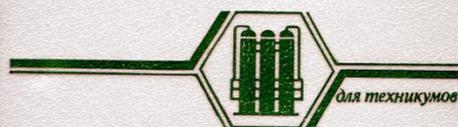
Е.Н. ДОРОКОВА
Г.В. ПРОКОРОВА

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Другов Ю.С.
Родин А.А.



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Е.А. Мухина

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Высшее образование

В. П. Васильев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КНИГА 2

Физико-химические
методы анализа



СРЕДНЕЕ СПЕЦИАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

В.Ф. БАРКОВСКИЙ,
Т.Б. ГОРОДЕНЦЕВА,
Н.Б. ТОПОРОВА

ОСНОВЫ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

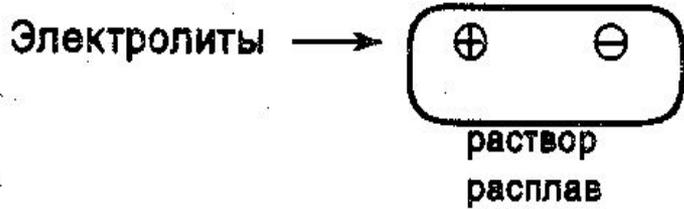
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

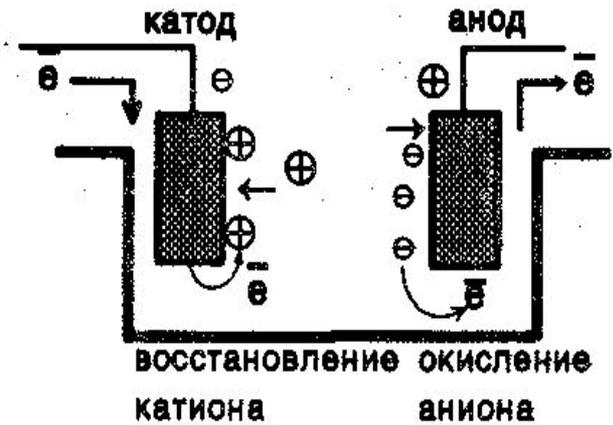
АКАДЕМИЯ



Электролиз

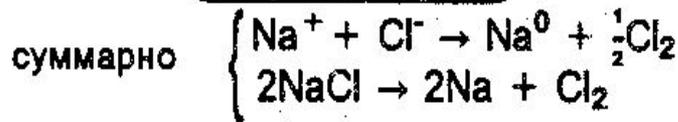
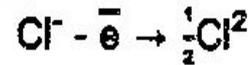
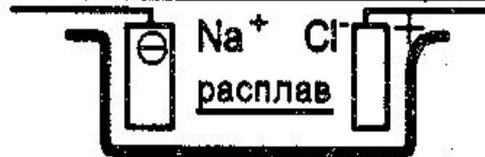
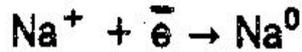


проводят
электрический ток

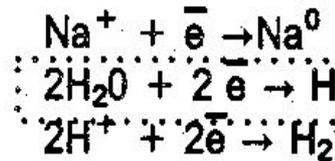


Электролиз – это разложение вещества под действием электрического тока.

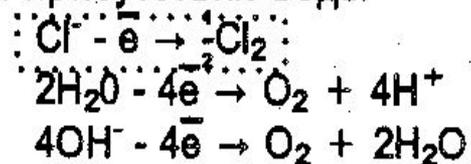
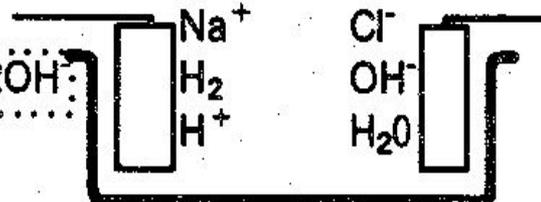
Химические реакции, протекающие под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита, называются электролизом



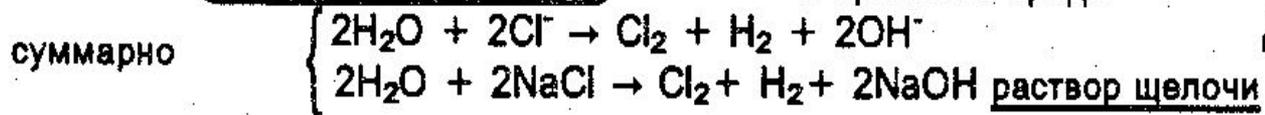
В растворе - значительно сложнее из-за присутствия воды



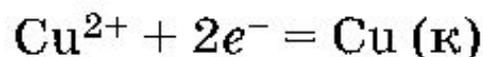
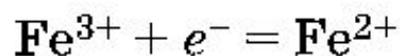
в кислой среде



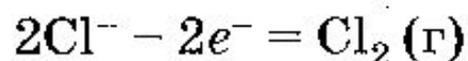
в щелочной среде



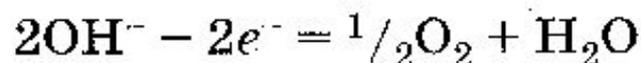
На катоде (отрицательно заряженном электроде) происходит восстановление:



а на аноде (положительно заряженном электроде) окисление:



При электролизе растворов сульфатов, фосфатов и некоторых других солей на аноде происходит окисление не SO_4^{2-} - или PO_4^{3-} -, а OH^{-} -ионов:



поскольку OH^{-} легче отдают свои электроны, чем SO_4^{2-} или PO_4^{3-} , даже в кислом растворе. На аноде может происходить окисление не только анионов, но и катионов. Например, ионы Pb^{2+} образуют диоксид:



Основные законы электролиза установлены еще Фарадеем.

Законы электролиза

1. Масса вещества (m), выделившаяся при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор (Q): $m = k_{\text{Э}} \cdot Q = k_{\text{Э}} \cdot I \cdot t$, где $k_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент (г/Кл).
2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента (массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам (Э): $m_1 : m_2 : m_n = \text{Э}_1 : \text{Э}_2 : \text{Э}_n$.

Законы электролиза

$$m = k_{\text{Э}} \cdot Q = k_{\text{Э}} \cdot I \cdot t.$$

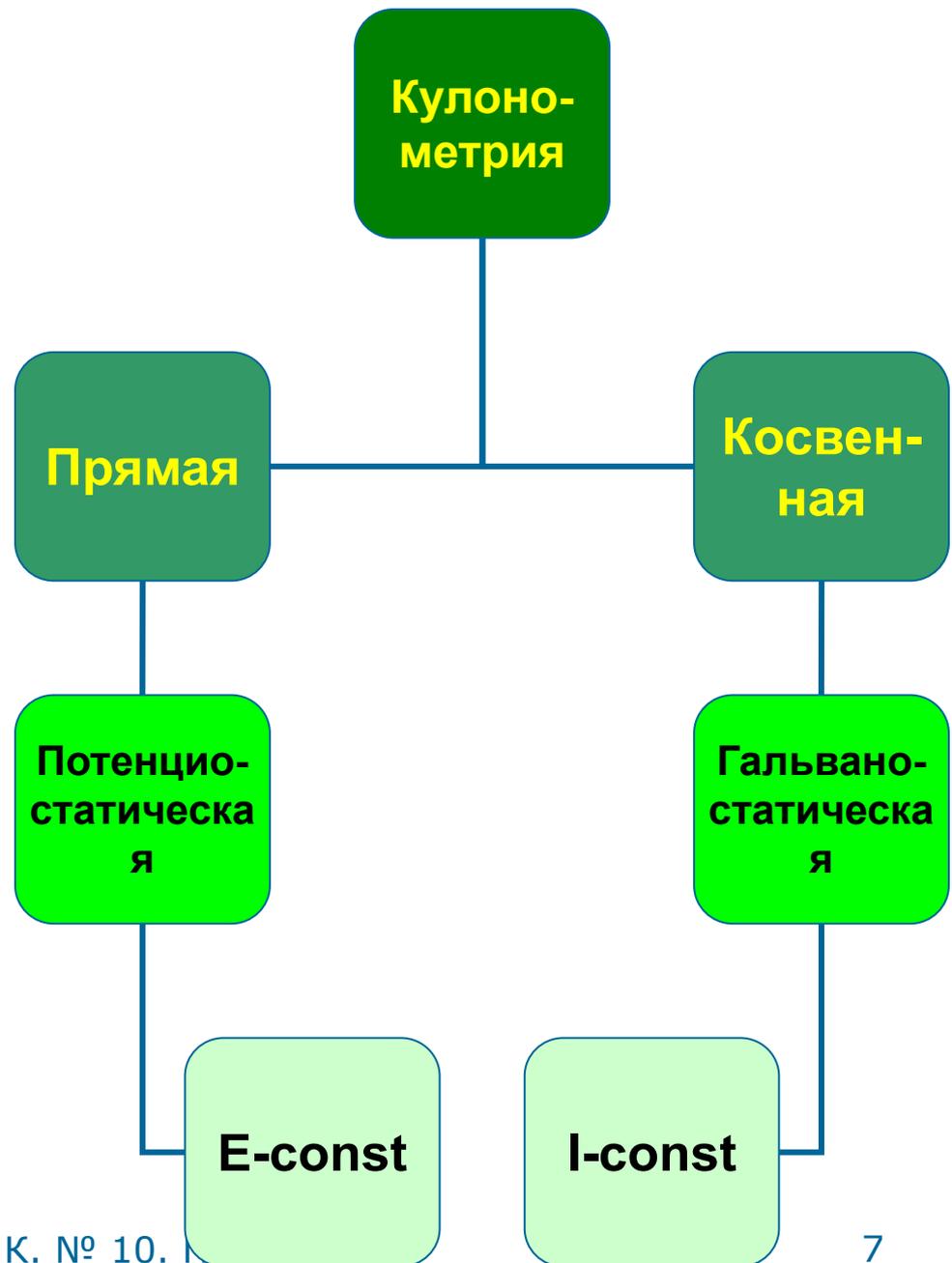
$$k_{\text{Э}} = M_{\text{Э}} / F = M / (n \cdot F).$$

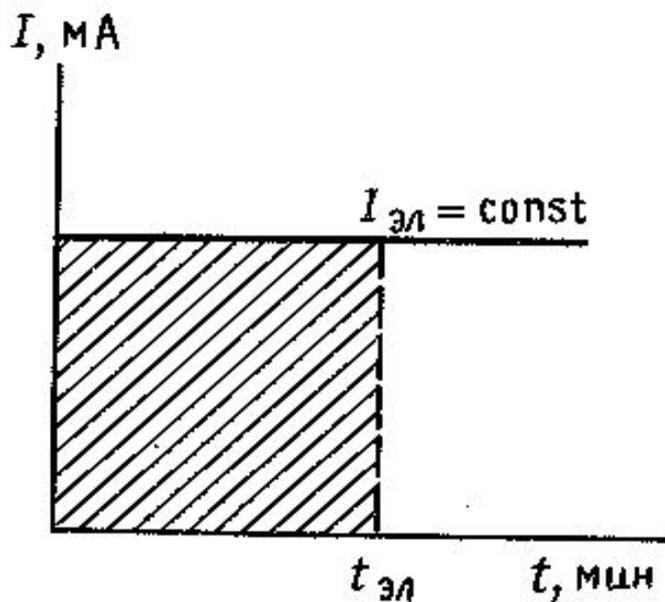
Объединенный закон Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

M – молярная масса определяемого вещества (г/моль); **m** – масса анализируемого вещества (г);
I – сила тока (А); **F** – число Фарадея (96500 Кл/моль); **t** – время электролиза (с.); **n** – число электронов, участвующих в ОВР

Кулонометрия
основана на
измерении
количества
электричества,
израсходованного
на окисление или
восстановление
определяемого
вещества
(электролиз его).
Используется
электролити-
ческая ячейка с
ПОСТОЯННЫМ
ТОКОМ.

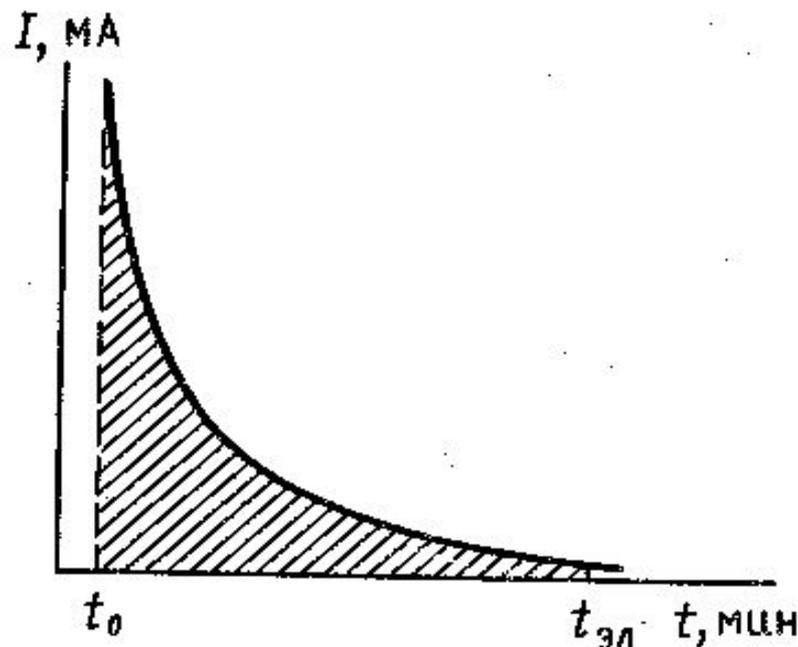




Определение количества электричества при постоянной силе тока (кулонометрическое титрование)

Гальваностатическая
кулонометрия

I-const



Определение количества электричества в методе прямой кулонометрии

Потенциостатическая
кулонометрия

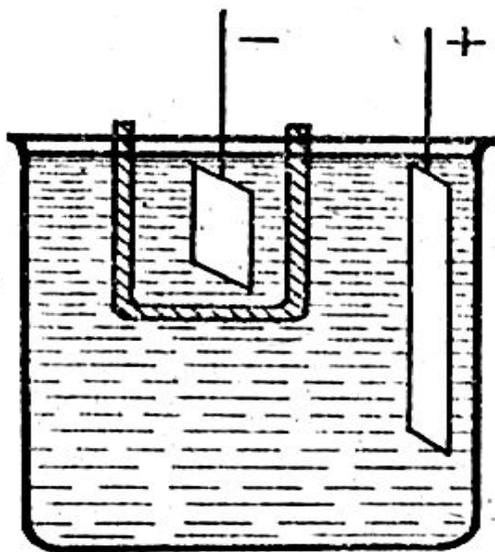
E-const

Измерение количества электричества

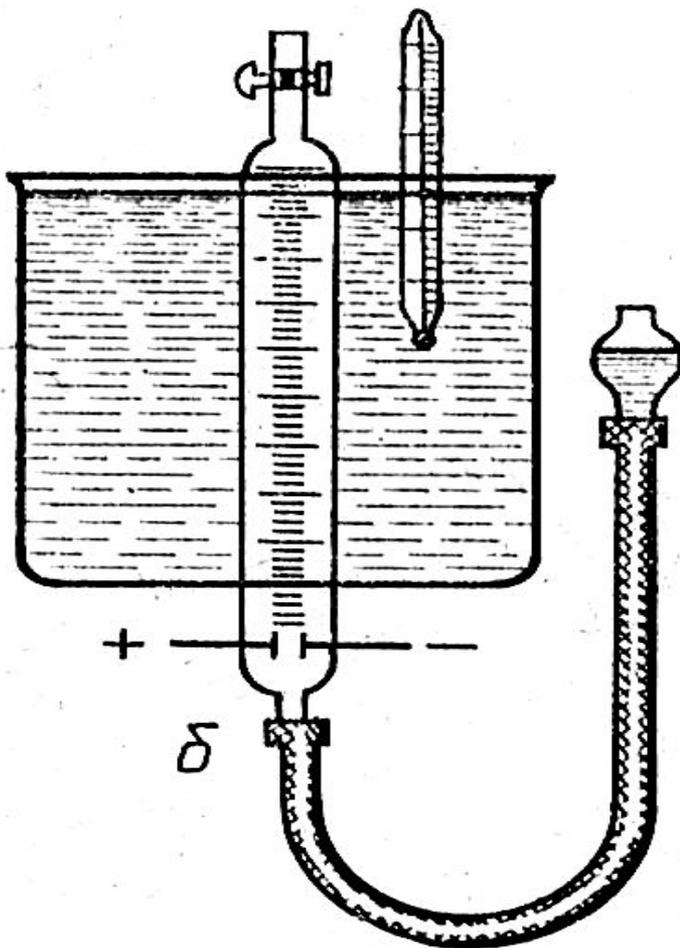
МККОС. Л.К. № 10. Попова
Людмила Федоровна

Кулонометры

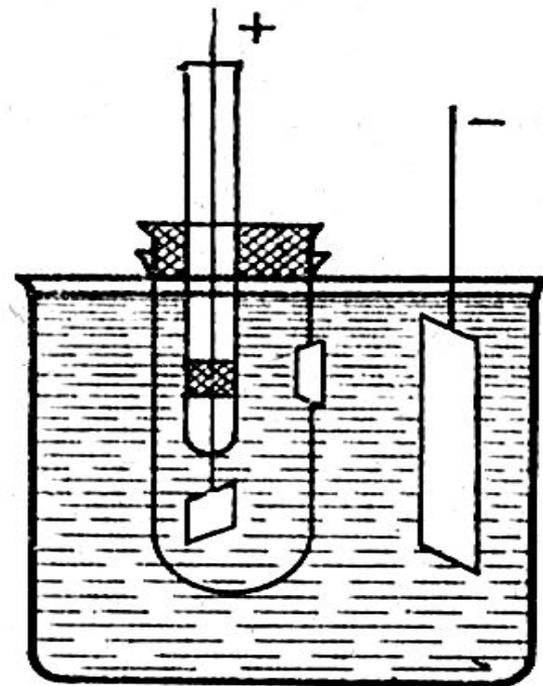
- а – гравиметрический;
- б – газовый;
- в – титрационный



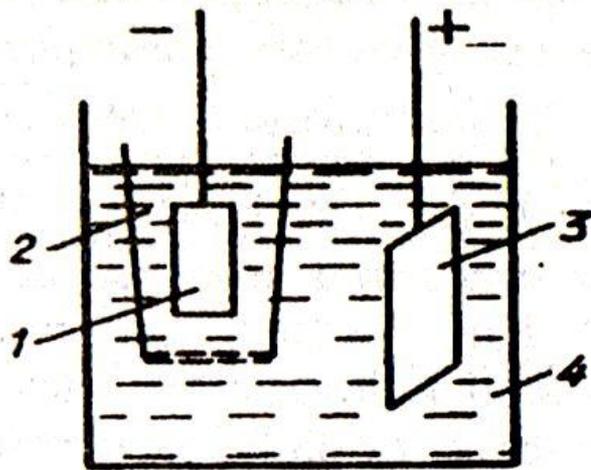
а



б



в



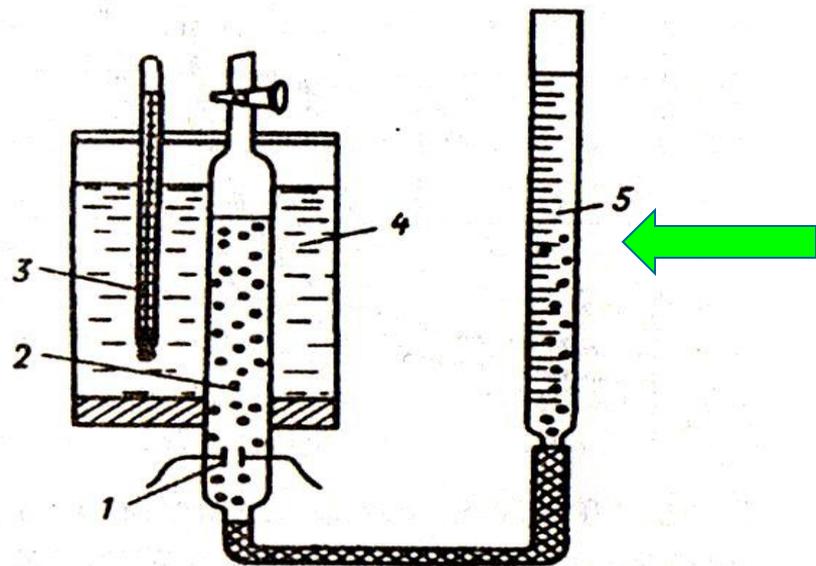
**Гравиметрические
кулометры:**

- серебряный;
- медный.



Рис. 10.25. Серебряный кулометр:
 1 — платиновый катод; 2 — стеклянный тигель с пористым дном; 3 — серебряный анод; 4 — раствор AgNO_3

Работа таких кулометров основана на осаждении металла на катоде при прохождении тока через электролизер. Один кулон электричества осаждает 1,118 мг серебра в серебряном кулометре или 0,329 мг меди в медном кулометре. По окончании электролиза электрод промывают, сушат и взвешивают. Серебряный кулометр имеет ряд преимуществ перед медным, так как электрохимический эквивалент серебра в три раза больше и оно не окисляется на воздухе. Недостаток серебряного кулометра — образование на катоде рыхлого осадка серебра.



Газовый кулонометр

1 кулон = 0,1791 мл газа

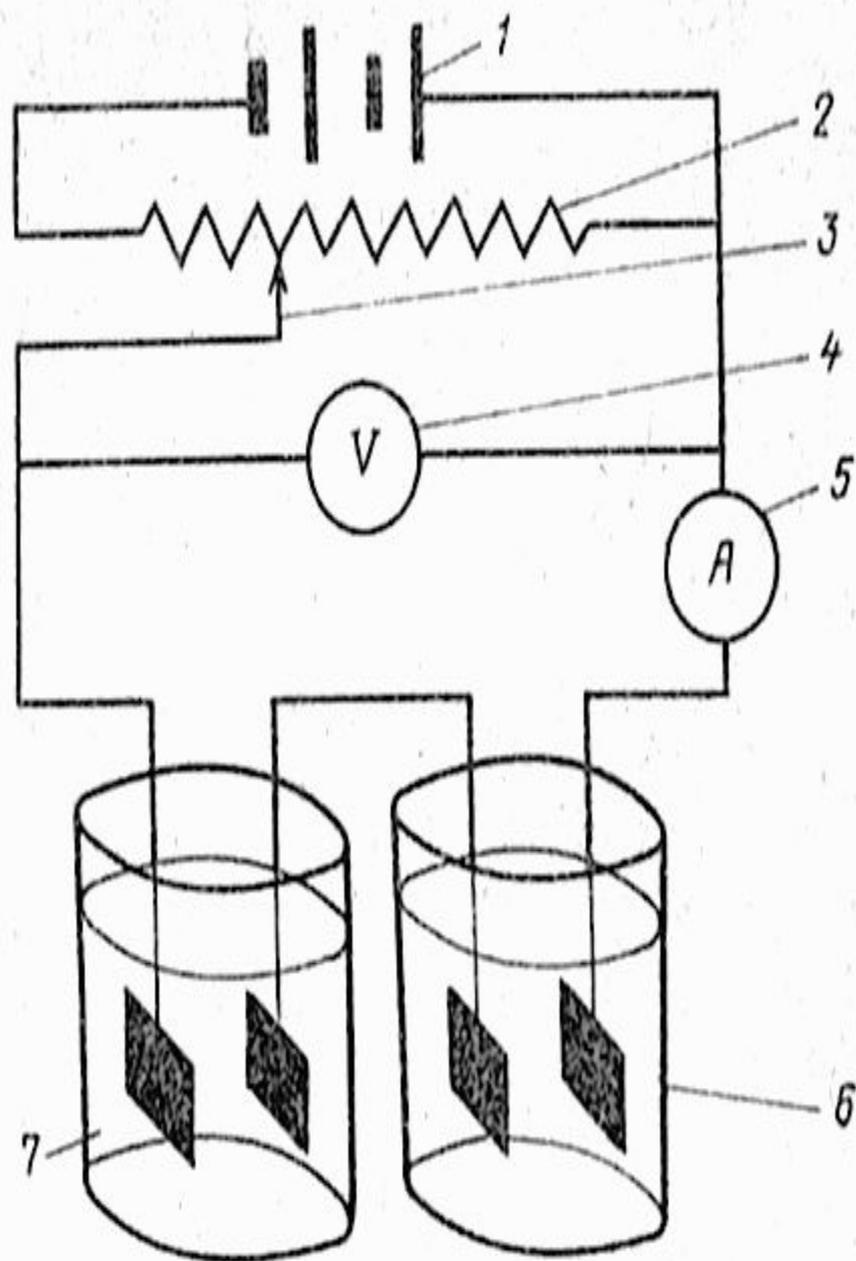
Рис. 10.26. Газовый кислородно-водородный кулонометр:

1 — платиновый электрод; 2 — раствор K_2SO_4 ; 3 — термометр; 4 — вода; 5 — бюретка

Водяной кулонометр состоит из термостатируемой градуированной бюретки, соединенной резиновой трубкой с уравнительной склянкой. В нижнюю часть бюретки впаяны два платиновых электрода. Бюретка и уравнительная склянка заполняются 1 М раствором сульфата натрия. При электролизе раствора на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. Оба газа собирают и определяют их объем. Температуру газа измеряют термометром, помещенным в водяную рубашку. Количество электричества рассчитывают по объему выделившегося газа.

Рис. П.5.1. Схема включения кулонометра:

1—источник постоянного тока; 2—реостат; 3—подвижной контакт реостата; 4—вольтметр; 5—амперметр; 6—кулонометр; 7—ячейка с анализируемым раствором



Прямая кулонометрия

- В основе метода – непосредственное электропревращение определяемого вещества на электроде. Метод пригоден для определения только электроактивных веществ (вещества способные окисляться или восстанавливаться на электроде).
- Проводится при постоянном потенциале рабочего электрода.
- Важно правильно выбрать величину E , чтобы устранить возможность протекания конкурирующих реакций и обеспечить ВПТ = 100%.
- Для этого предварительно в предполагаемых условиях проведения электролиза изучают зависимость I от E .
- Для полного окисления или восстановления требуется бесконечно большое время. Так как на практике полностью выделить на электроде определяемое вещество невозможно. Поэтому электролиз ведут не до $I=0$, а до некоторой небольшой величины, не меняющейся в течение некоторого времени.

Прямая кулонометрия

- Для ускорения завершения электролиза применяют электрод с достаточно большой S поверхности, малый V раствора, интенсивное перемешивание.
- При правильно выбранных условиях для завершения электролиза редко требуется более 30 мин.
- Точность метода не высока (1-2%).
- При использовании быстродействующего самописца чувствительность и точность метода можно увеличить.
- Современные приборы определяют 10^{-9} г вещества (при электролизе $t = 1000$ с, $I = 1$ мкА) с $D_{\text{отн.}} = 0,5\%$.
- Метод безэталонный, легко автоматизируемый.

Блок-схема кулонометрической установки (прямая кулонометрия)

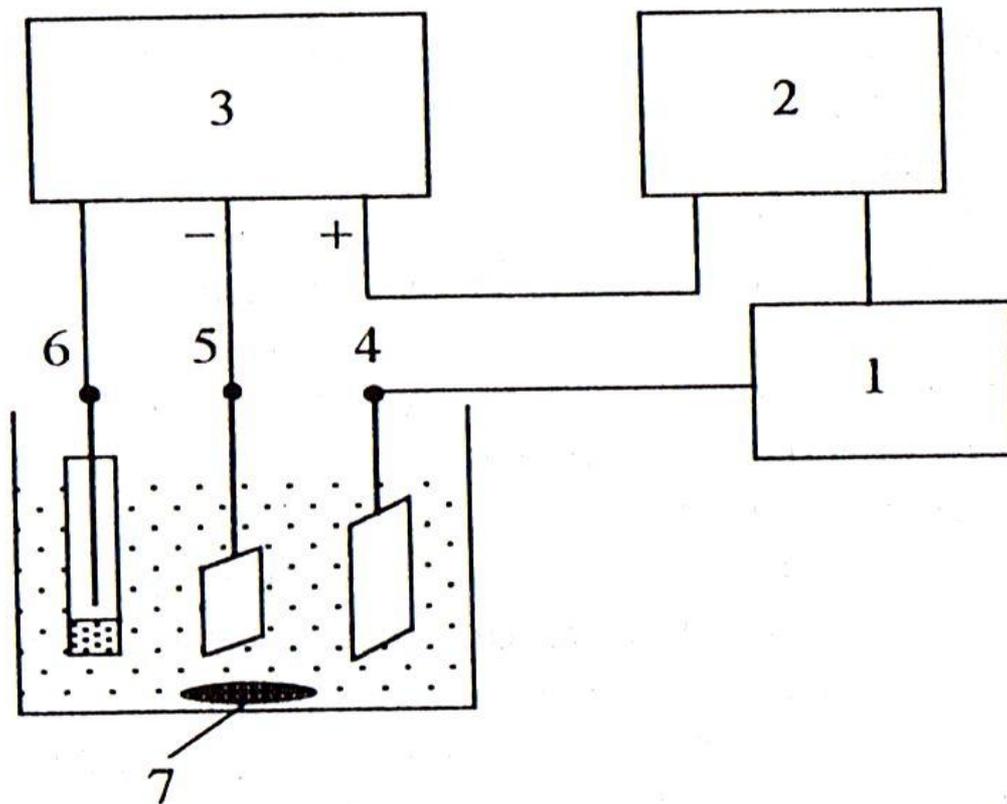
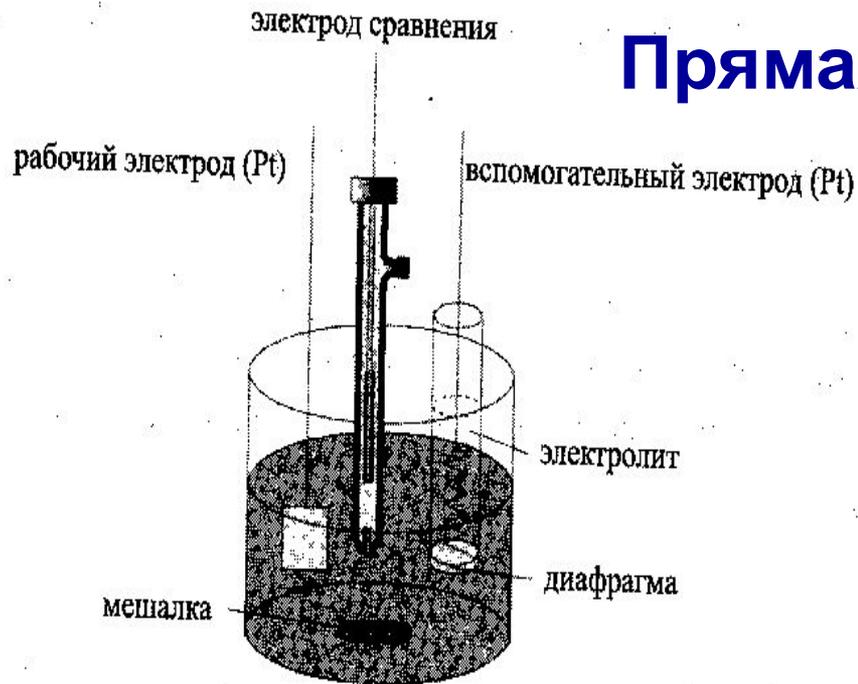


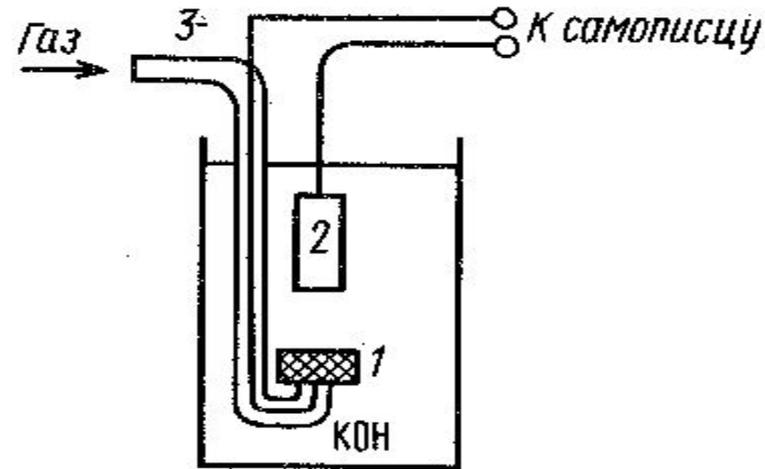
Рис. 15.8. Блок-схема установки для кулонометрических измерений при контролируемом потенциале

1 – кулонометр; 2 – регистратор; 3 – потенциостат; 4 – вспомогательный электрод; 5 – рабочий электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка

Прямая кулонометрия



Электрохимическая ячейка для потенциостатического кулонометрического анализа.



Ячейка для определения кислорода в газе методом прямой кулонометрии:

— катод (барботер) из губчатого серебра; 2 — анод из металлического кадмия; 3 — трубка для ввода анализируемого газа

При помощи *катодных реакций* можно определять многие ионы металлов — Bi(III) , Co(II) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) и другие — путем их восстановления до металла или до низших степеней окисления (Cr(VI) до Cr(III) , Fe(III) до Fe(II) и др.).

Анодные реакции на твердых электродах (платина, материалы на основе углерода) можно использовать для определения галогенид-ионов и SCN^- , а также As(III) (окисление до As(V)), Cr(II) (окисление до Cr(III)) и др.

Косвенная кулонометрия

- В процессе кулонометрического титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, получаемым в результате электрохимической реакции на электроде.
- Такой титрант называют электрогенерированным, а электрод, на котором получают электрогенерированный титрант, – генераторным.
- Часто для получения титранта в кулонометрии используют специально введенное в ячейку вещество, называемое вспомогательным реагентом (см. далее).
- Метод пригоден для определения как электроактивных (Fe^{2+}), так и неэлектроактивных ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) компонентов.

Блок-схема кулонометрической установки (косвенная кулонометрия)

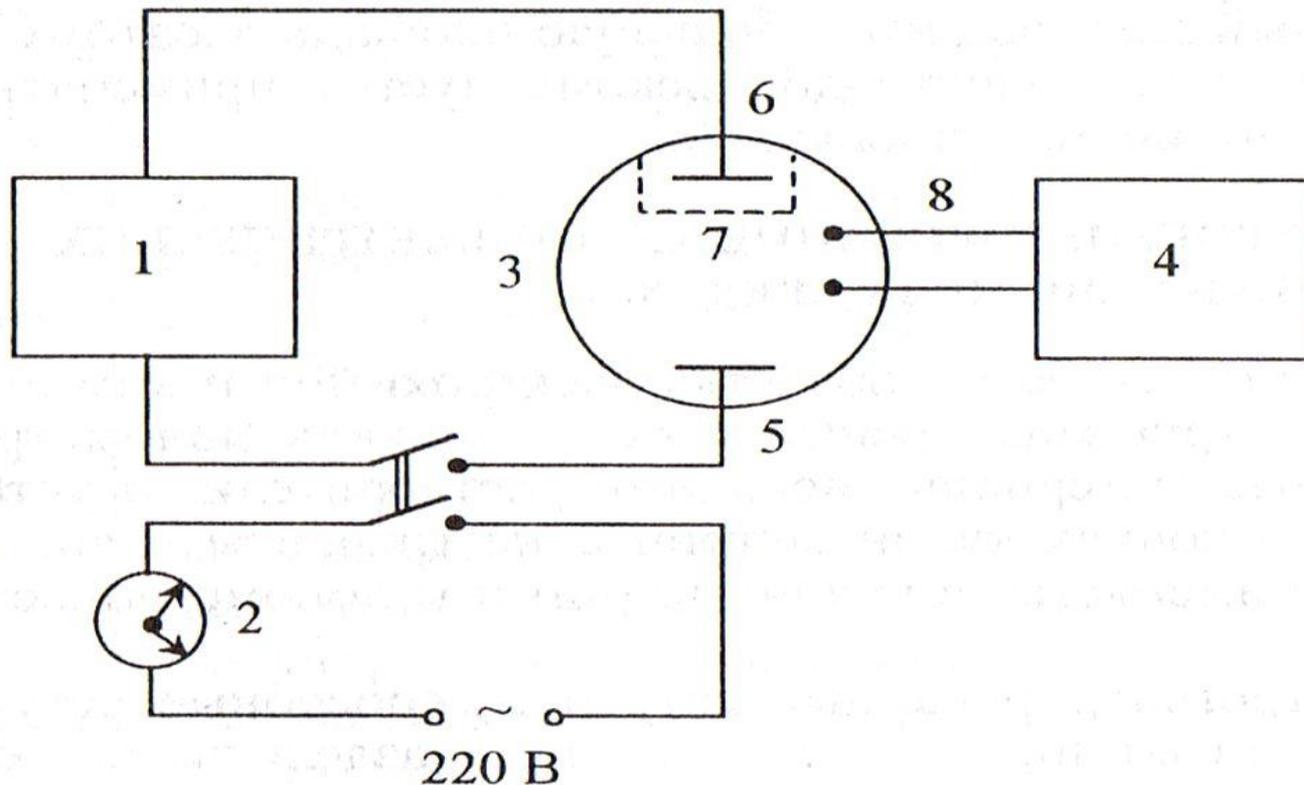


Рис. 15.9. Блок-схема установки для кулонометрического титрования

1 – источник постоянного тока (гальваностат); 2 – электронные часы; 3 – кулонометрическая ячейка; 4 – устройство для определения конечной точки титрования; 5 – генераторный электрод; 6 – вспомогательный электрод; 7 – пористая перегородка; 8 – электроды для установления конечной точки титрования

- **Существует два приема получения электрогенерированного титранта:**
- **С внутренней генерацией (синтез титранта и титрование определяемого вещества в одной ячейке),**
- **С внешней генерацией (синтез титранта и титрование определяемого вещества в разных ячейках).**
- **Электролитическое получение титранта ведут при постоянной силе тока. Для обеспечения 100% ВПТ в ячейку вводят избыток вспомогательного реагента, из которого получают титрант.**
- **Титрант генерируется в количестве, эквивалентном содержанию определяемого компонента, поэтому необходим надежный способ фиксирования КТТ (чаще потенциометрия, могут быть другие инструментальные и даже визуальные методы).**

Кулонометрические ячейки

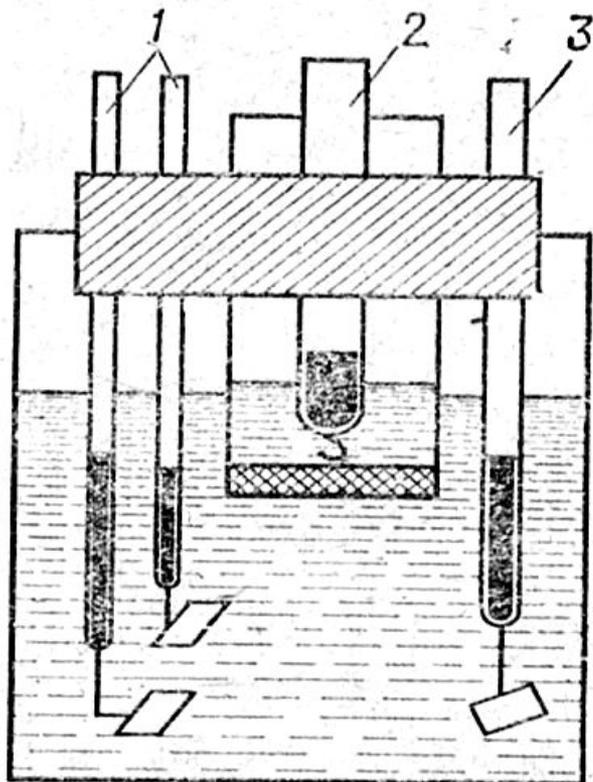


Рис. 10.6. Электролизер для кулонометрического титрования с внутренней генерацией титранта:

1 — индикаторные электроды; 2 — вспомогательный электрод; 3 — рабочий генераторный электрод

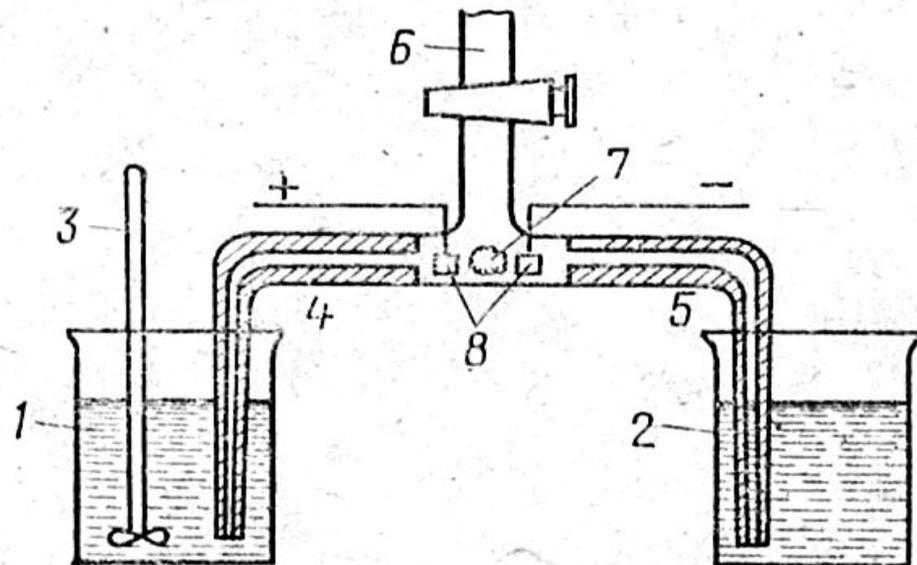


Рис. 10.7. Ячейка для кулонометрического титрования с внешним генерированием реагента

Косвенная кулонометрия

К источнику
постоянного тока

Достоинства кулонометрического титрования:

- Не надо заранее готовить, стандартизировать и хранить титранты.
- Генерацией можно получать титранты, которые не используются в обычных условиях (Cl_2 , Br_2 , CuCl и др.).
- Регулируя силу тока можно «добавлять» титрант очень маленькими порциями. Это сделать гораздо проще, чем бюреткой.

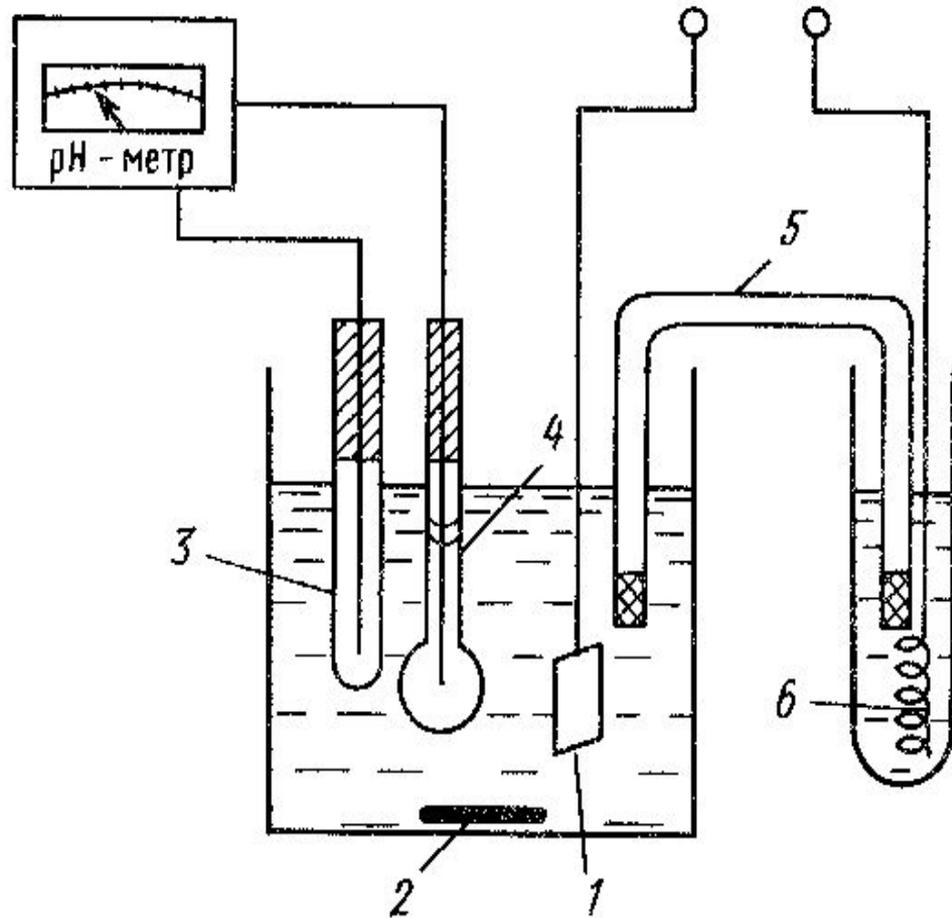


Схема установки для кулонометрического титрования кислоты

1 — генераторный Pt-катод для получения OH^- -ионов; 2 — магнитная мешалка; 3 — электрод сравнения; 4 — стеклянный электрод; 5 — мостик с насыщенным раствором KCl ; 6 — вспомогательный электрод

Применение кулонометрии



Применяется тогда, когда на электроде образуется непрочный осадок или осадок вообще не образуется и определить количество вещества по привесу электрода невозможно.

Экспресс-анализаторы углерода и серы.
Газоанализаторы на CO ; SO_2 ; H_2S ; CO_2 ; Cl_2 и др.

Институт Л. С. Толдова
Людмила Федоровна



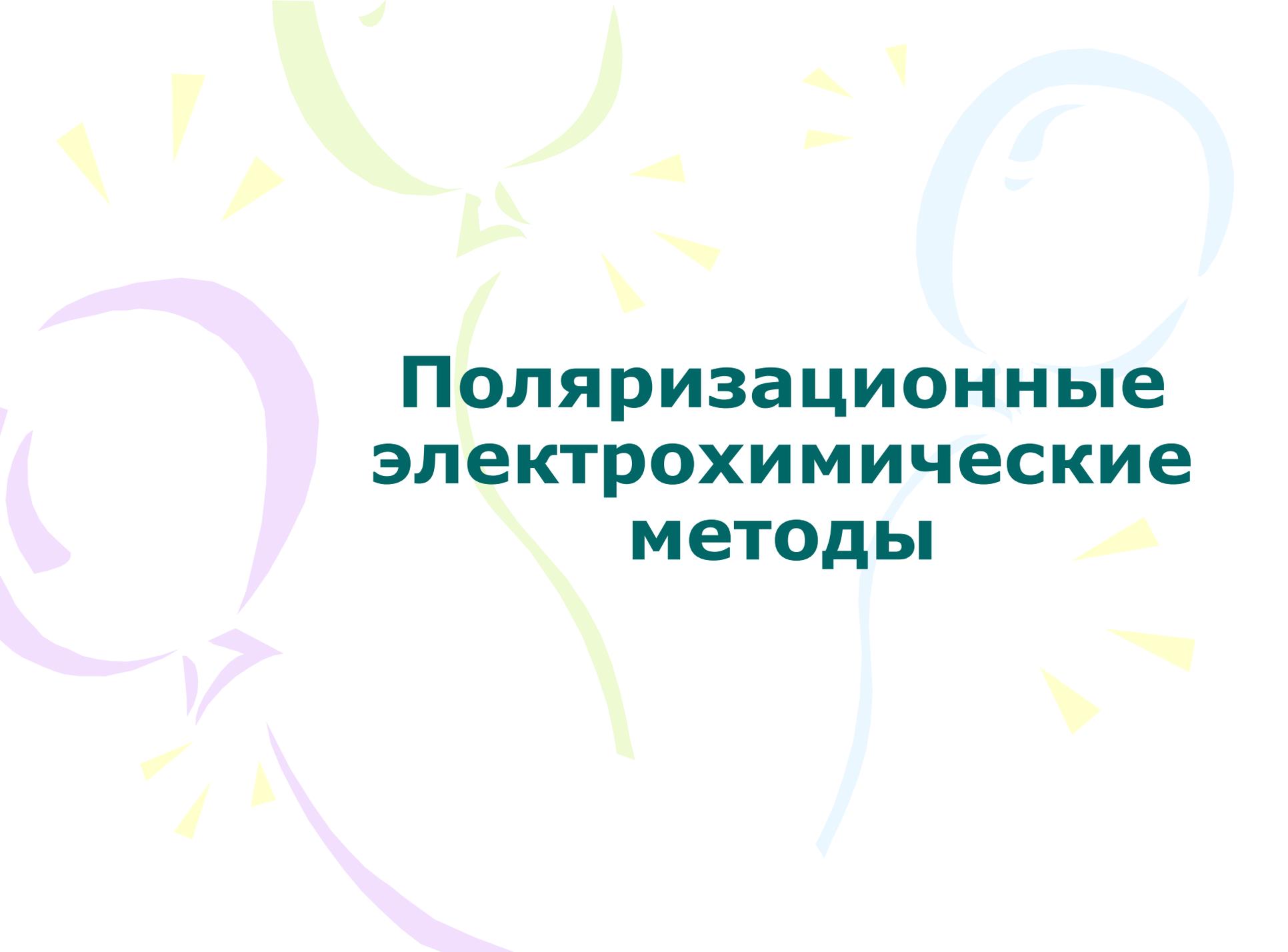
TOC-Vws, TOC-Vcsh
TOC-Vcsh with
Autosampler ASI-V



TOC-Ve

TOC-Vwp, TOC-Vcpn
TOC-Vcpn with
Autosampler ASI-V and PC



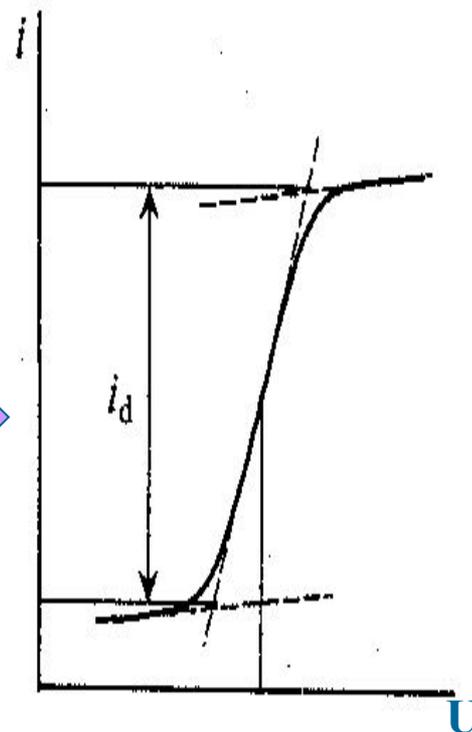
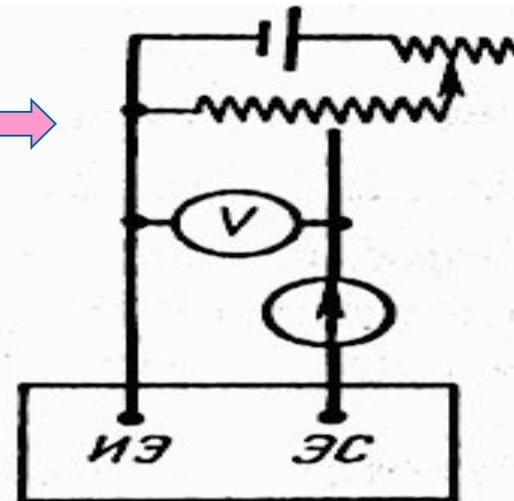
The background features several large, stylized, overlapping swirls in shades of purple, green, and light blue. Interspersed among these swirls are numerous small, yellow, starburst-like shapes, some pointing towards the center and others pointing outwards, creating a dynamic and celebratory feel.

Поляризационные электрохимические методы



Термин *поляризация* и его различные производные, такие как *поляризованный*, *поляризуемый* и *неполяризуемый* электроды, используется независимо от того, какая причина обуславливает отклонение E от $E_{j=0}$. Возникновение поляризации может быть связано с химическими или физическими изменениями электродов, вызванными прохождением через них тока, с замедленной скоростью переноса вещества к электроду, медленным внедрением ионов в кристаллическую решетку или с медленным выводом их из нее. Имеются и другие причины поляризации, например, замедленный перенос заряда или низкая скорость химической реакции, предшествующей его переносу.

- Дана ячейка с двумя Ag электродами.
- На катоде выделяется столько Ag, сколько растворяется на аноде.
- При малом напряжении U поляризации не наблюдается – зависимость силы тока от напряжения является линейной в соответствии с законом Ома.
- Начиная с некоторого значения U , график этой зависимости отклоняется от прямой линии и в конце концов становится параллельным оси абсцисс.
- При этом достигается значение предельного тока I_d .



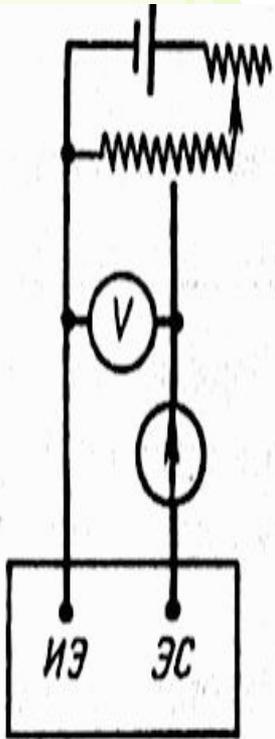
- **Причина поляризации** состоит в том, что разряд ионов на электродах при достаточно высоких U протекает быстрее, чем перемещение Ag^+ в растворе.
- В результате этого на катоде наблюдается обеднение, а на аноде – обогащение Ag^+ . Поэтому **анод по отношению к катоду приобретает дополнительный отрицательный заряд.**
- Возникающая при этом разность потенциалов направлена противоположно внешнему напряжению и препятствует дальнейшему увеличению силы тока.
- Возникновение **напряжения поляризации** можно объяснить и на основании уравнения Нернста: согласно ему, между электродами возникает ΔE , обусловленная различиями в концентрациях Ag^+ около электродов. **Этот тип поляризации называют диффузионной или концентрационной поляризацией. Обычно она обратима.**

Встречаются и необратимые виды поляризации:

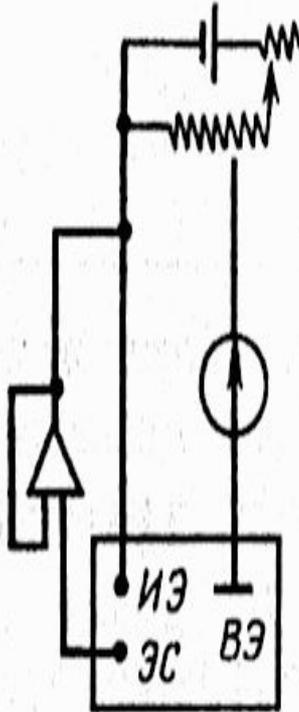
- **Омическая поляризация** – обусловлена образованием слоя продуктов электрохимической реакции на поверхности электродов.
- **Поляризация перехода** – связана с малой скоростью обмена электронами на электродах.
- В аналитической химии широко используются поляризационные методы, основанные на поляризации электродов.
- Электрохимические методы, основанные на использовании поляризующихся индикаторных электродов, называются поляризационными или вольтамперометрическими методами.

Вольтамперометрические методы

- Основаны на **расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм)**, полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.
- Вольтамперограмма дает качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на **индикаторном микроэлектроде**.



а



б

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки.

Особенность ячейки – большое различие площадей поверхности электродов.

Индикаторный микроэлектрод имеет площадь поверхности значительно меньше, чем электрод сравнения, поэтому плотность тока на нем во много раз больше. Из-за этого налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод и он поляризуется.

Третий электрод – вспомогательный, он служит токоотводом от индикаторного электрода, обеспечивая постоянство потенциала электрода сравнения.

ИКСОС. Л.К. № 10. Попова
Людмила Федоровна

Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейки для вольтамперометрических измерений:

ИЭ — индикаторный электрод; ЭС — электрод сравнения; ВЭ — вспомогательный электрод

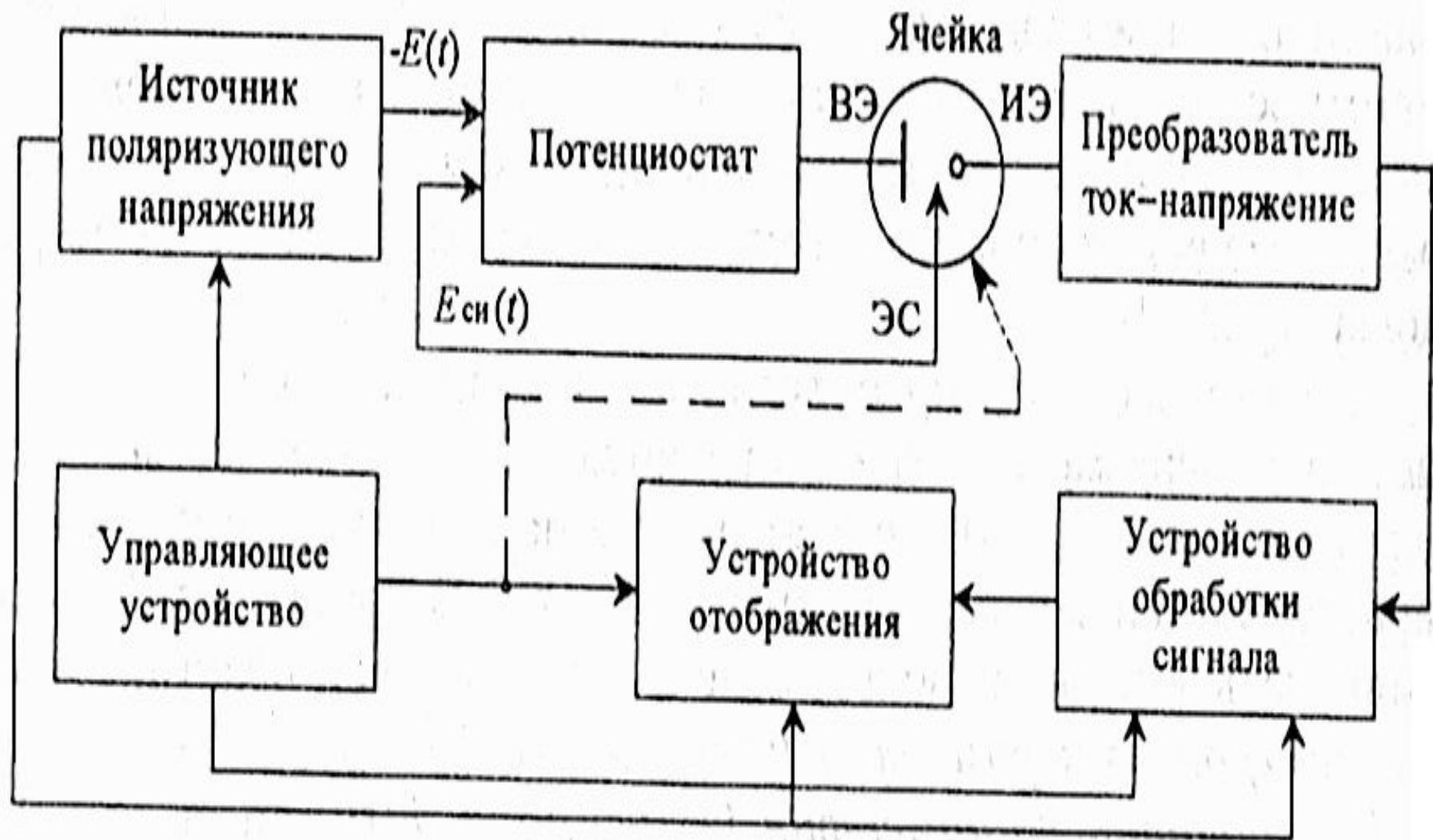


Рис. 9.2. Общая функциональная схема вольтамперографа



Полярография

ИЭ ртутные

Классическая

Современная

Поляризационные методы

Вольтамперометрические методы

Инверсионная вольтамперометрия

ИЭ твердые ртутные пленочные

ИЭ твердые стационарные и вращающиеся

Прямая

Косвенная

Собственно вольтамперометрия

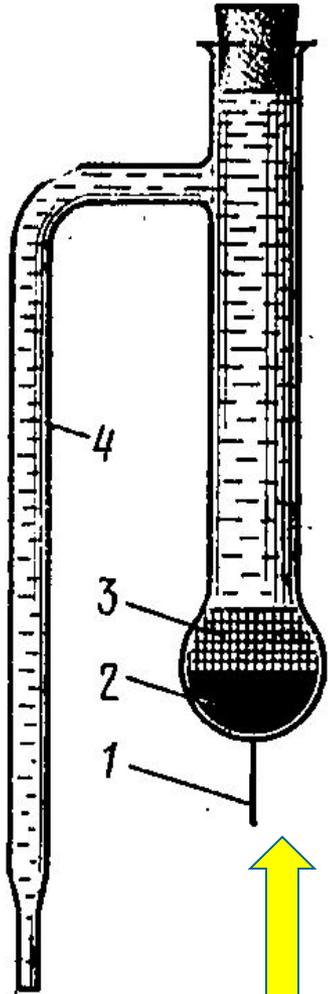
Поляризуемые и неполяризуемые электроды

Поляризация электрода означает, что электрод, несмотря на приложенное напряжение, не проводит электрический ток.

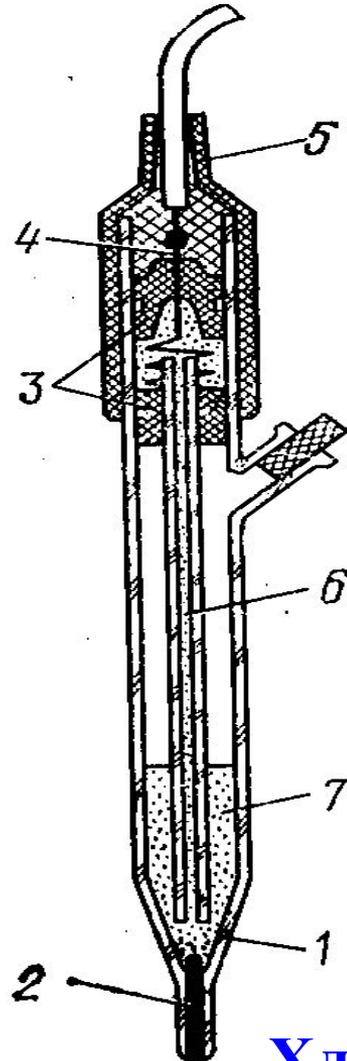
Все электроды поляризуемы лишь в некоторой ограниченной области потенциалов. Твердые электроды — стеклоуглеродные, графитовые, платиновые, золотые — в водных растворах поляризуемы в области приблизительно от -1 до $+1$ В. Ртутный электрод обладает чрезвычайно высоким перенапряжением разряда ионов водорода и потому в отрицательной области поляризуем вплоть до -2 В. В положительной же области он, наоборот, поляризуем в довольно малом диапазоне — лишь до $+0,2$ В.

Неполяризуемые электроды не изменяют своего потенциала при прохождении тока. К таким электродам относятся, в частности, электроды сравнения известных нам типов — каломельный и хлоридсеребряный. Их потенциалы постоянны и равны, соответственно, $0,242$ и $0,197$ В независимо от силы тока в цепи.

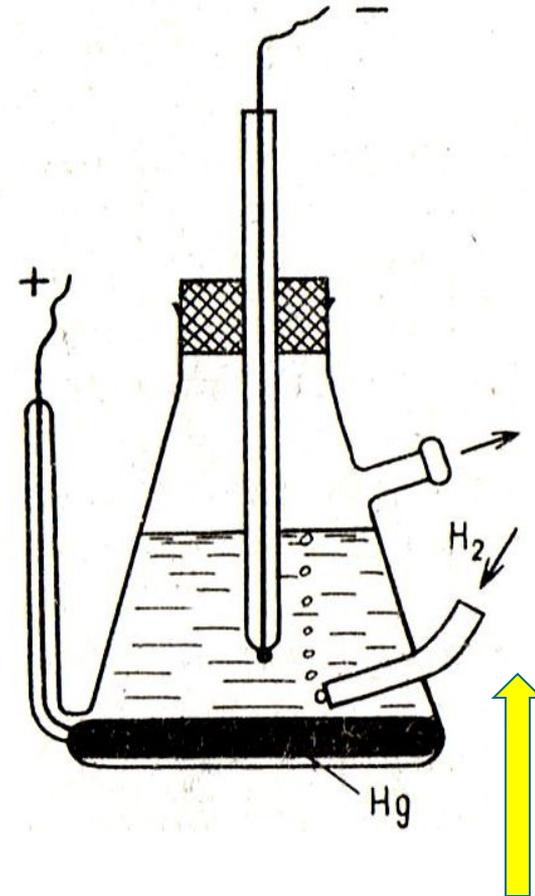
Электроды сравнения



Каломельный электрод

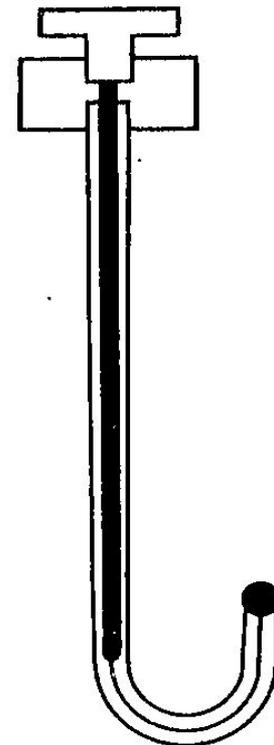
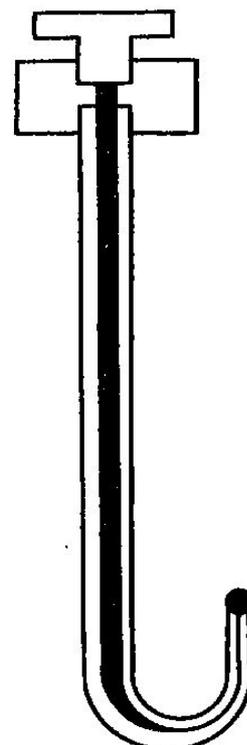
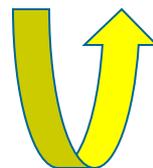
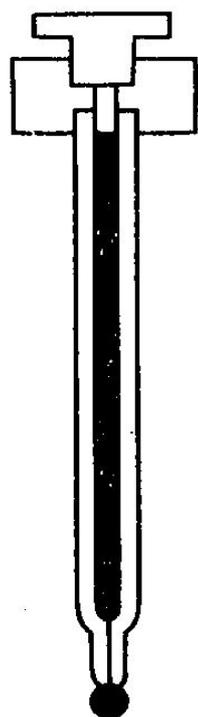
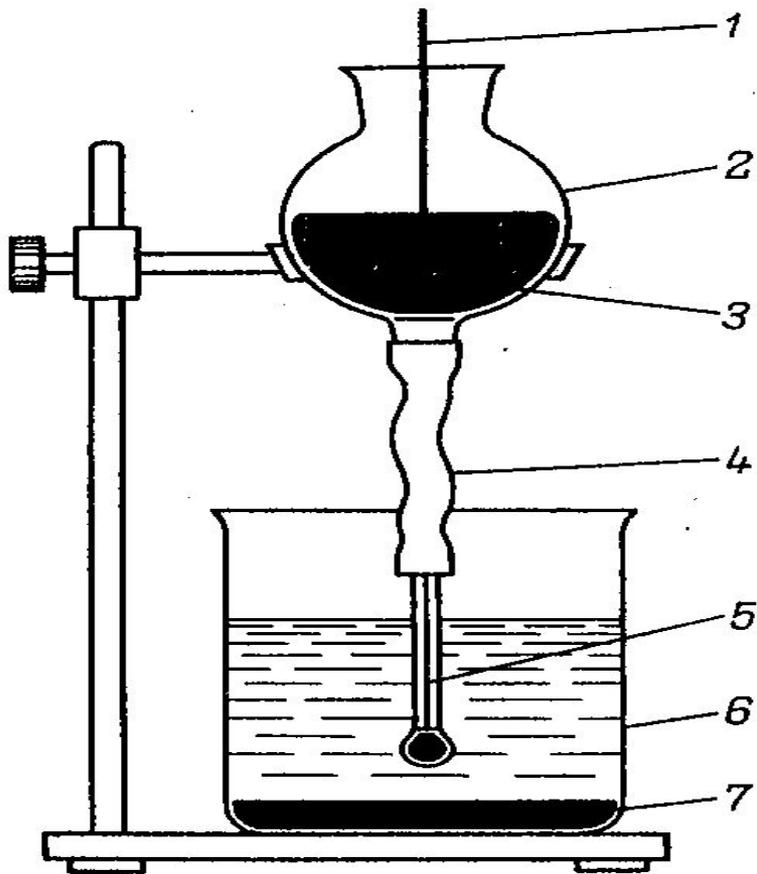


Хлоридсеребряный электрод



Донная ртуть

Индикаторные ртутные электроды



Ртутные электроды с выдавливаемой каплей:

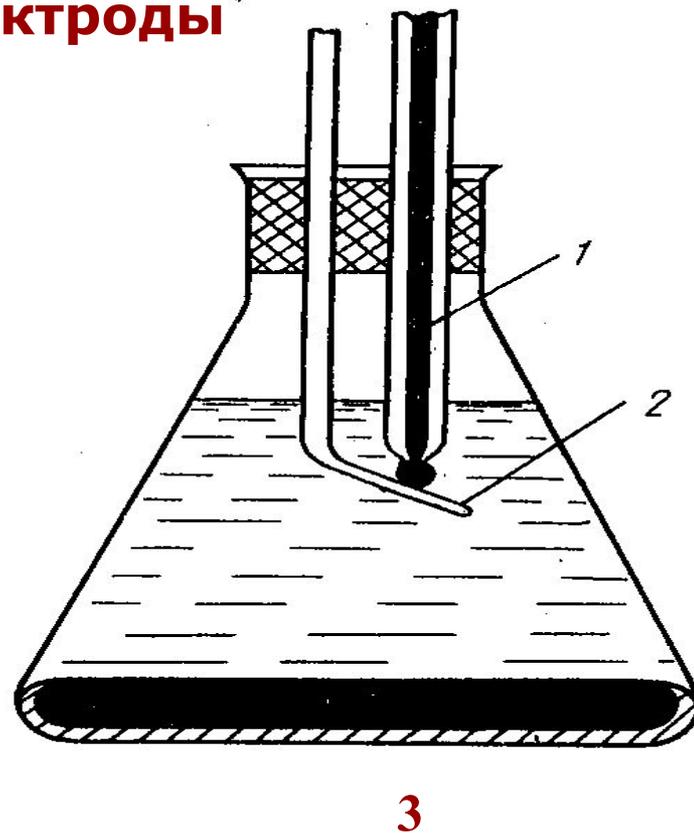
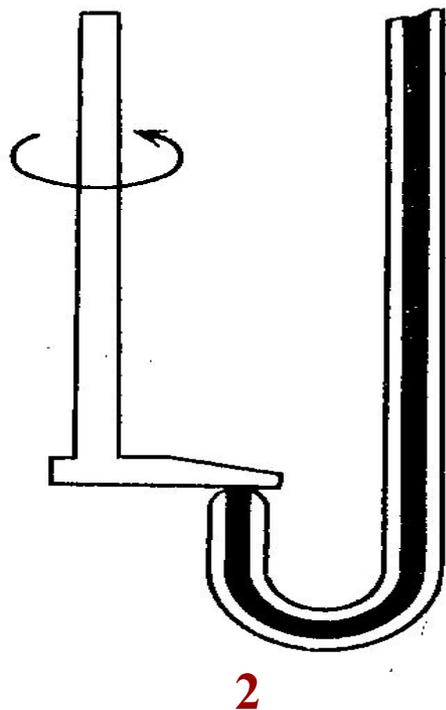
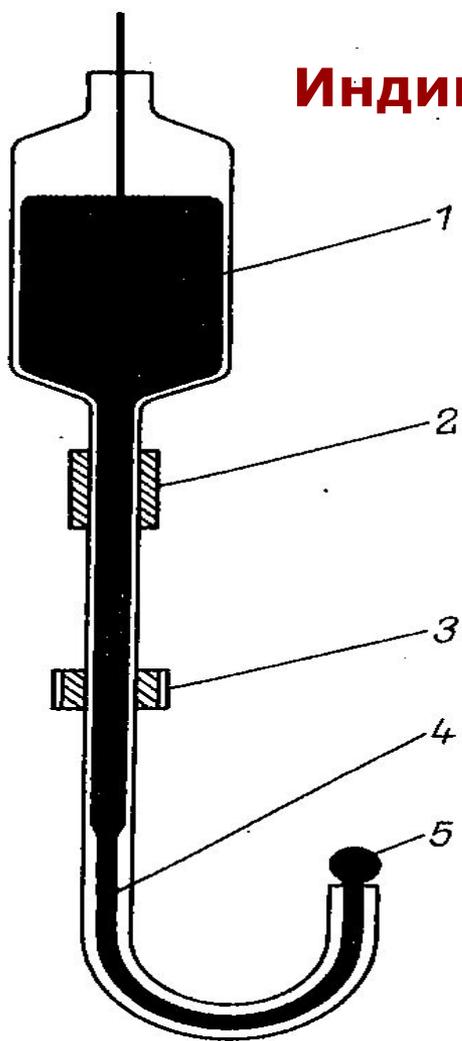
a -- с висящей каплей; *б* -- с малой каплей; *в* -- с большой каплей

Ртутный капельный электрод:

1 -- контактный провод; 2 -- сосуд; 3 -- ртуть; 4 -- резиновый или полиэтиленовый шланг; 5 -- капилляр; 6 -- электролитическая ячейка; 7 -- донная ртуть

). Попова
ровна

Индикаторные ртутные электроды



1 Вращающийся ртутный электрод:

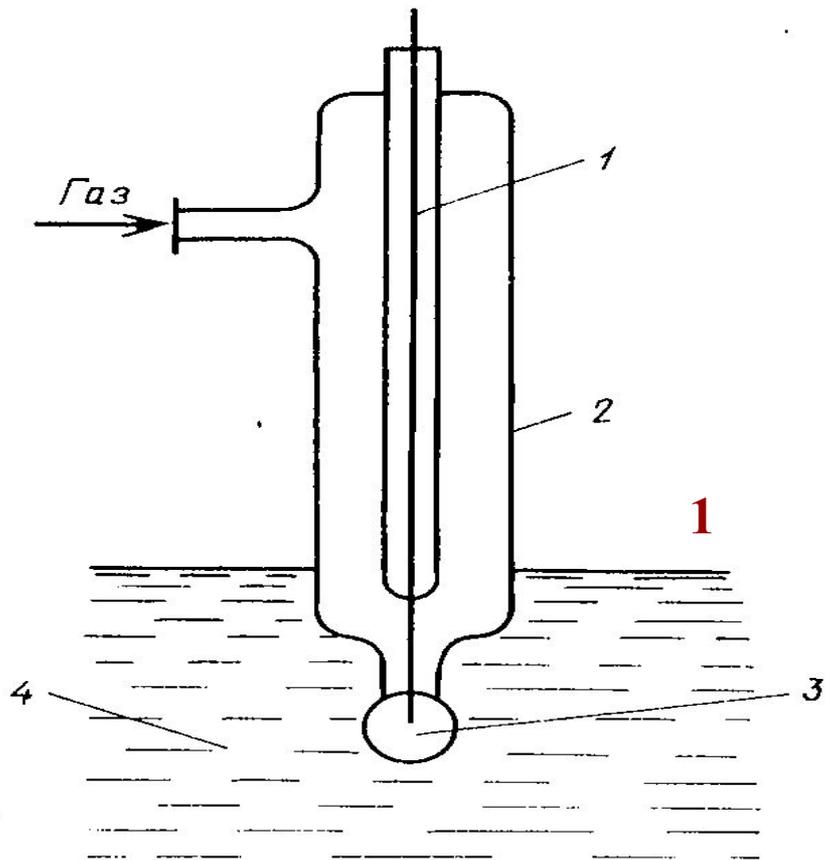
1 – сосуд с ртутью; 2 – скользящая муфта; 3 – механизм для вращения; 4 – капилляр; 5 – ртутная капля

2 Электрод с принудительным отрывом капли с помощью вращающегося флажка

3 Электрод с принудительным отрывом капли с помощью лопаточки:

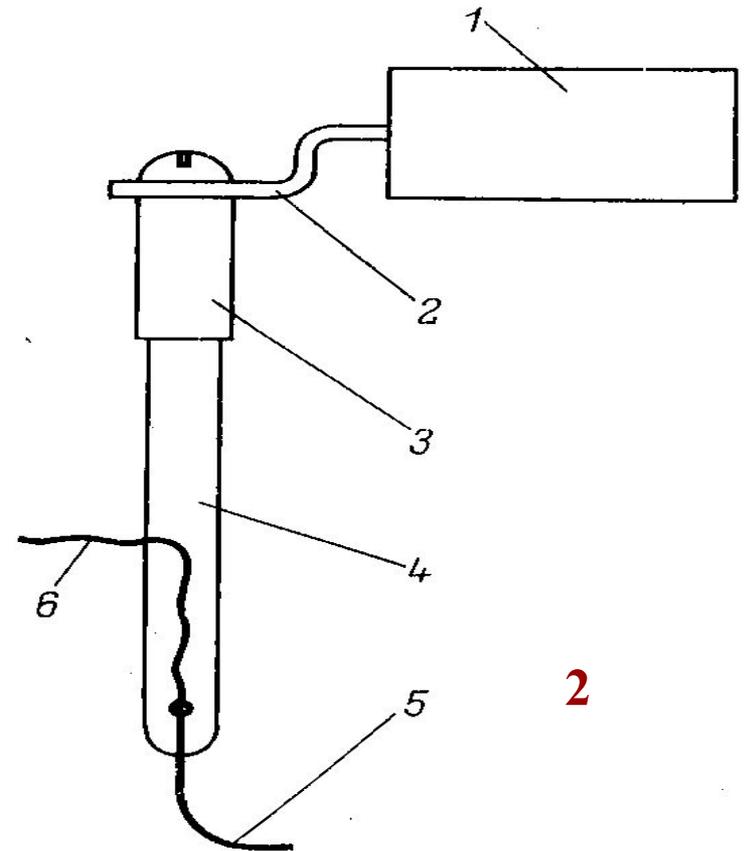
1 – капилляр; 2 – лопаточка

Твердые индикаторные электроды



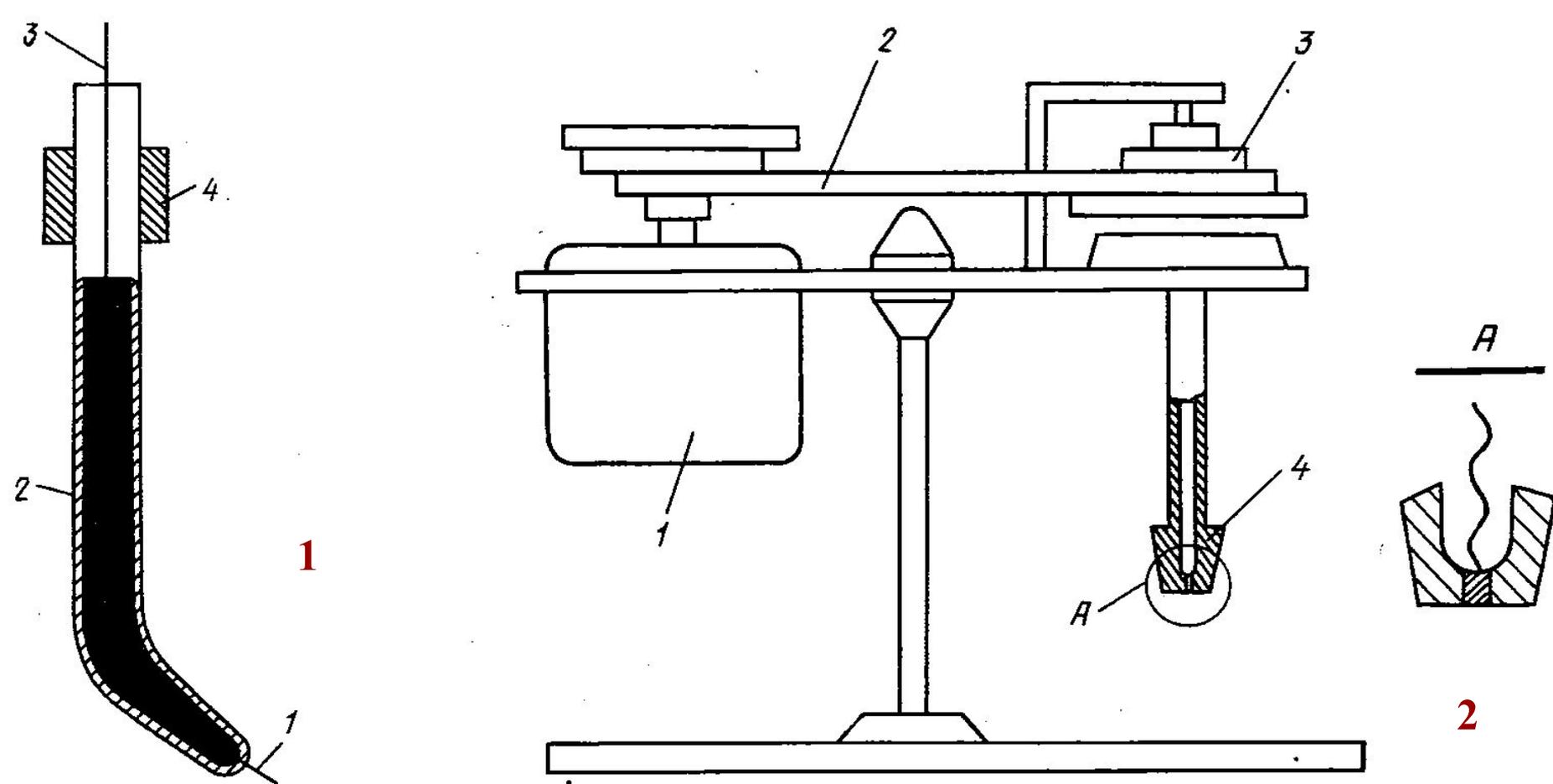
1 Макающийся электрод:

1 - платиновая проволока; 2 - стеклянная трубка; 3 - пузырек газа; 4 - жидкость



2 Вибрирующий электрод:

1 - вибратор; 2 - якорь; 3 - муфта; 4 - стеклянная трубка; 5 - платиновый микроэлектрод; 6 - соединительный провод



Твердые индикаторные электроды

1 Вращающийся игольчатый микроэлектрод:

1 – платиновый проволочный электрод; 2 – стеклянная трубка; 3 – контактный провод; 4 – скользящая муфта

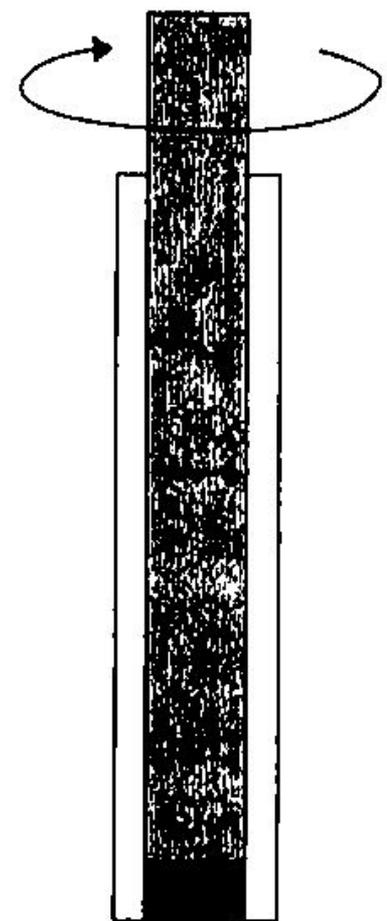
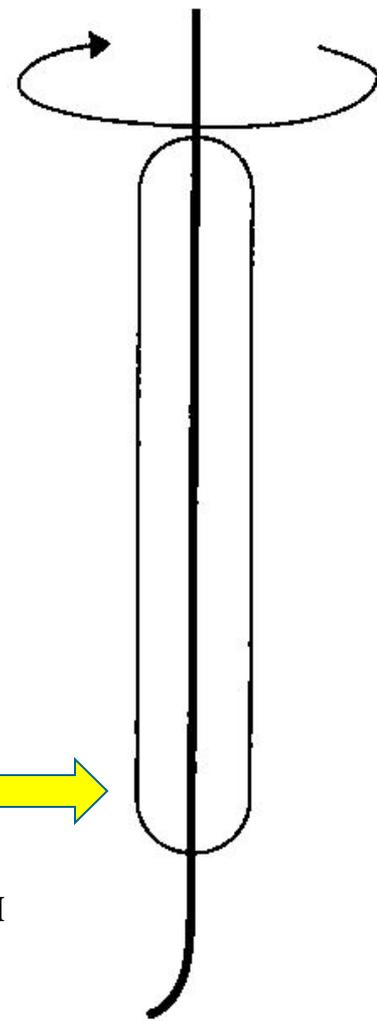
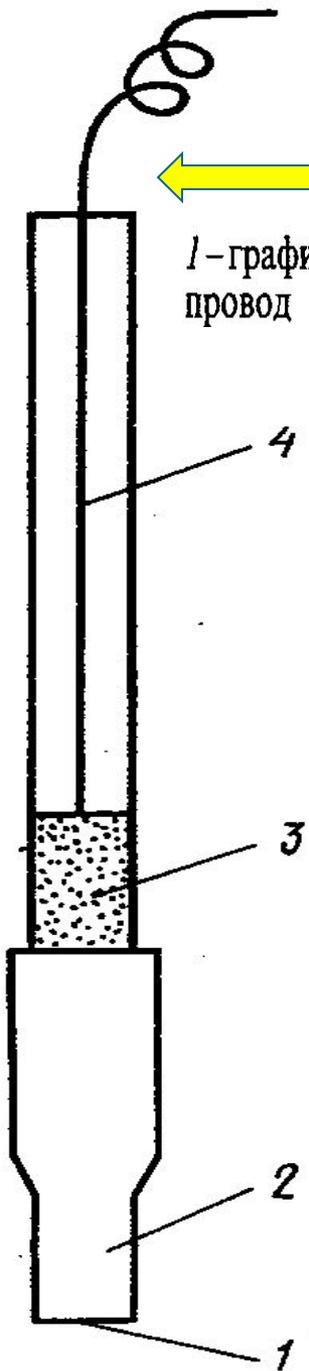
2 Дисковый электрод:

1 – электромотор; 2 – ременная передача; 3 – набор дисков; 4 – электрод

Твердые индикаторные электроды

← Графитовый электрод:

1 – графитовый торец; 2 – трубка из изоляционного материала; 3 – угольный порошок; 4 – контактный провод



→ Вращающиеся электроды:
Платиновый.
Стеклоуглеродный
ДИСКОВЫЙ.

МККОС. Л.К. № 1
Людмила Фед

Классическая полярография

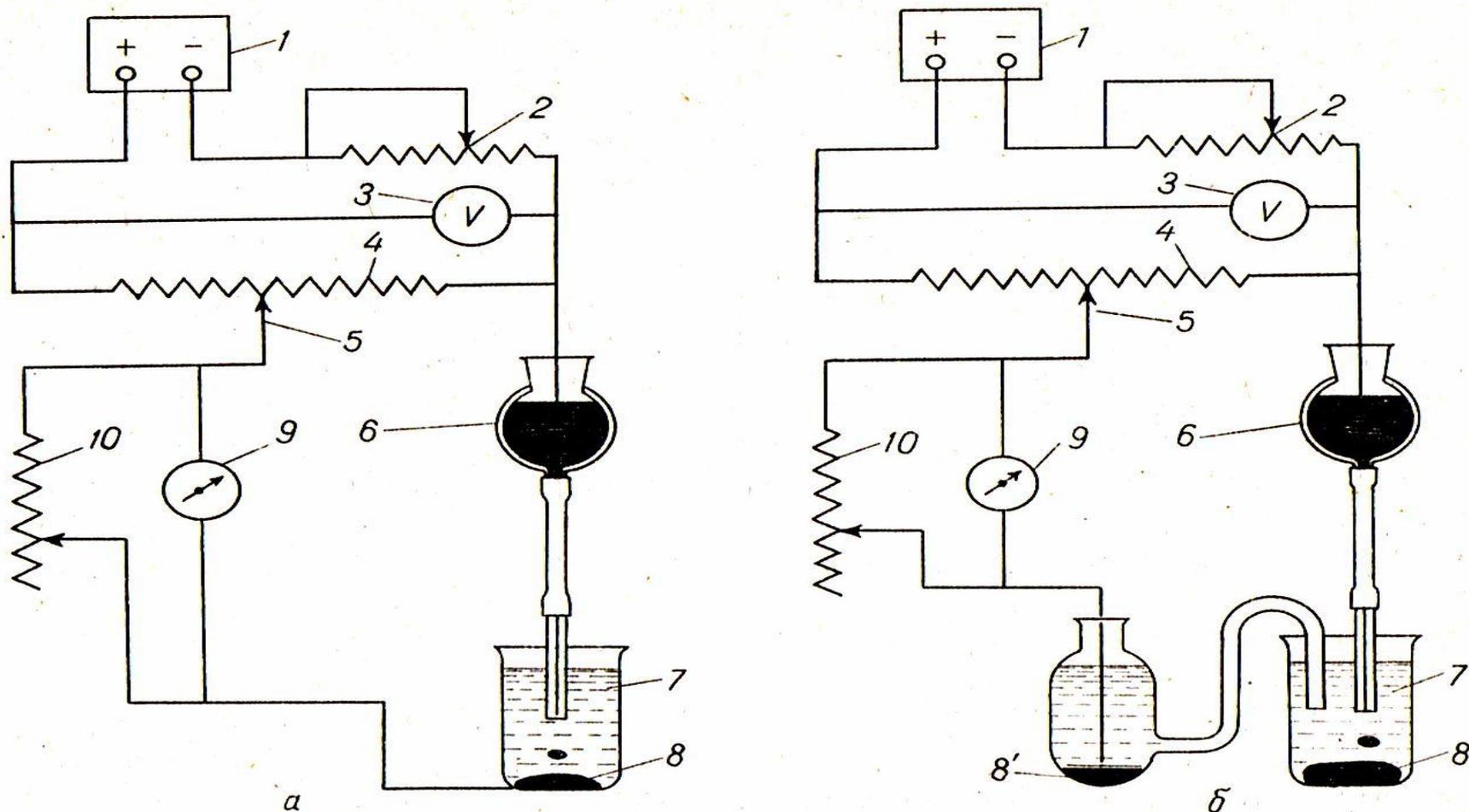


Рис. П.6.9. Принципиальные схемы полярографа с внутренним (а) и внешним (б) анодами:

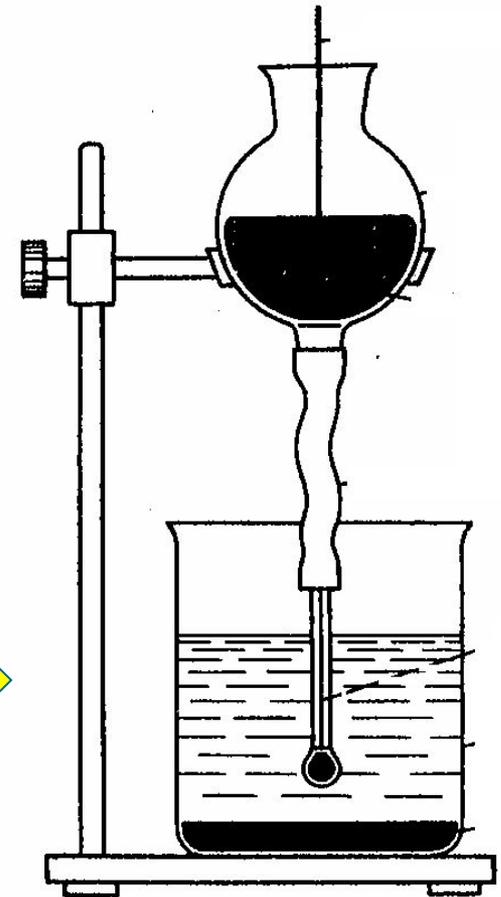
1 – источник постоянного тока; 2 – реостат; 3 – вольтметр; 4 – реохорд; 5 – подвижной контакт реохорда; 6 – ртутный капающий электрод; 7 – электролизер; 8 – ртутный анод; 8' – каломельный электрод; 9 – гальванометр; 10 – шунт гальванометра

Достоинства:

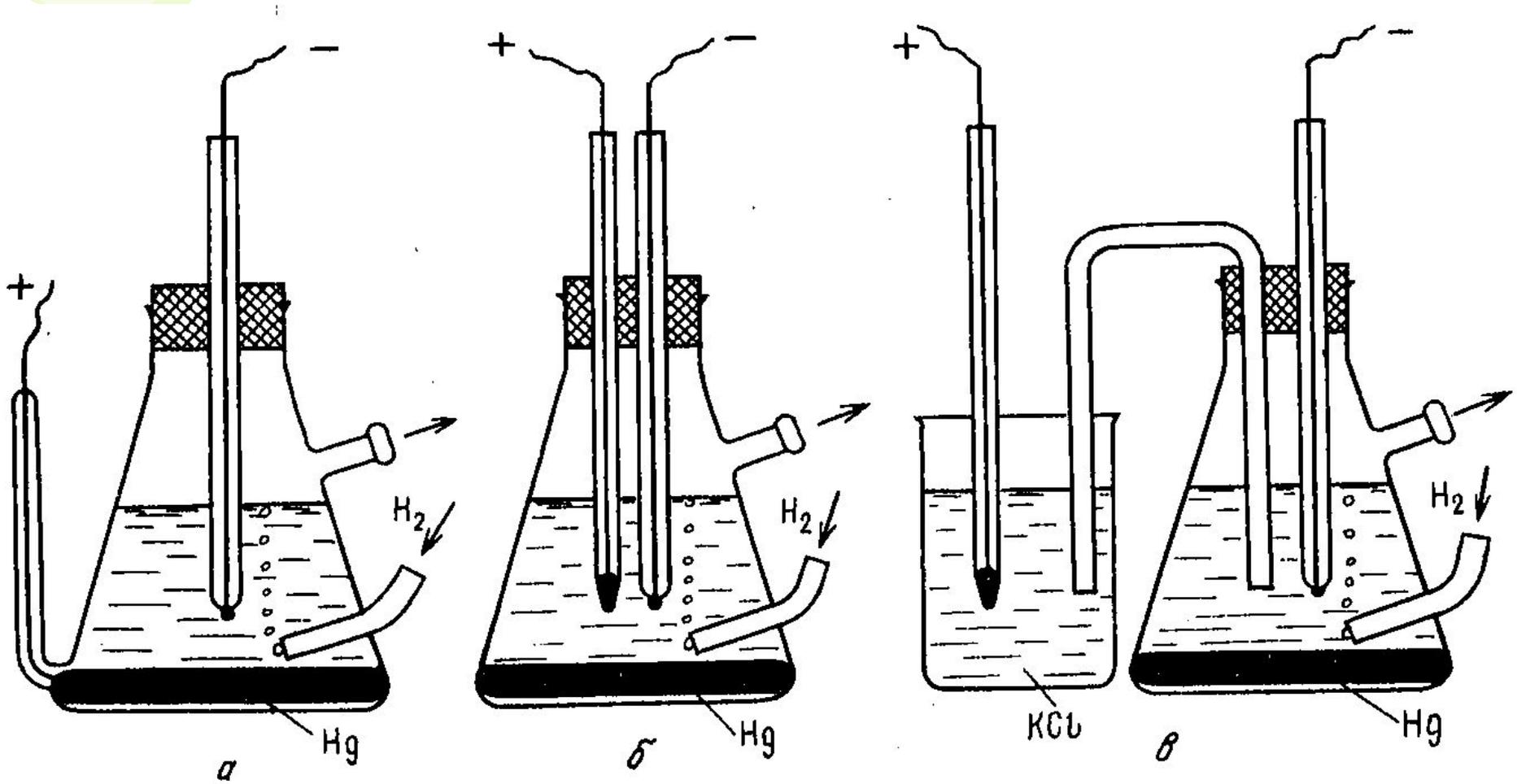
- Из-за постоянной скорости вытекания капля величина их поверхности хорошо воспроизводится.
- Периодическое обновление Hg позволяет постоянно иметь чистую поверхность электрода.
- Катод – маленькая капля Hg – плотность тока велика, это обуславливает получение хорошей полярограммы.
- Область поляризации электрода широка: $(-1,2) - (-1,5)$ В для кислых растворов; $(-2,0) - (-2,2)$ В для нейтральных и щелочных растворов. Это позволяет анализировать многие вещества.
- Протоны на Hg капле восстанавливаются с большим перенапряжением, поэтому можно полярографировать катионы металлов, стоящие в ряду напряжений до H, вплоть до щелочных Me.

Недостатки:

- Громоздкость и хрупкость конструкции.
- Капилляр может засориться.
- Hg токсична.



Полярографические ячейки



Основные типы полярографических ячеек:

а — ячейка с донной ртутью; *б* — ячейка с каломельным электродом в анализируемом растворе; *в* — ячейка с каломельным электродом, соединенным с раствором электролитическим мостиком

- Внешнее напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (Hg), потенциала анода (электрод сравнения) и преодоления сопротивления раствора (омическое падение напряжения, IR):

$$E = (E_a - E_k) + IR.$$

- То есть на поляризацию индикаторного электрода расходуется только часть налагаемого напряжения. Но при условии, что S поверхности анода во много раз больше, чем катода, поляризацией анода можно пренебречь, т.к. из-за малой плотности тока его потенциал остается практически постоянным ($E_a = 0$):

$$E = (-E_k) + IR.$$

- Если сопротивление раствора уменьшить, то и слагаемым IR можно пренебречь. Для снижения сопротивления в анализируемый раствор вводят избыток индифферентного электролита (или просто фона). В качестве фона пригодны различные соли щелочных и щелочноземельных Me , растворы кислот, щелочей, буферные смеси ($IR = 0$). При этих условиях напряжение, подаваемое на ячейку, численно равно потенциалу индикаторного микроэлектрода:

$$E = (-E_k).$$

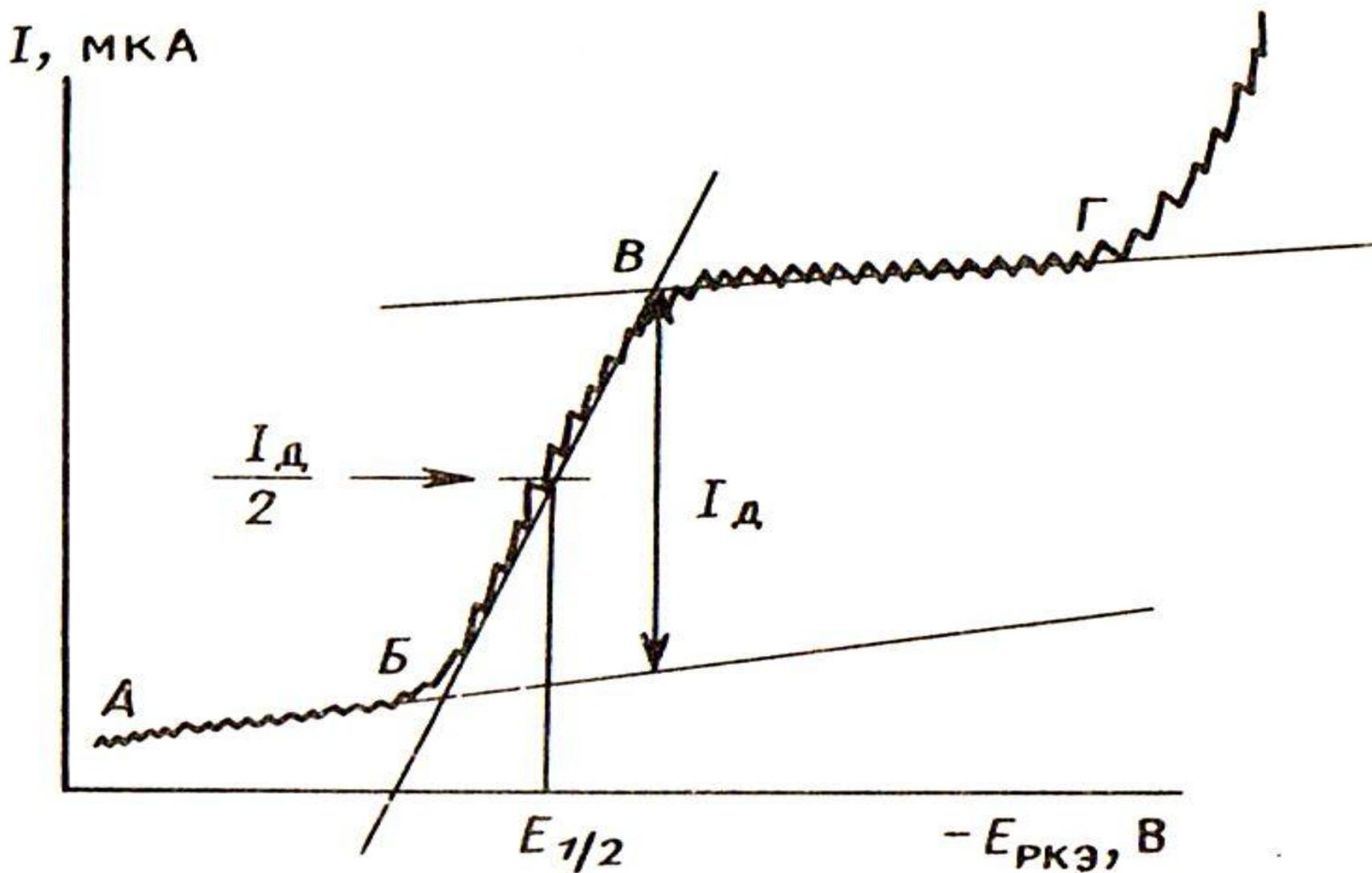
- Последнее позволяет при получении полярографической кривой откладывать по оси абсцисс величину подаваемого на электроды напряжения.
- Нормальный вид этой кривой часто нарушается появлением острых или пологих горбов (максимумов первого или второго рода), которые могут быть обусловлены разными причинами.

Перед регистрацией полярограммы необходимо удалить из раствора растворенный кислород (растворимость 10^{-4} м/л), который восстанавливается на Hg электроде и мешает определению большинства веществ.

Способы удаления кислорода:

- **Пропуская ток какого-либо электрохимически инертного газа (азот, гелий, аргон). Ячейка должна быть герметичной. Время удаления кислорода 15-20 минут.**
- **Добавление избытка сульфита натрия в виде твердой соли или насыщенного раствора. **Что при этом происходит?** Время удаления кислорода 5-10 минут.**

Вольтамперограмма и ее характеристики



Классическая полярограмма в идеализированном виде изображена на рис. 10.30. Ее характеризуют три параметра: сила тока I , мкА (или пропорциональная величина — высота волны, мм), потенциал в точке максимального наклона $E_{1/2}$, В, называемый потенциалом полуволны, и наклон, мВ. Они и позволяют использовать полярографию как метод анализа (сила тока пропорциональна концентрации) и исследования ($E_{1/2}$ и наклон зависят от природы вещества).

Как видно из рис. 10.30, полярограмма состоит из трех участков: пологого участка $A—B$ от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, участка $B—В$, характеризующегося резким подъемом тока за счет электрохимической реакции, и, наконец, участка $В—Г$, соответствующего установлению практически постоянного значения тока. Подъем тока в точке $Г$ обусловлен новой электрохимической реакцией. Рассмотрим каждый из этих участков подробнее.

- Наличие **остаточного тока (АБ)** обусловлено двумя причинами:
- Могут восстанавливаться легковосстанавливающиеся примеси (чаще всего это плохо удаленный кислород).
- Образование двойного электрического слоя (молекулярного конденсатора). Такой конденсатор формируется и заряжается на каждой вытекающей капле, поэтому даже **в отсутствие электроактивных веществ через ячейку протекает ток – его называют конденсационным или емкостным током (I_c)**.

- Потенциал в точке (Б) – потенциал выделения. Он отвечает началу электрохимической реакции восстановления ионов Me^{n+} на индикаторном электроде с образованием амальгамы:



- С этого момента электрод деполяризуется, т. е. рост потенциала электрода отстает от роста налагаемого внешнего напряжения.
- Вещество (катион), участвующее в электрохимической реакции и вызывающее деполяризацию электрода, называют деполяризатором. Он может быть доставлен к поверхности микроэлектрода как в результате диффузии, так и другими способами (миграция, конвекция):

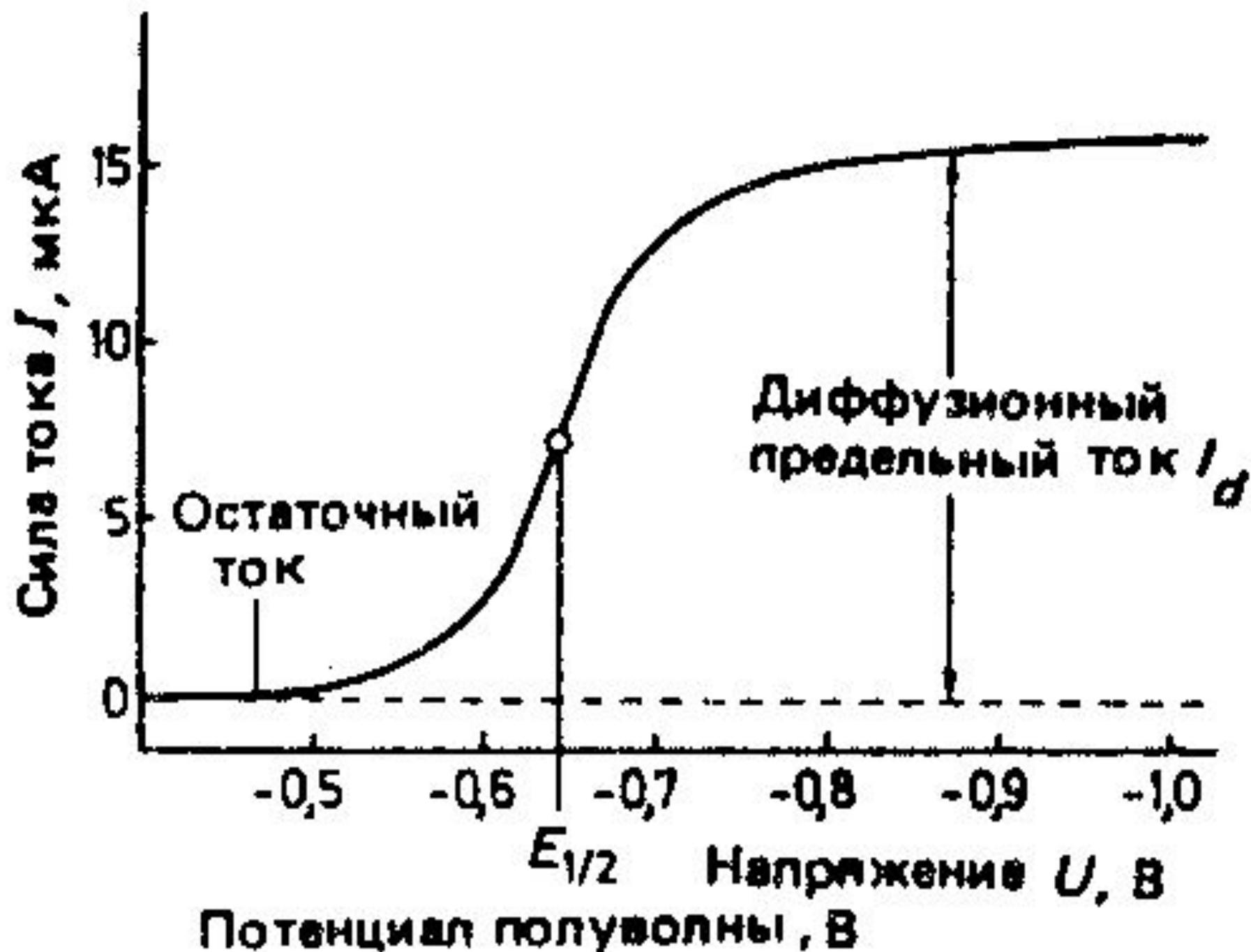
- **Миграция ионов к катоду обусловлена действием его электрического поля.**
- **В результате механической или тепловой конвекции раствор перемешивается, способствуя подводу деполяризатора к поверхности электрода.**
- **Но если раствор не перемешивать, не встряхивать, поддерживать $t^0 - \text{const}$, то можно считать, что основным способом подвода деполяризатора к поверхности электрода будет диффузия. Почему? Объяснения далее.**

- **Участок (БВ)** – здесь идет рост тока (I), достигающий в определенный момент (в точке В) максимальной постоянной величины, называемой **предельным током**. Потенциал в точке **максимального наклона ($E_{1/2}$)** называется **потенциалом полуволны**.
- **Участок (ВГ)** – здесь сила тока (I) практически не зависит от потенциала электрода.
- В этот момент электрод обладает энергией, достаточной для восстановления всех находящихся вблизи поверхности катионов **деполяризатора**.

- При этом возникает приэлектродный слой, где концентрация деполяризатора падает практически до 0 за счет высокой скорости переноса электронов с электрода и быстрого восстановления катионов.
- В результате обеднения приэлектродного слоя по сравнению с объемом раствора, где концентрация катионов равна исходной, возникает градиент концентраций, вызывающий диффузию катионов в обедненный приэлектродный слой.

- Диффундирующие к поверхности электрода катионы восстанавливаются, но т.к. разность концентраций между электродным слоем и массой раствора практически не меняется из-за протекания ничтожно малых токов, предельный ток на участке (ВГ) остается постоянным.
- Он остается постоянным до потенциала, когда на электроде начнется новая электрохимическая реакция с участием другого катиона-деполяризатора.
- Тогда будет наблюдаться новый подъем силы тока.
- Ток, обусловленный электрохимической реакцией называют **фарадеевским (I_F)**, подчеркивая его связь с процессом электролиза.

- **Предельный ток складывается из фарадеевского, миграционного и конвекционного токов. Поэтому, чтобы получить простую функциональную зависимость силы тока от концентрации деполяризатора, нужно устранить миграционную и конвекционную составляющие и создать условия при которых предельный ток обуславливался только диффузией деполяризатора. Сделать это не сложно:**
 - **Наличие избытка ионов фонового электролита (уменьшение миграционного тока).**
 - **Если при регистрации полярограммы раствор не перемешивать, не встряхивать, поддерживать $t^0 - \text{const}$ (исчезнут механическая и тепловая конвекции).**



Качественный полярографический анализ

Прямая полярография

В основе лежит величина потенциала полуволны $E_{1/2}$, характеризующая природу вещества-деполяризатора. Его числовое значение показывает, насколько легко восстанавливается на электроде данное вещество.

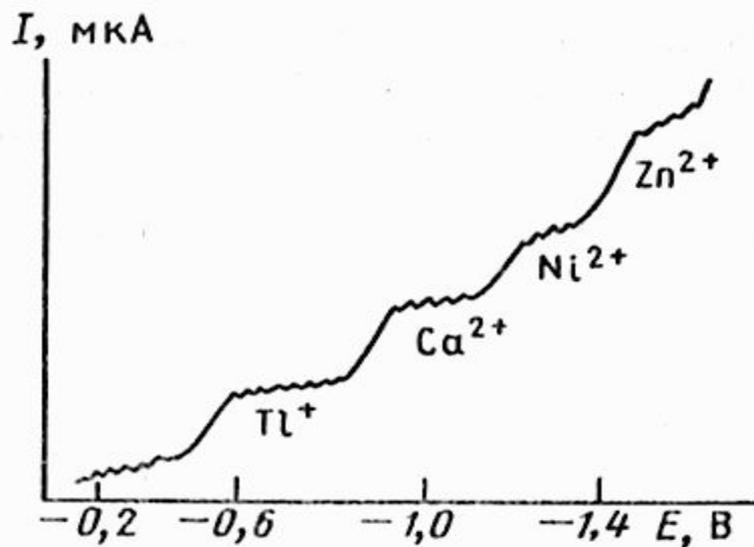


Рис. 10.6. Полярограмма смеси, содержащей по $1 \cdot 10^{-3}$ М Tl (I), Cd (II), Ni (II) и Zn (II) на фоне 1 М $NH_3 + 1$ М NH_4Cl

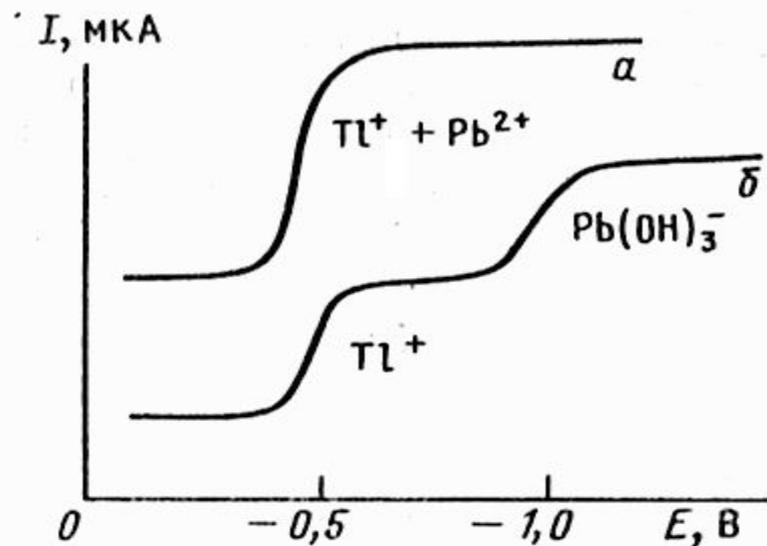


Рис. 10.7. Полярограммы смеси таллия (I) и свинца (II) на фоне 0,1 М HNO_3 (а) и 1 М KOH (б)

Качественный полярографический анализ

Дифференциальная полярография

Применяется при анализе смесей, содержащих вещества с близкими потенциалами полуволны.

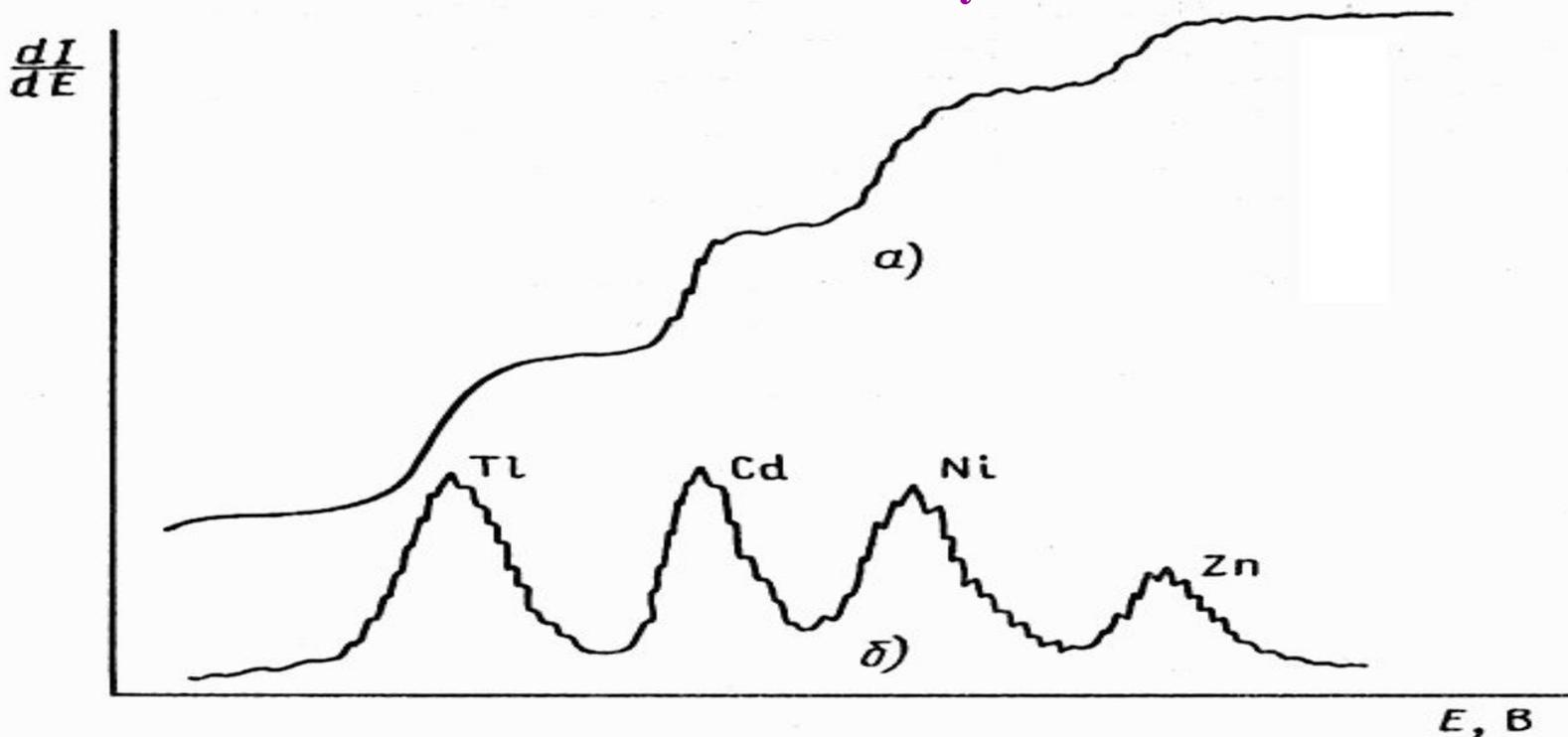


Рис. 10.10. Интегральная (а) и дифференциальная (б) полярограммы смеси $5 \cdot 10^{-4}$ М Тl (I), Cd (II), Ni (II) и Zn (II) на фоне 0,1 М аммиачного буферного раствора

Количественный полярографический анализ

❖ Основан на непосредственном применении уравнения Ильковича.

❖ Экспериментальные способы определения концентрации:

• способ градуировочного графика;

• способ добавок:

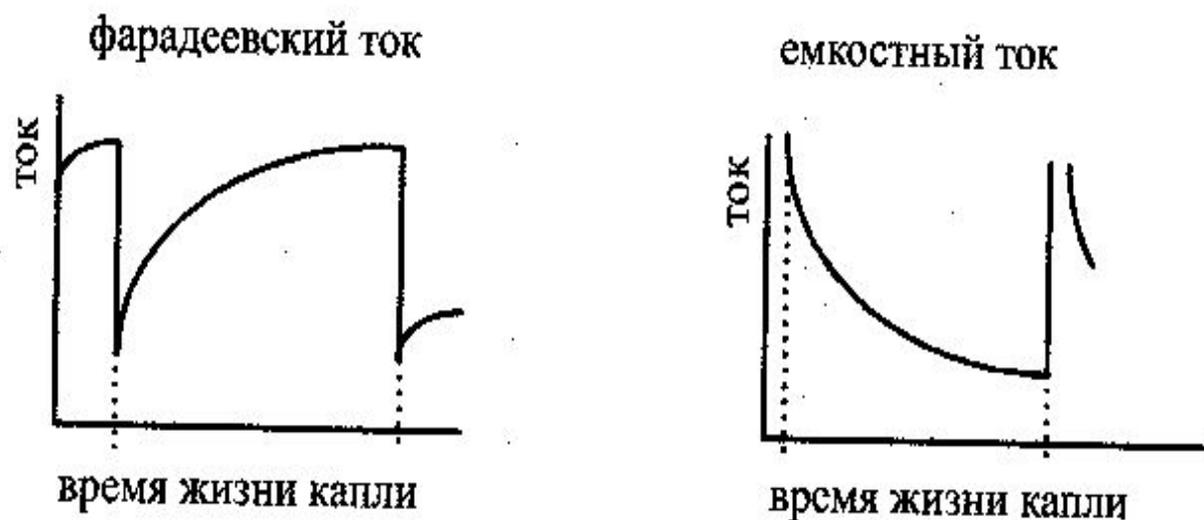
$$C_x = C_{ст.} \cdot [I_x / (I_{x+ст.} - I_x)];$$

• способ стандартных растворов:

$$C_x = C_{ст} \cdot (h_x / h_{ст}).$$

Современная аппаратура

позволяет измерять ток в конце жизни капли, где отношение фарадеевского и емкостного токов наибольшее.



Зависимости фарадеевского и емкостного токов на ртутном капающем электроде от времени.

Преимуществом ртутного капающего электрода по сравнению с твердыми электродами является *постоянное возобновление поверхности*. Пределы обнаружения большинства ионов в методе классической полярографии составляют 10^{-5} – 10^{-6} М.

Современные разновидности полярности

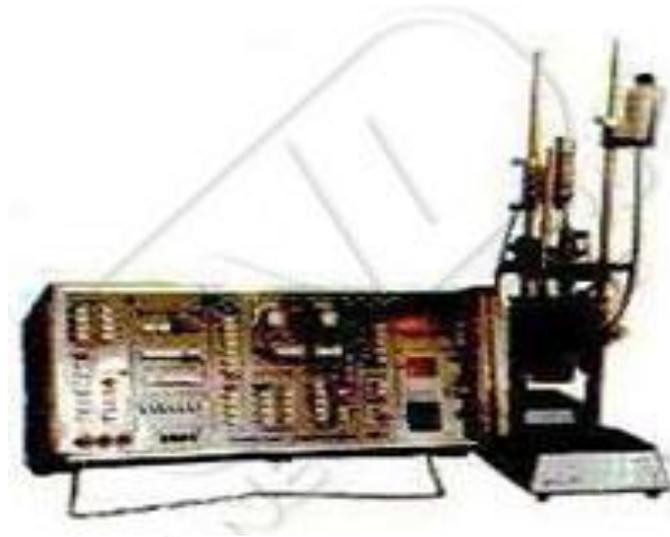


Улучшают
Соотношение:

$$\frac{I_F}{I_C}$$

За счет: Увеличения I_F (ОП, ИВА);
Уменьшения I_C (ИП, ПП);
Разделения I_F и I_C (ПП).

МККОС. Л.К. № 10. Попова
Людмила Федоровна

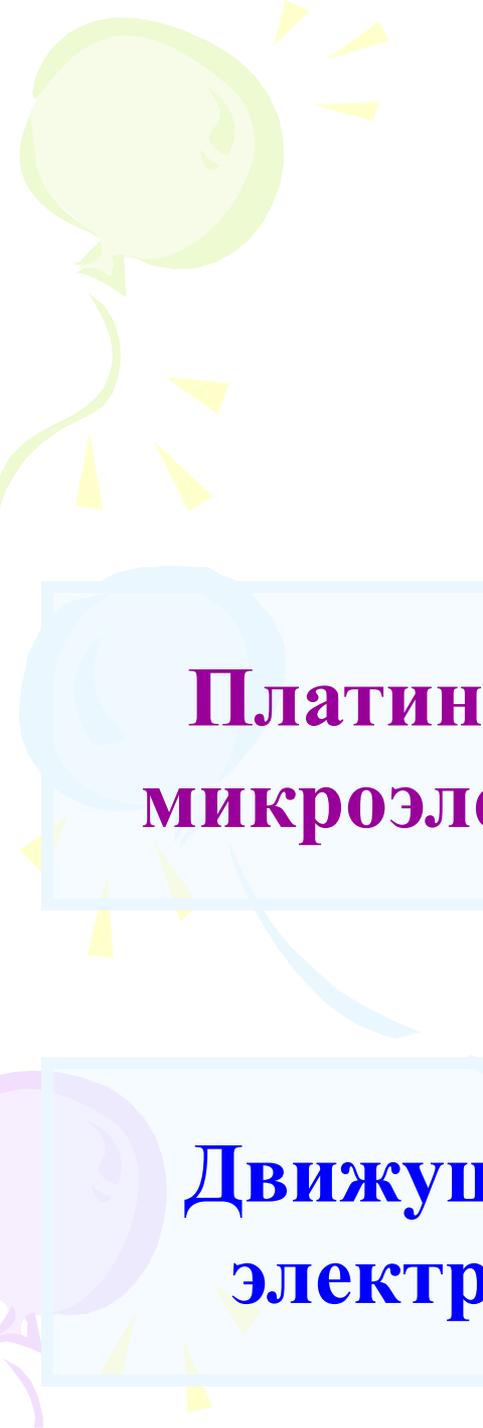


Вольтамперометрия

Это поляризационные электрохимические методы, основанные на изучении вольтамперограмм, полученных с любым твердым индикаторным электродом (кроме ртутного капающего электрода).

Классификация:

- Собственно вольтамперометрия:
- Прямая вольтамперометрия.
- Косвенная вольтамперометрия или амперометрическое титрование.
- Инверсионная вольтамперометрия (ИВА), ее можно отнести также и к современной полярографии. Почему?



**Индикаторные
электроды собственно
вольтамперометрии
(твердые)**

**Платиновый
микроэлектрод**

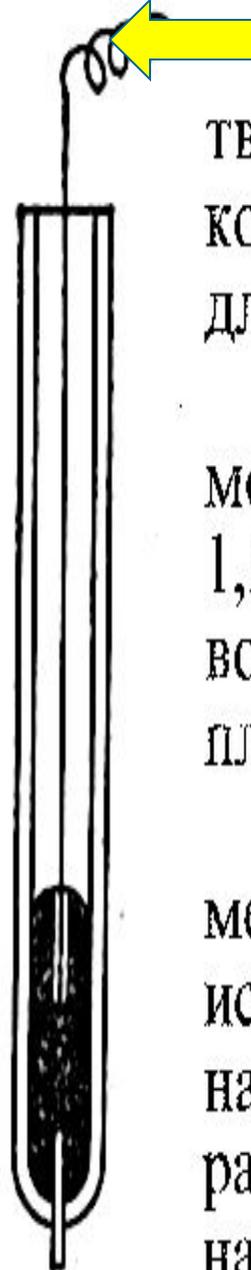
**Неподвижные
электроды в
движущейся
жидкости**

**Движущиеся
электроды**

**Графитовые
электроды**

Способы очистки поверхности индикаторного электрода

- **Механический** – полировка тонкой наждачной или фильтровальной бумагой;
- **Химический** – обработка концентрированной азотной кислотой или другими реагентами;
- **Электрохимический** – выдерживание электрода в течение некоторого времени при высоком «+» или «-» потенциале.

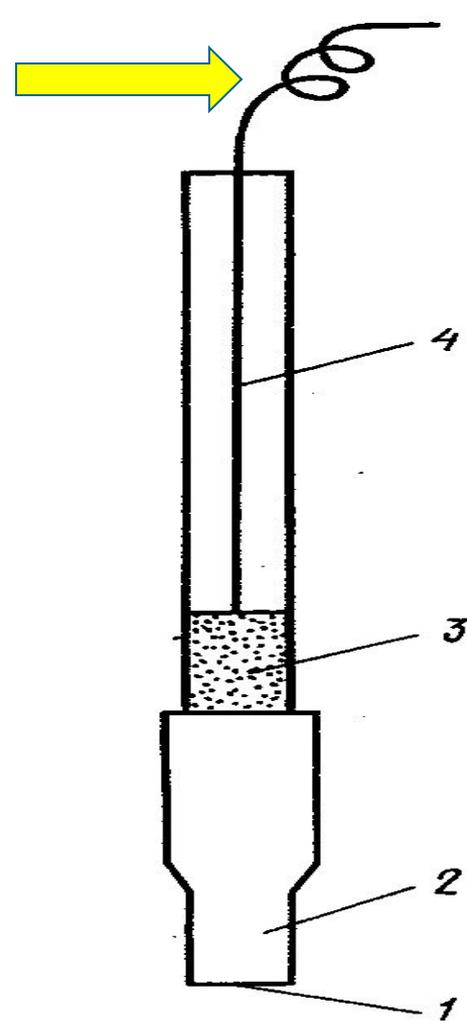


Платиновый микроэлектрод. Чаще всего в полярографии из твердых электродов используют платиновый микроэлектрод, который представляет собой проволоку диаметром 0,3–0,5 мм длиной 4–5 мм.

Основные преимущества платинового микроэлектрода: возможность работы в области положительных потенциалов до 1,3 В в отличие от ртутного электрода и, соответственно, возможность записывать окислительные процессы на аноде; платина является инертным металлом; платина нетоксична.

Однако платиновый микроэлектрод имеет ограниченное применение в области катодной поляризации, так как водород не испытывает на платине перенапряжение и из кислых растворов он начинает выделяться при потенциале $-0,1$ В. Кроме того, при разрядке ионов на платиновом электроде происходит электродная поляризация вследствие изменения природы электрода (металл, выделяющийся на ее поверхности, меняет значение ϕ^0).

Графитовые электроды. В инверсионной полярографии используют в основном графитовые электроды, которые выполнены в виде стержней из графита марки В-3, диаметром 5–6 мм, длиной 10–15 мм. Рабочей поверхностью электрода является торец 1, вмонтированный в трубку 2 из изоляционного материала. Для контакта с источником тока на твердый графит насыпают угольный порошок 3 и вставляют контактный провод 4. Вследствие большой пористости и адсорбции кислорода графитовые электроды дают большой остаточный ток. Для уменьшения пористости графит пропитывают в вакууме парафином, эпоксидной смолой или воском.

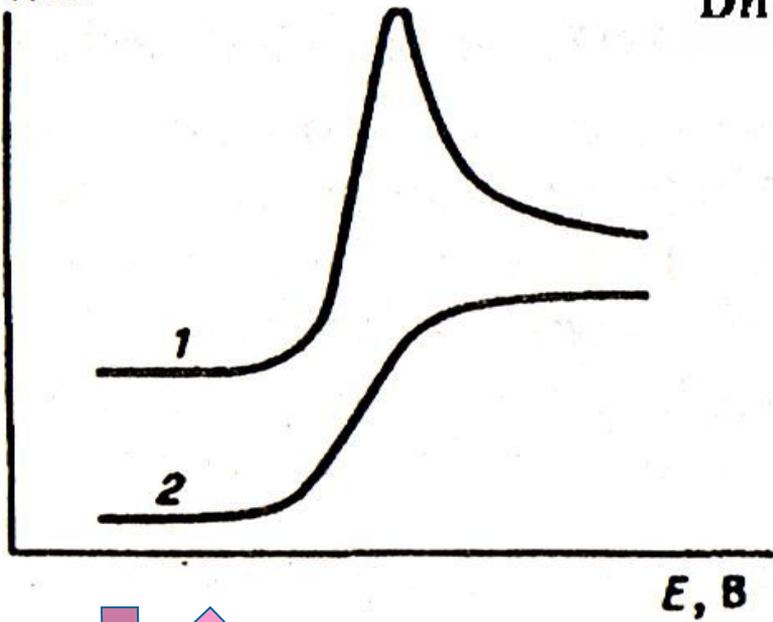


Графитовый электрод:

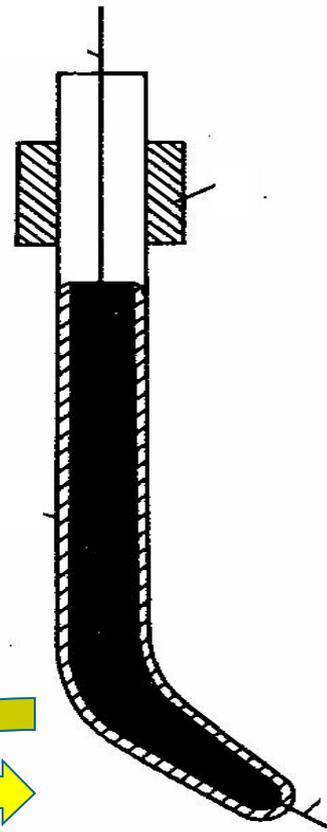
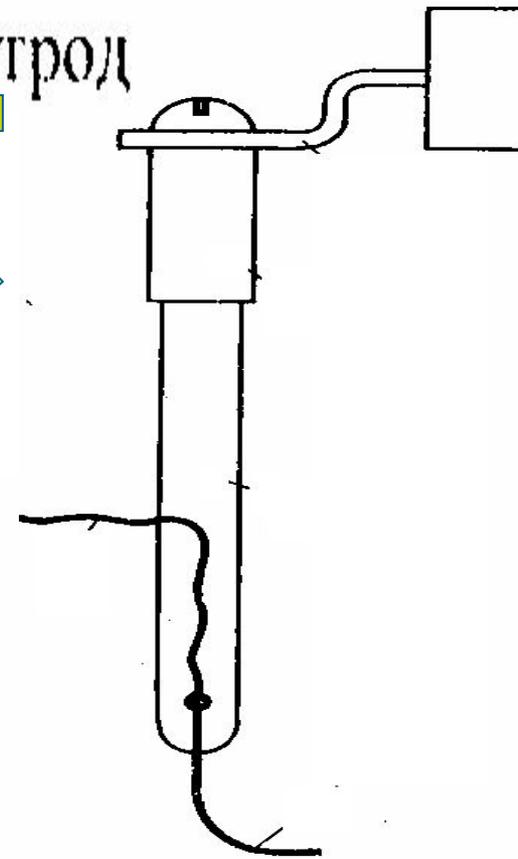
1 — графитовый торец; 2 — изолирующий материал; 3 — угольный порошок; 4 — медная проволока

Вибрирующий электрод

$I, \mu\text{KA}$



Вольтамперограммы,
полученные на стационарном (1) и
вращающемся (2) электродах



МККОС
Лю

Вращающийся игольчатый микроэлектрод

Прямая вольтамперометрия

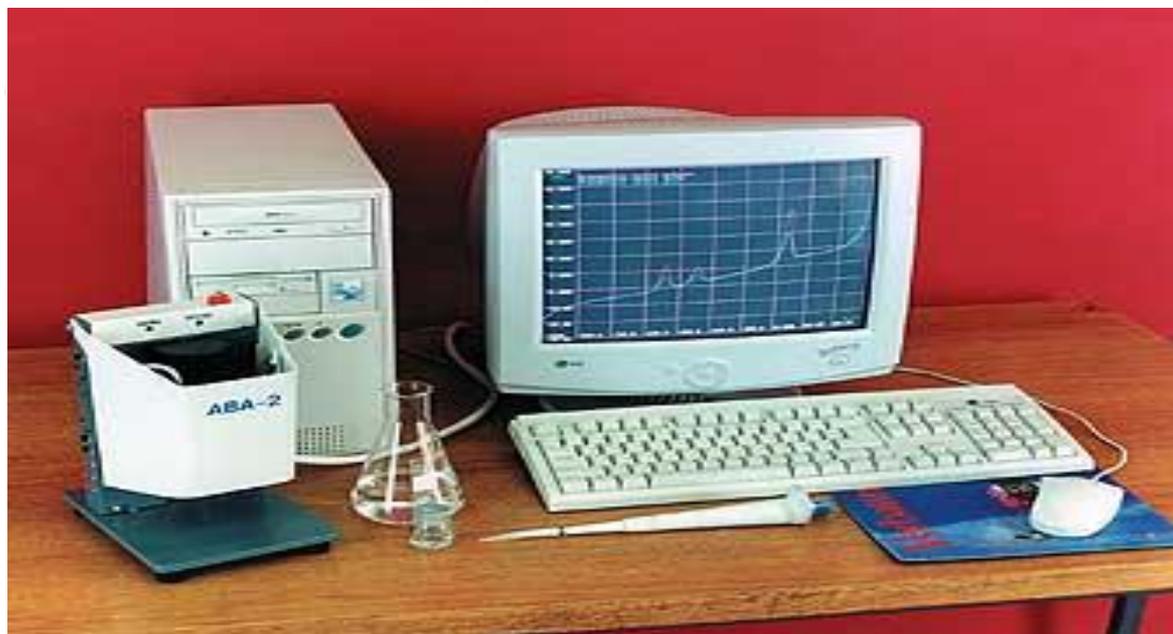
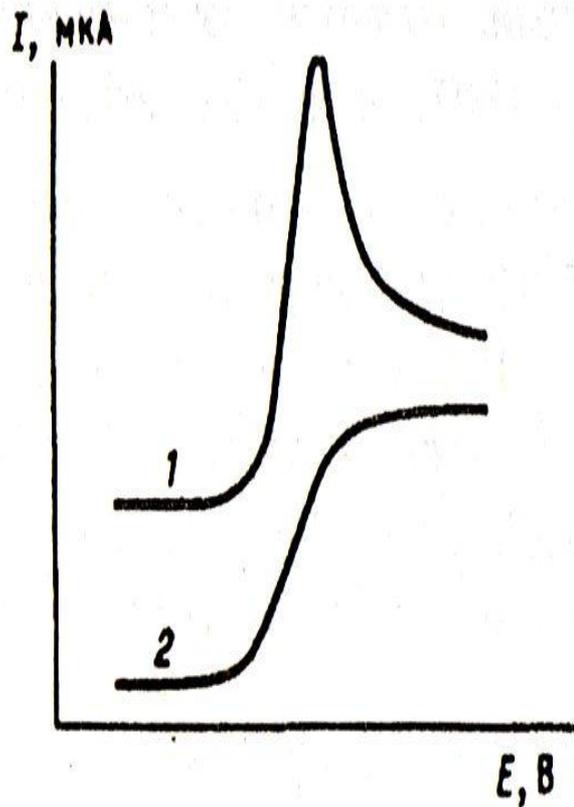


Рис. 10.48. Вольтамперограммы, полученные на стационарном (1) и вращающемся (2) электродах

Косвенная вольтамперометрия

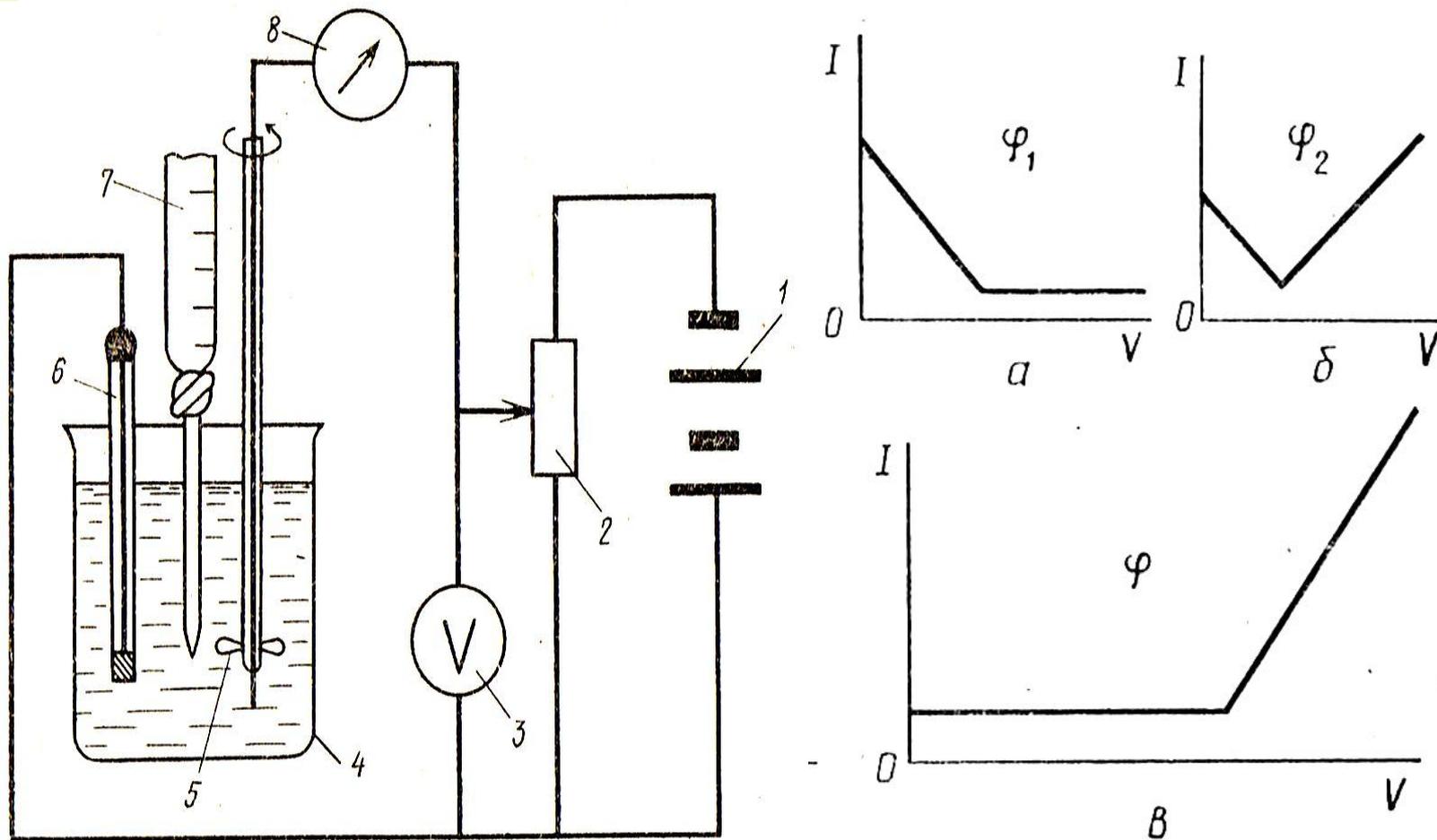


Рис. П.6.29. Установка для амперометрического титрования с вращающимся платиновым микроэлектродом:

1 – источник постоянного тока; 2 – делитель напряжения; 3 – вольтметр; 4 – стакан для титрования; 5 – платиновый вращающийся микроэлектрод; 6 – хлорсеребряный (каломельный) электрод; 7 – бюретка с титрантом; 8 – гальванометр

Основные этапы амперометрического титрования

- Вольтамперометрическое исследование – определение условий титрования:
- Подобрать индикаторный электрод;
- Определить потенциал электрода, при котором наблюдается прямая зависимость между силой тока и концентрацией электроактивного вещества;
- Подобрать необходимые условия титрования.
- Собственно процесс титрования.
- Построение кривой титрования: $I_{\text{испр.}} = f(V_T)$, где:

$$I_{\text{испр.}} = I_{\text{изм.}} \cdot \frac{V_0 - V_T}{V_0}$$

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)

инверсионная вольтамперометрия – это метод электрохимического анализа, в котором для снижения нижней границы определяемых концентраций используется предварительное концентрирование анализируемого компонента на рабочем электроде с помощью различных электрохимических или химических реакций, в том числе и за счет адсорбции, с последующей регистрацией вольтамперограммы концентрата.

Преимущества инверсионной вольтамперометрии перед другими методами определения следовых содержаний

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов (рис. 11.1) и многих органических веществ;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например Cd, Bi, Tl, Pb, Sb) и органических веществ 10^{-9} – 10^{-10} моль/л;
- достаточно высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- сравнительно невысокая стоимость приборов для ИВА и относительная простота работы на них.

Группы элементов							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

*

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Er	Tm	Yb	Lu						

Рис. 11.1. Элементы, определяемые с помощью ИВА

 – амальгама или осадок;
  – малорастворимое соединение с органическими и неорганическими веществами;
  – малорастворимое соединение с материалом электрода;
  – адсорбционное концентрирование;
  – химическое или интерметаллическое соединение.

Таким образом, аналитическое определение вещества в инверсионной вольтамперометрии состоит из двух стадий

- предварительного электролитического концентрирования при потенциалах более отрицательных, чем потенциал восстановления определяемого иона;
- последующего электрохимического растворения в ходе линейной поляризации с уменьшением потенциала.

Аналитический сигнал получают в виде тока пика анодного растворения накопленного вещества (металла) во второй фазе определения.

При практическом выполнении анализа можно выделить три стадии [2]:

- 1) Предварительное концентрирование (1—20 мин) при заранее выбранном потенциале электрода при энергичном перемешивании раствора.
- 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.

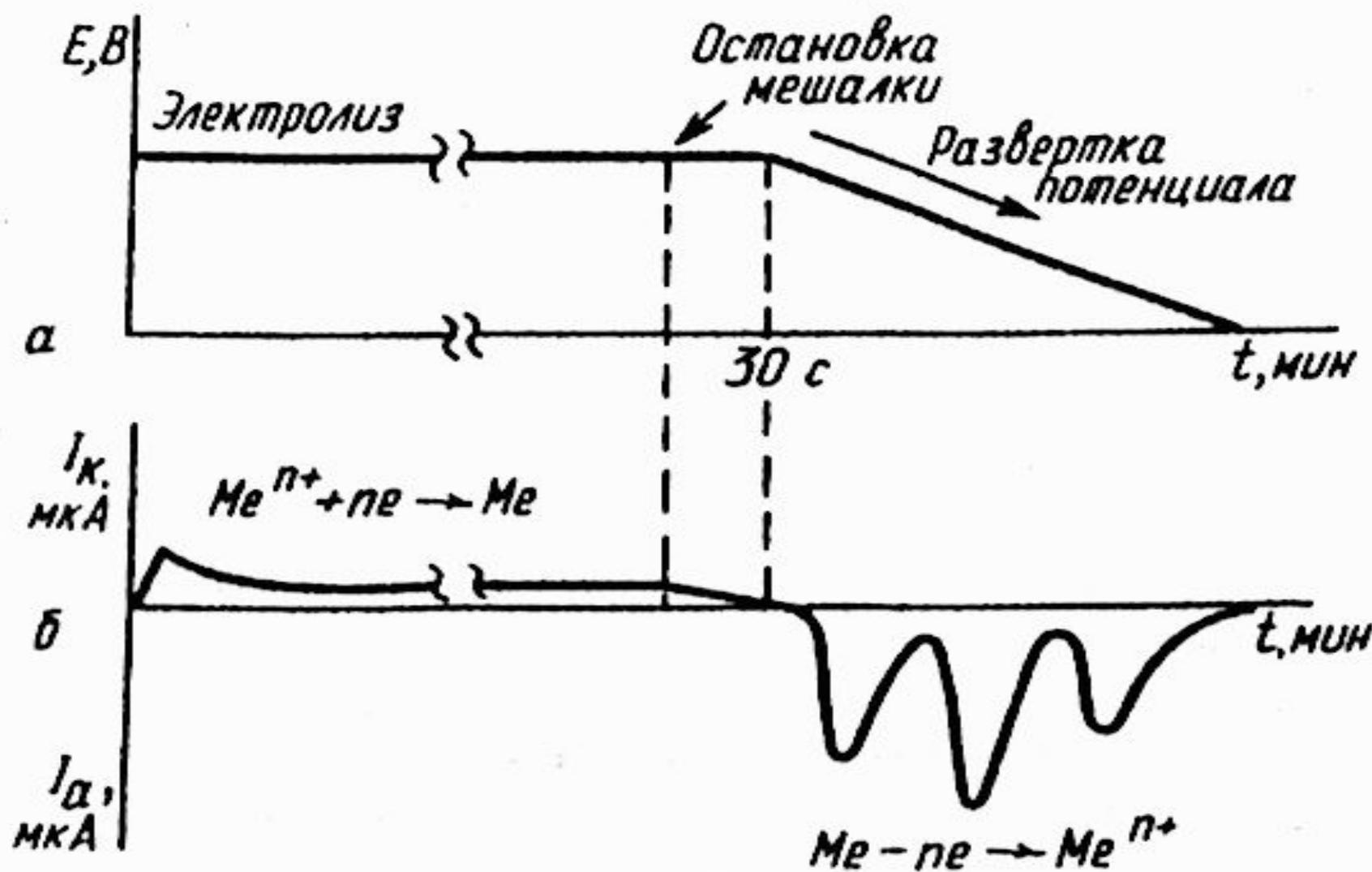
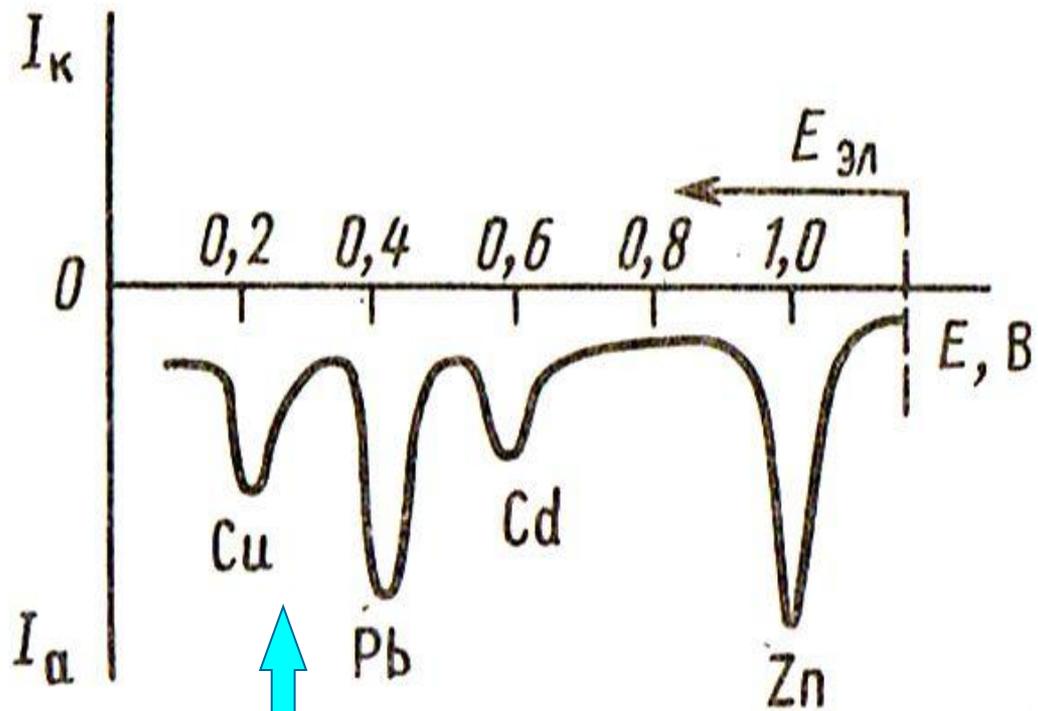
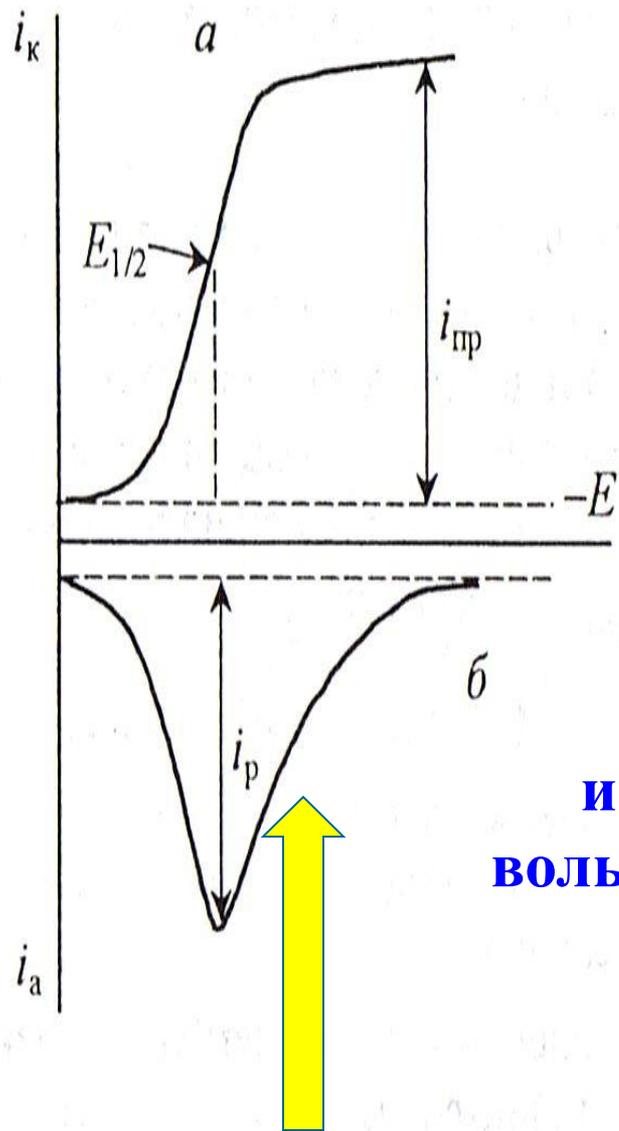
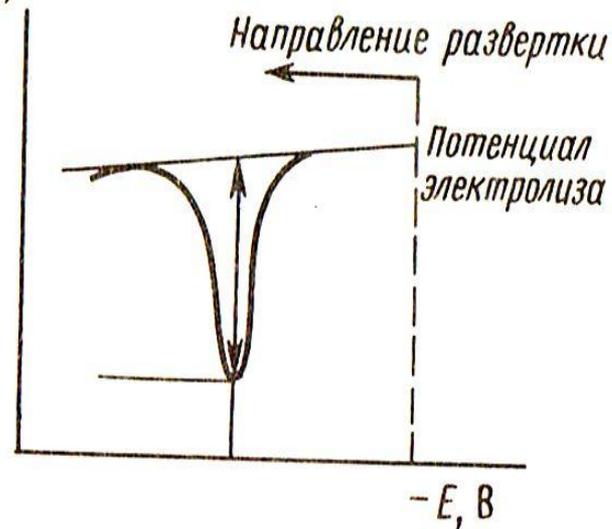


Рис. 10.49. Развертка потенциала (а) и изменение тока (б) при регистрации анодной инверсионной вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде



**инверсионная
вольтамперограмма**

$I, \text{мкА}$



Схематическое изображение принципа инверсионной вольтамперометрии

a – электронакопление; b – окисление концентрата

ИВА

Анодная

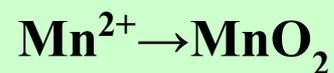
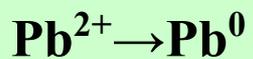
Катодная

**Регистрируется
анодное растворение
продукта
электролиза**

**Регистрируется
катодное
растворение
продукта
электролиза**

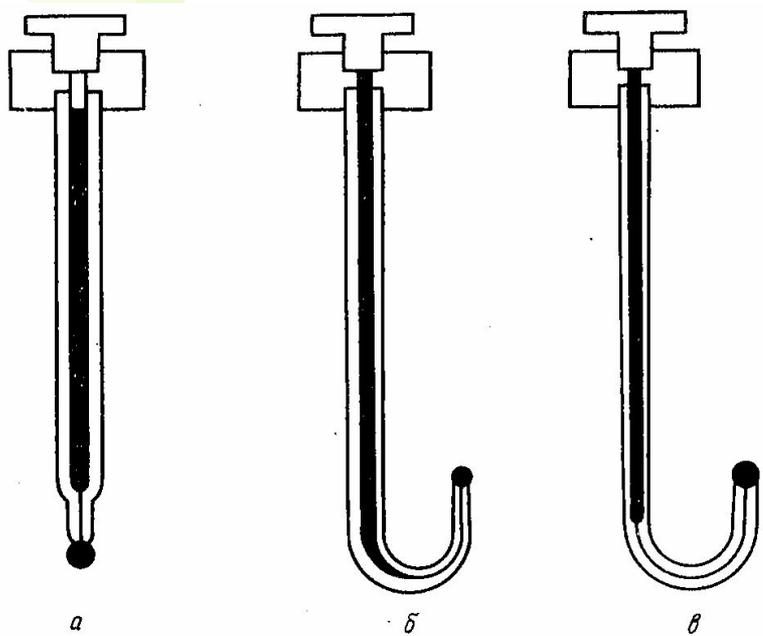
**Концентрируется
восстановлением**

**Концентрируется
окислением**

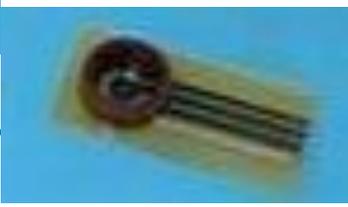
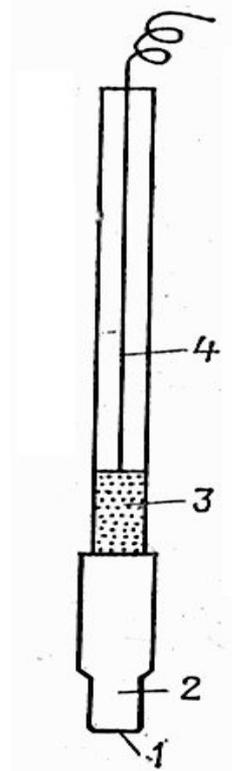
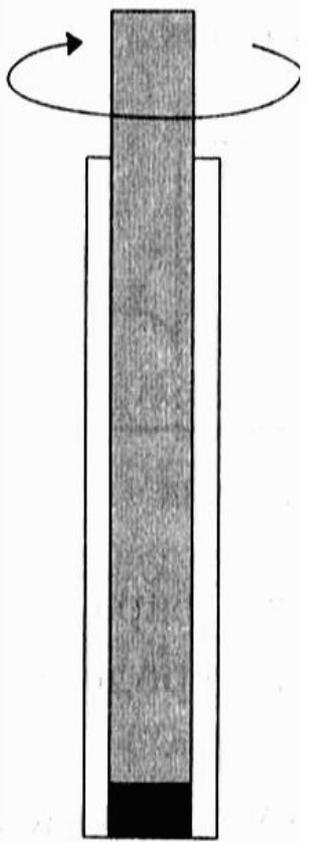


МККОС. Л.К. № 10. Попова
Людмила Федоровна

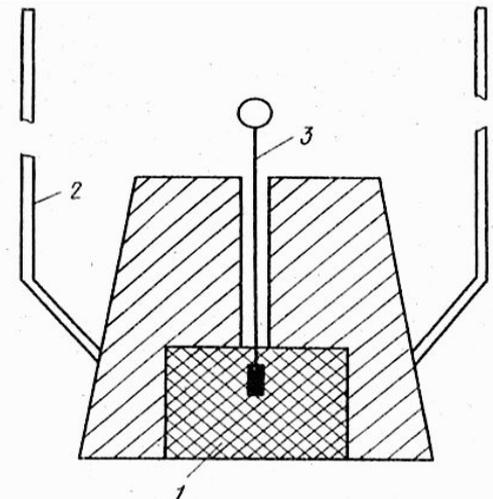
Индикаторные электроды в ИВА



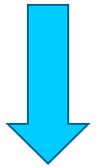
с висящей каплей



МККОС. Л.Н.
Людмила



Микроэлектроды для ИВА



Оборудование для ИВА

