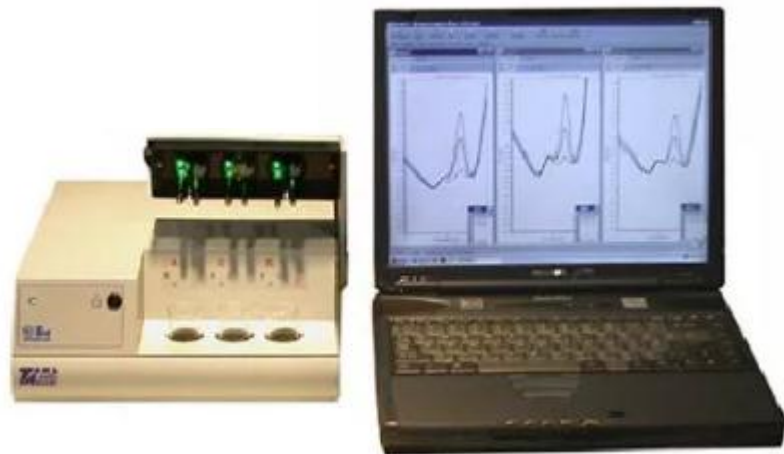


Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Лекция 3.1

Полярография. Вольтамперометрия. Амперометрия



Полярография и Вольтамперометрия

- **Вольтамперометрия (ВА)** – электрохимический метод анализа, основанный на интерпретации зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением (потенциалом).
- **Полярография** – разновидность вольтамперометрии с использованием индикаторного микроэлектрода из жидкого металла, поверхность которого периодически или непрерывно обновляется.
- Различают **прямую** и **косвенную** ВА (полярографию). Косвенную вольтамперометрию называют **амперометрическим титрованием**.
- К современным методом относятся **постояннотоковая** и **переменноточковая** полярография, **импульсная** полярография, **инверсионная полярография**, **хронопотенциометрию** и др.

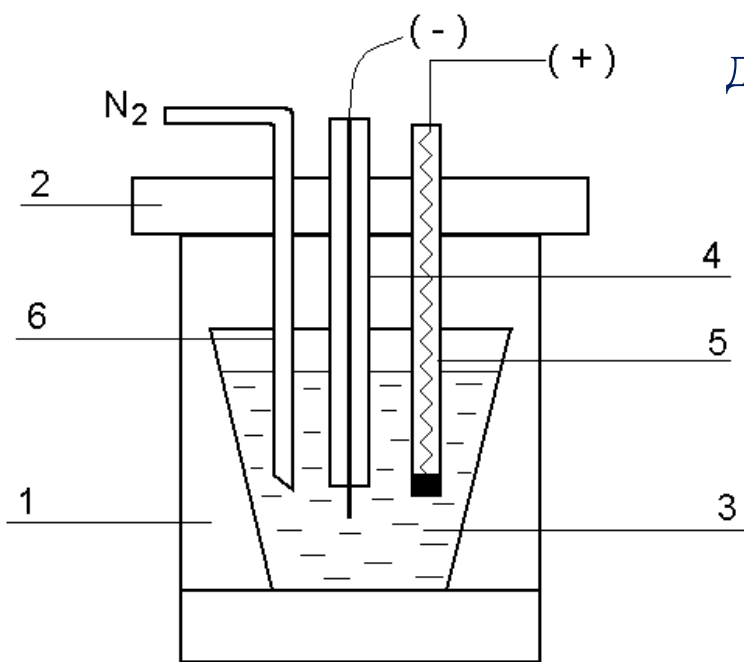
Вольтамперометрия

Вольтамперометрические методы – это группа электрохимических методов анализа, в которых используются поляризации микроэлектрода и получение поляризационных (вольтамперометрических) кривых зависимости силы тока от приложенного напряжения.

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения (см. Поляризация электрохимическая). По разнообразию методов вольтамперометрия - самая многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, **полярография, амперометрия**).

Инверсионная вольтамперметрия – самый высокочувствительный вольтамперметрический 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.

Схема электрохимической ячейки для инверсионной вольтамперметрии:

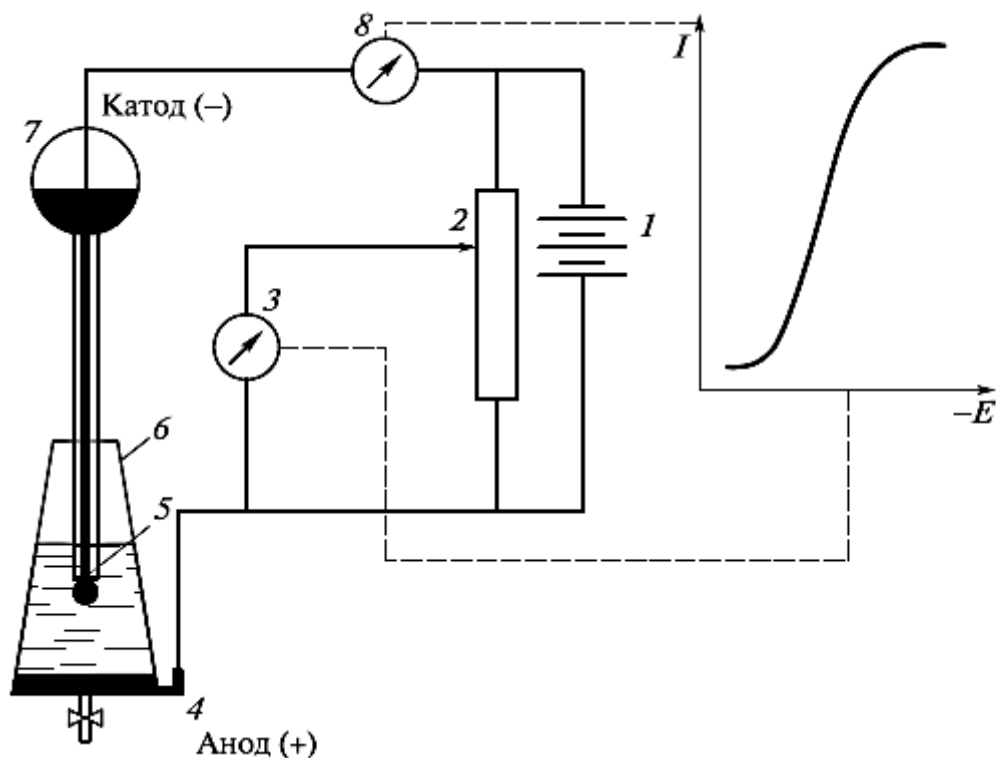


- 1 - корпус ячейки;*
- 2 - съемная крышка с отверстиями;*
- 3 - вставной кварцевый стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами;*
- 4 - индикаторный электрод;*
- 5 - электрод сравнения;*
- 6 - трубка для ввода в фоновый электролит инертного газа.*

Для получения поляризационных кривых составляют цепь анализируемого раствора и из двух электродов, один из которых является рабочим (индикаторным или поляризуемым) электродом, а другой – неполяризуемым электродом сравнения. Рабочий электрод имеет малую поверхность, плотность тока на нем большая, поэтому он поляризуется, его равновесный потенциал постоянно изменяется. Электрод сравнения имеет относительно большую поверхность, плотность тока на нем очень малая, поэтому электрод сравнения не поляризуется.

Если в качестве рабочего электрода используют электрод с постоянно обновляющейся поверхностью (например, *ртутный капельный электрод*), то такой метод анализа называется **ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ**

Схема полярографической установки



1 — источник напряжения; 2 — реохорд; 3 — вольтметр; 4 — анод (донная ртуть); 5 — ртутный капающий электрод; 6 — ячейка; 7 — катод; 8 — гальванометр

Прилагаемое к ячейке напряжение (U) определяется соотношением:

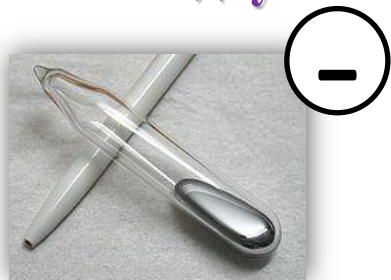
$$U = E_a - E_k + IR,$$

где E_a — потенциал анода; E_k — потенциал катода; I — сила тока; R — сопротивление раствора. Т.к. величина I очень мала ($\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ А), R (за счет добавления фонового электролита) 200-300 Ом, а $E_a = \text{const}$, то справедливо выражение:

$$U = -E_k + \text{const}$$

Полярографическая ячейка

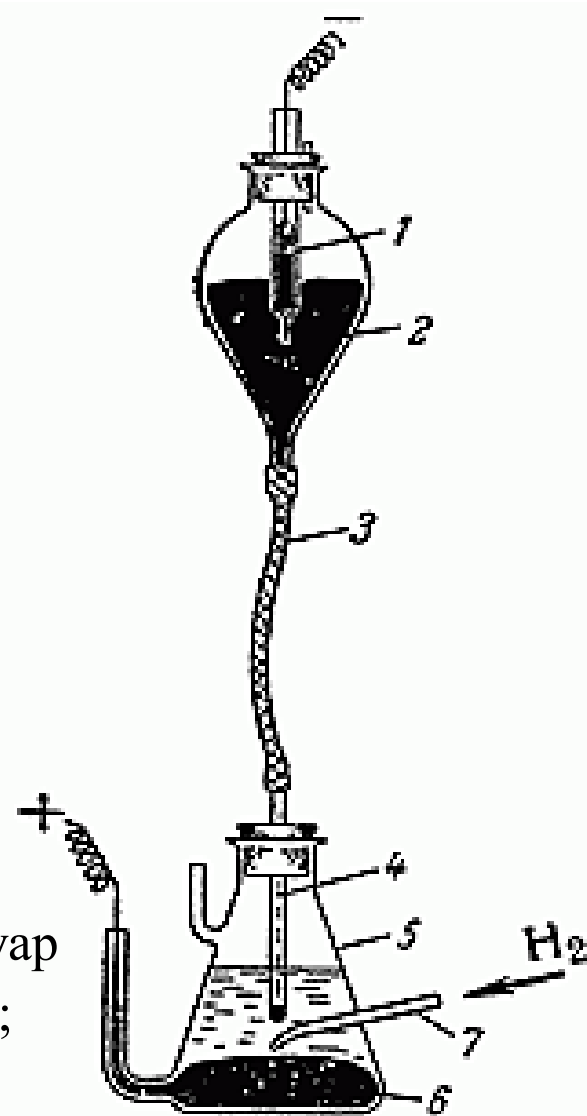
- Состоит из двух или (чаще) из трех электродов:



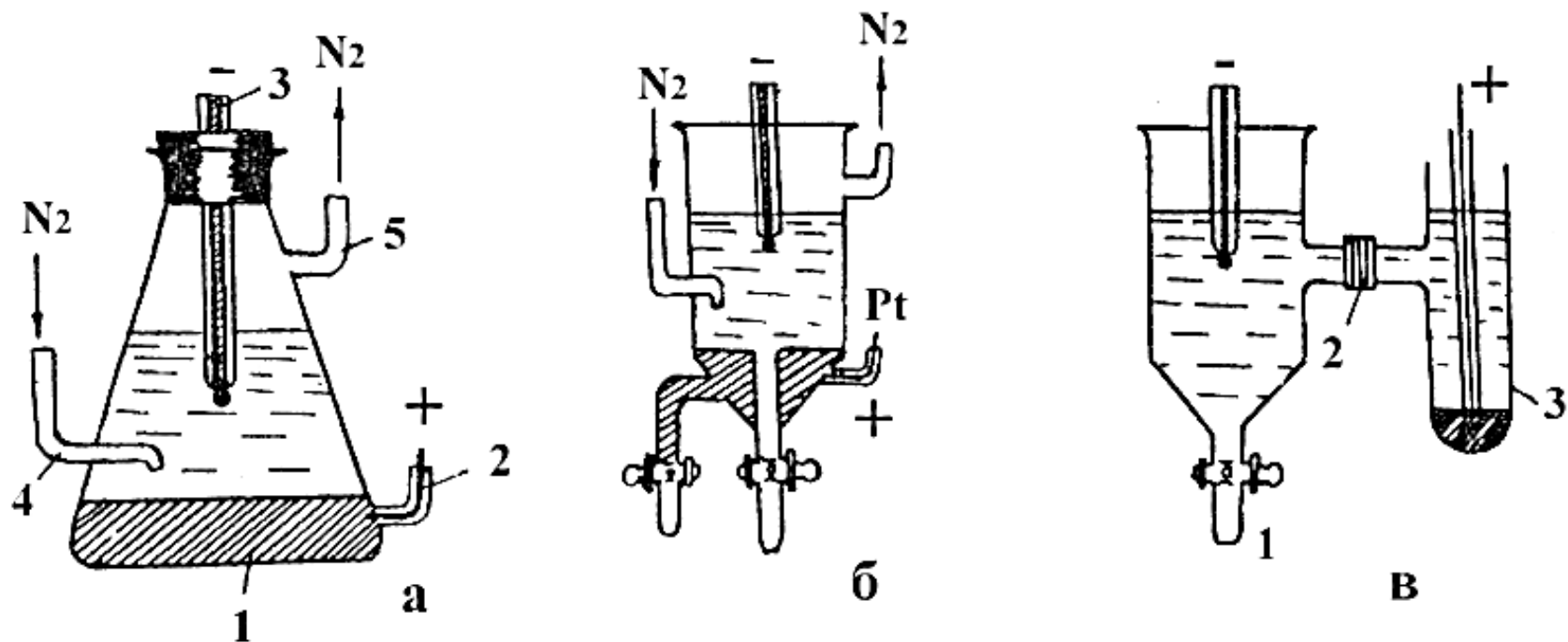
Индикаторного электрода – ртутно-капающего электрода (РКЭ) -> **катод (-)**; Электрода Сравнения (ЭС) – каломельный насыщенный электрод (к.н.с.); Вспомогательного электрода (ВЭ) – платиновый или титановый электрод с большой площадью поверхности -> **анод (+)**

Схема полярографической ячейки

1 - трубка с ртутью и платиновым контактом; 2 - резервуар (груша) со ртутью, питающей капельный ртутный катод; 3 - резиновая трубка, соединяющая резервуар со стеклянным капилляром; 4 - стеклянный капилляр, через который поступает ртуть (ртутный катод); 5 - электролизер; 6 - слой ртути, соединенный с платиновым контактом (ртутный анод); 7 - боковая трубка для пропускания водорода или азота с целью вытеснения кислорода.



Разновидности полярографических ячеек



а – электролизер Гейровского (1 – анод в виде донной ртути, 2 – платиновая проволока, 3 – РКЭ, 4,5 – трубки для ввода и вывода инертного газа);

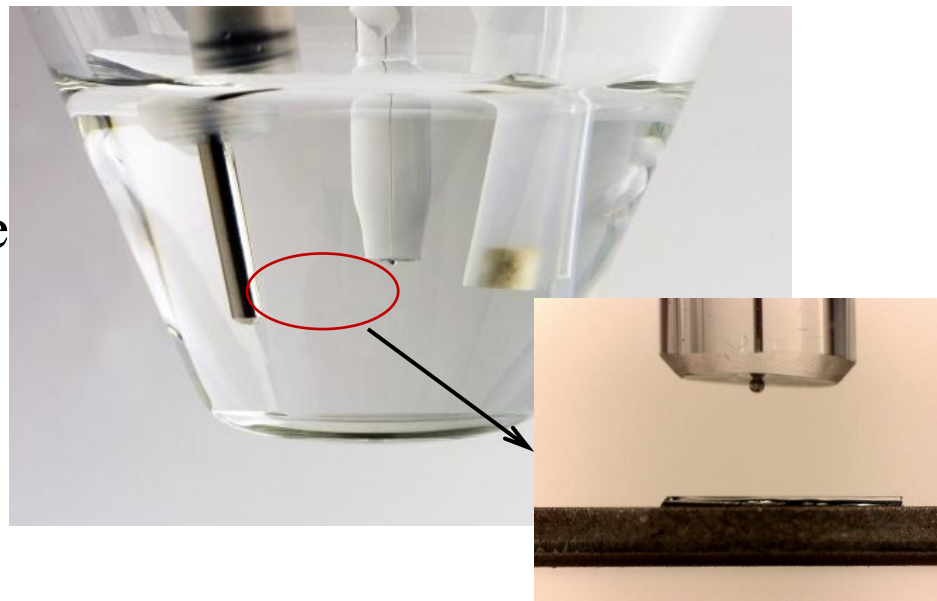
б – электролизер со сливным ртутным анодом и отверстием для смены раствора;

в – электролизер с выносным анодом (1 – электролизер с РКЭ и исследуемым раствором, 2 – соединительный мостик, 3 – анод – электрод второго рода).

Ртутно-капающий электрод

«Особенности» РКЭ

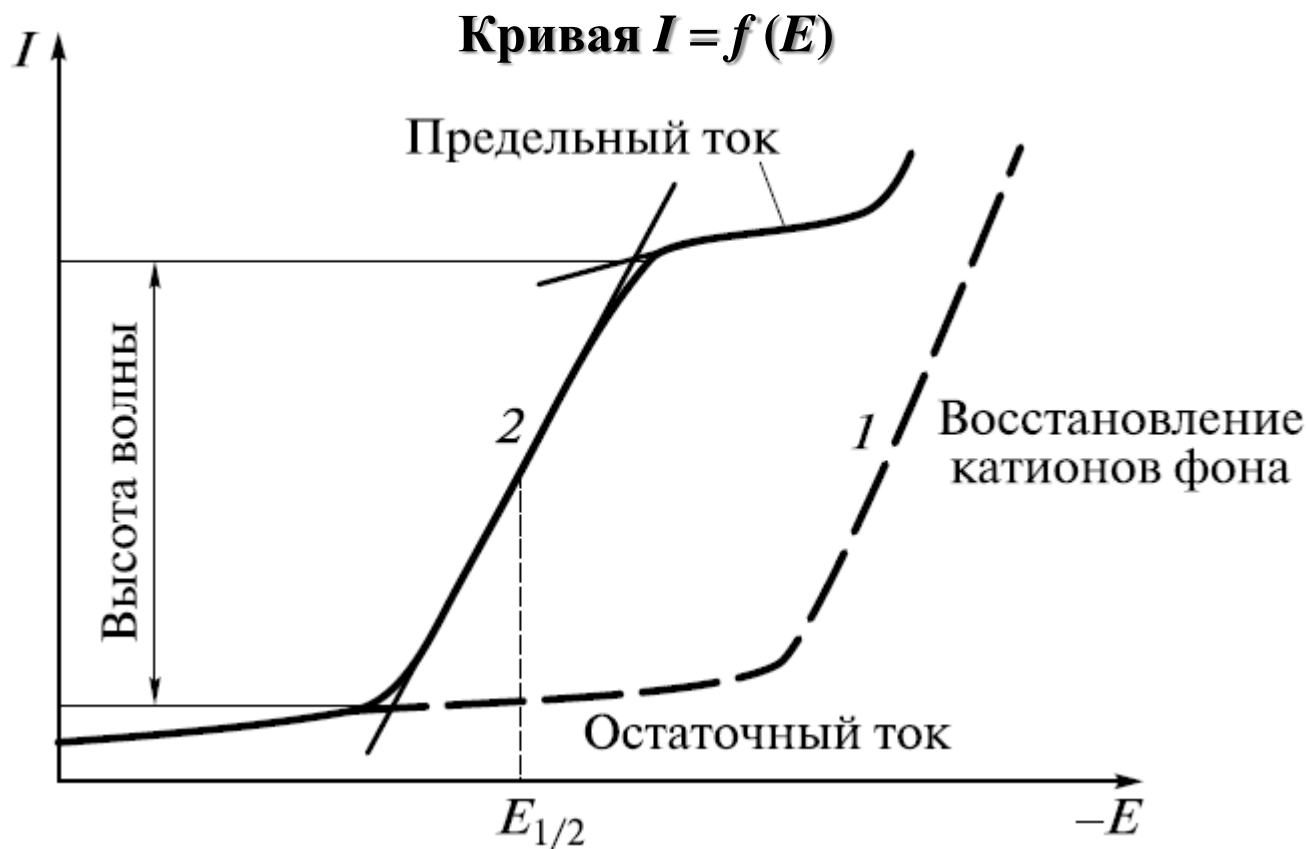
- Жидкая
- Высокое поверхностное натяжение и гидрофобная поверхность
- Воспроизводимо и непрерывно обновляемая поверхность
- Образует амальгамы с тяжелыми металлами и труднорастворимые соли с галогенидами, сульфидами, сульфатами и др. анионами
- Низкая активность и высокая чистота
- Можно использовать в достаточно широкой области потенциалов (от $-1,5$ до $+0,4$ В)



**Внешний вид коммерческого РКЭ,
производства фирмы Metrohm
(Швейцария)**

Полярографическая волна (полярограмма)

Полярограмма (поляризационная кривая) – это зависимость изменения электрического тока, проходящего через полярографическую ячейку, как функция изменяющегося потенциала E , приложенного на РКЭ.



Полярограмма фона (1) и электрохимически активного вещества (2)

Потенциал полуволны

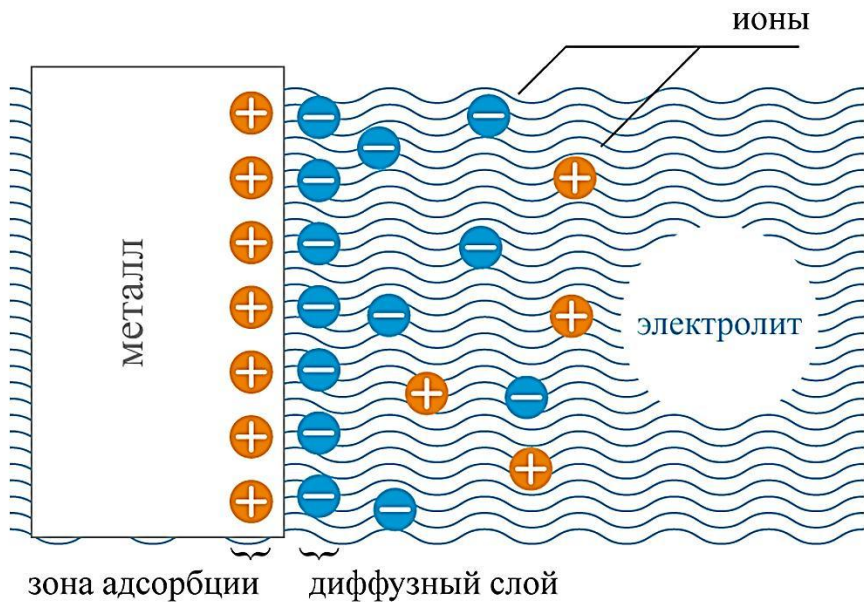
- **Потенциалом полуволны $E_{1/2}$** называется значение потенциала, при котором происходит возрастание силы тока до половины предельного значения.
- **Потенциалом полуволны $E_{1/2}$** является важной характеристикой вещества и может служить для его идентификации.
- **Потенциал полуволны $E_{1/2}$** характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации.
- **Потенциал полуволны $E_{1/2}$** зависит, кроме природы самого восстанавливающегося в-ва, *от природы растворителя, вида фонового электролита и его концентрации, состава и pH анализируемого р-ра, присутствия в-в комплексообразователей.*

Остаточный ток

- **Остаточный ток** ($I_{ост}$). состоит из фарадеевского тока I_F и тока заряжения I_C (емкостного тока).
- **Фарадеевская компонента** остаточного тока обусловлена электрохимическим восстановлением или окислением примесей из фонового электролита.
- **Емкостный ток** – это ток, требуемый на заряжение или разряд двойного электрического слоя (являющегося конденсатором), формируемого на границе раздела «индикаторный электрод – электролит».

$$I_{ост} = I_F + I_C$$

Модель двойного электрического слоя



Величина I_c зависит от потенциала и площади поверхности электрода:

$$I_c = k \cdot C_i \cdot dA/dt \cdot (E_{\text{прил}} - E_z),$$

где C_i – удельная емкость двойного слоя; A – площадь поверхности электрода (2-6 мм²); t – время жизни капли, с; E_z – потенциал нулевого заряда (потенциал электрокапиллярного максимума); k – коэффициент пропорциональности.

Для капающего ртутного электрода - $A = 0,85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$, где m – скорость вытекания ртути из капилляра, мг/с, поэтому

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

отсюда, плотность ёмкостного тока $i_c = I/A$ будет равна

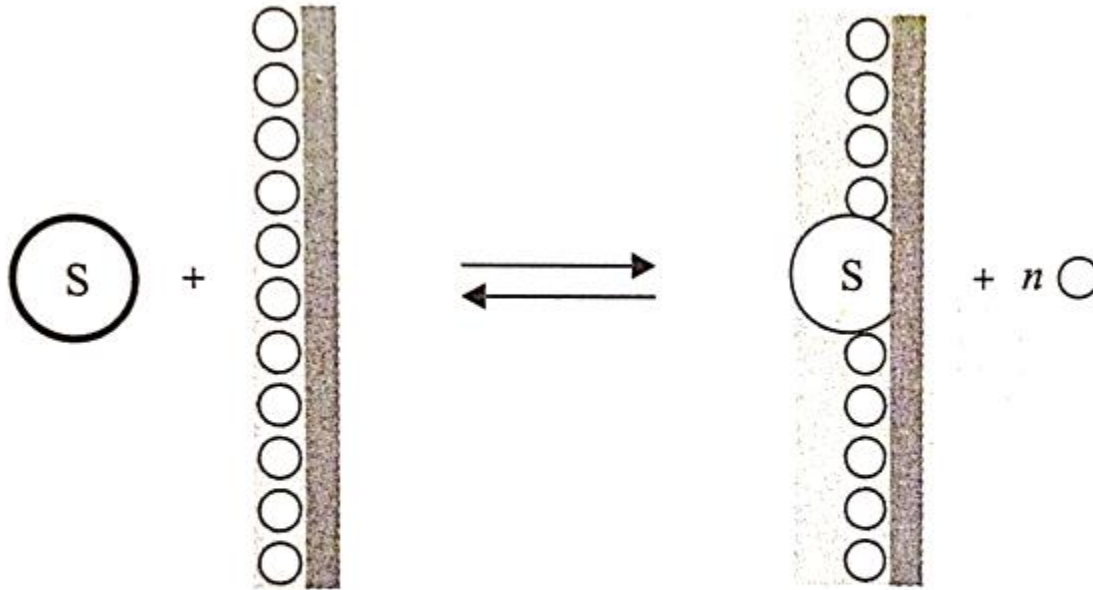
$$i_c = k' \cdot C_i \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \cdot (E_{\text{прил}} - E_z)$$

Т.о., величина ёмкостного тока зависит от времени жизни капли t и *состава фонового раствора*.


Поскольку емкость двойного электрического слоя C_i зависит от расстояния между обкладками конденсатора d , то в соответствии с уравнением емкости плоского конденсатора


$$C_i = \varepsilon \cdot A/d$$

при постоянной площади электрода A при увеличении d емкость будет уменьшаться и емкостный ток I_c также будет меньше. Этого можно добиться путем изменения структуры двойного электрического слоя за счет введения крупных молекул ПАВ:



Поверхностно-активное вещество (ПАВ)

 Сольватированная частица

 Адсорбированная, частично десольватированная частица


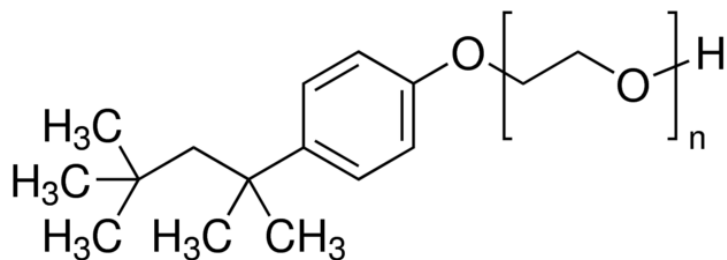
 Молекула растворителя

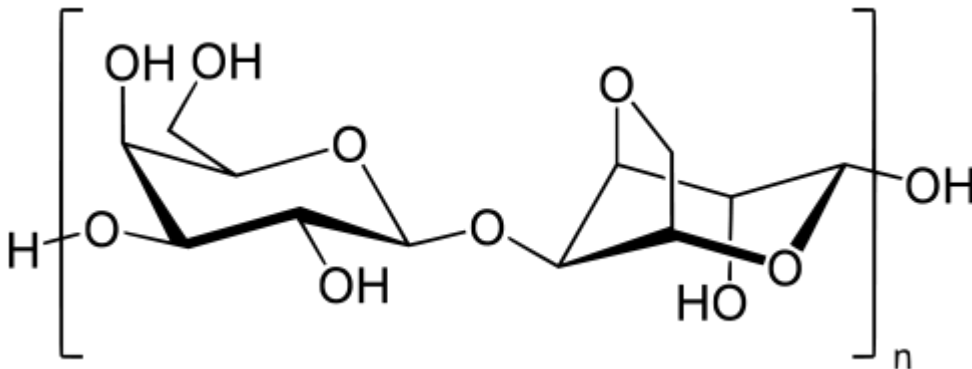
Схема процесса адсорбции поверхностно-активного вещества на поверхности электрода

ПАВЫ, применяемые в ВА

Triton X-100

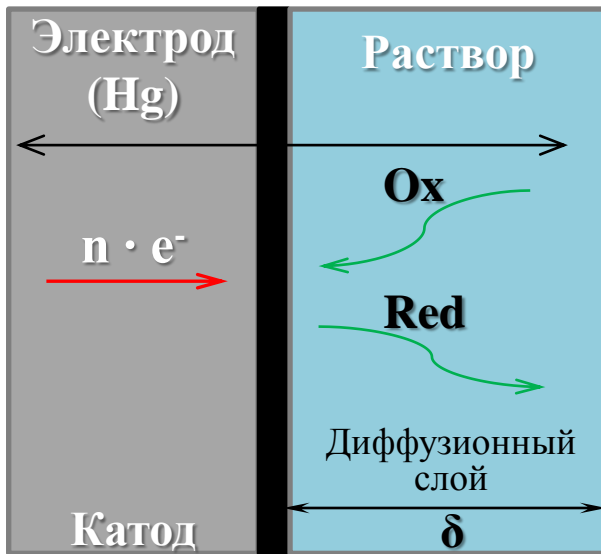


Агар-агар



Фарадеевский ток

Схема гетерогенной реакции переноса



Изменение концентрации вещества в диффузионном слое при постоянной толщине δ слоя



Расстояние от поверхности электрода

- Ток, контролируемый переносом заряда, **называют Фарадеевским током**. Он пропорционален концентрации вещества и определяется скоростью переноса вещества
- Механизм переноса, обуславливающий транспорт электроактивного вещества к электроду и отвод продукт реакции, как правило, является **диффузионным**
- При постоянной концентрации электроактивного вещества **сила диффузионного тока** зависит от **потенциала электрода**
- Эта зависимость может иметь разный характер (**к прим.** в виде полярографической волны) и зависит от **состояния диффузионного слоя** – которое может быть **стационарным** ($\delta = \text{const}$) или **нестационарным** ($\delta \neq \text{const}$)

Предельный ток

Рассмотрим процесс восстановления на ртутном капаящем электроде:



Ток, протекающий в момент времени t вследствие электрохимической реакции, в соответствии с законом Фарадея может быть выражен как

$$I = z \cdot F \cdot (dN/dt), \text{ где}$$

(dN/dt) – число частиц, диффундирующих в ед. времени к поверхности электрода. Согласно первому закону Фика (закон диффузии)

$$dN/dt = D \cdot A \cdot (dC/dx), \text{ где}$$

(dC/dx) – градиент концентрации, D – коэффициент диффузии вещества в растворе. Если состояние диффузионного слоя стационарное, т.е. $\delta = \text{const}$,

$$(dC/dx) = (C_a - C_s)/\delta, \text{ где}$$

C_a и C_s – концентрация электроактивного вещества у поверхности электрода и в растворе, соответственно. В таком случае значение тока I в момент времени t будет равно:

$$I = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot (C_a - C_s)/\delta$$

С увеличением потенциала C_s уменьшается. При некотором потенциале все частицы, поступающие к электроду за ед. времени полностью окисляются/восстанавливаются, $C_s = 0$, и выражение преобразуется:

$$I_{np} = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C_a/\delta$$

Для РКЭ значение $\delta \approx \sqrt{\frac{3}{7}} \pi D t$, тогда, $I_{np} = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C_a / (\sqrt{\frac{3}{7}} \pi D t)$

Уравнение Д. Ильковича

- В 1938 г. Д. Илькович вывел уравнение, описывающее зависимость диффузионного тока к сферическому электроду (ртутной капле) от концентрации деполяризатора, оно известно как уравнение Ильковича:

$$I_{np} = \sqrt{\frac{7}{3}} \pi^{1/2} \left(\frac{36\pi}{\rho^2}\right)^{1/3} z F C_a D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \Rightarrow$$
$$I_{np} = 73,2 z \cdot F \cdot C_a \cdot D^{1/2} m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$



- Так как регистрируется не предельное значение тока I_{np} , а среднее значение за период жизни капли, величина, равная $6/7 I_{np}$, то подставляя данное значение и значение F , получаем:

$$I_{np} = I_d = 605 \cdot z \cdot F \cdot C_a \cdot D^{1/2} m^{2/3} \cdot t^{1/6},$$

- где m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 сек, мг;
 I_d – сила диффузионного тока, мкА,
 z – валентность восстанавливающегося иона или число электронов, передаваемых в 1 акте катодного восстановления,
 c – концентрация деполяризатора в растворе, ммоль/л,
 D – коэффициент диффузии, см²/с;
 t – время образования капли, с;

Природа предельного тока

- Доставка электрохимически активного вещества из глубины раствора к поверхности электрода (массоперенос) может осуществляться путем:
 - 1) **диффузии**, пропорциональной градиенту концентрации;
 - 2) **миграции** (за счет движения заряженных частиц под действием электрического поля);
 - 3) **конвекции** - переноса вещества при перемешивании или вращении электрода.
- Таким образом, максимальная скорость электродного процесса, выраженная через предельный ток (I_{np}), является суммой трех составляющих: тока, контролируемого диффузией (I_d), тока, контролируемого миграцией (I_m) и тока, контролируемого конвекцией (I_k):

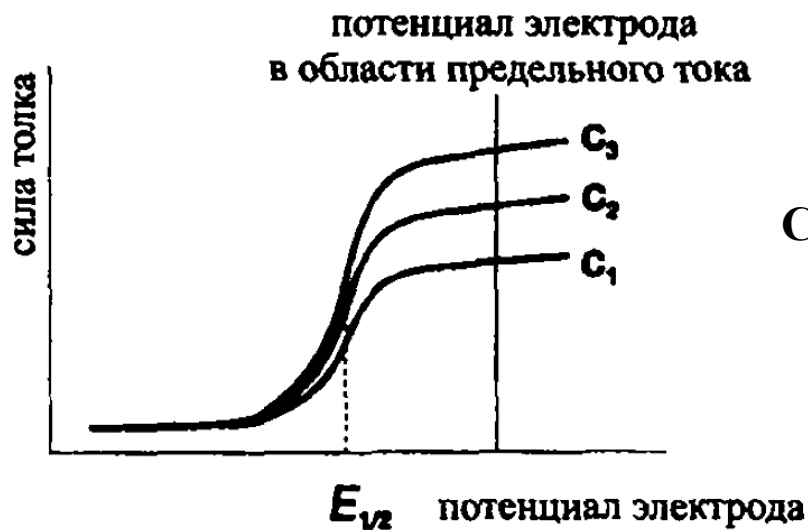
$$I_{np} = I_d + I_m + I_k$$

Приборы в полярографии



Амперометрия и амперометрическое титрование

- Амперометрия – частный случай постоянноточковой вольтамперометрии, основанной на измерении тока при постоянном фиксированном значении потенциала в области предельного тока.



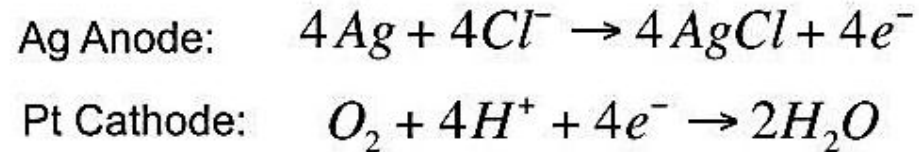
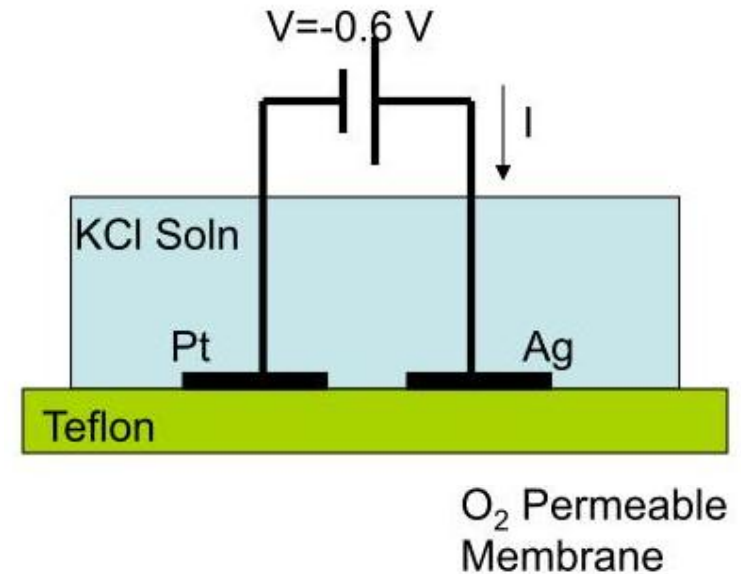
Соотношение концентраций определяемого вещества
 $C_3 > C_2 > C_1$

- Различают *прямую* и *косвенную* амперометрию. Прямая амперометрия положена в основу многих электрохимических (амперометрических) сенсоров.
- Косвенная амперометрия – используется в индикации к.т.т. в титриметрии и часто называется **амперометрическим титрованием**

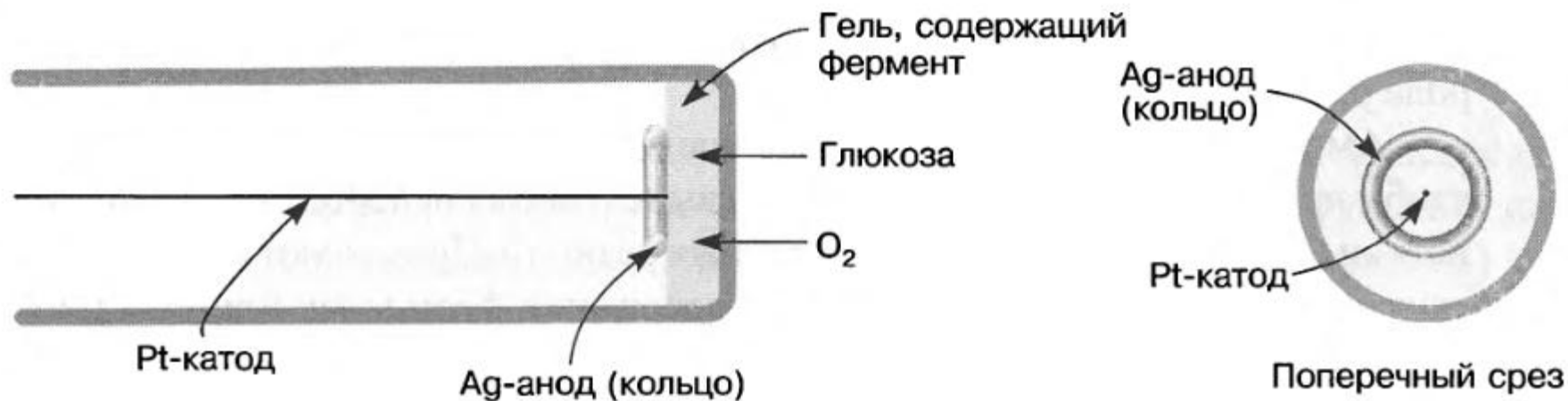
Прямая амперометрия. Датчик кислорода

Кларка

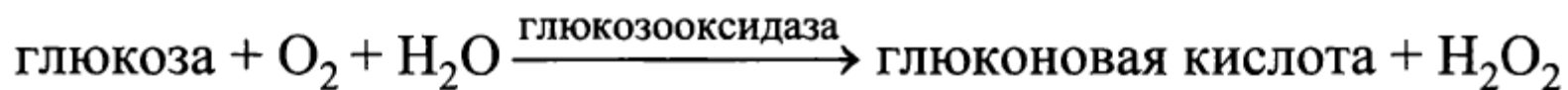
- Датчик Кларка состоит из **рабочего платинового** (золотого) **катода** и электрода сравнения (**анода**) (в форме серебряного кольца, погруженного в 1 М раствор KCl).
- Кислород из окружающего пространства диффундирует внутрь датчика в раствор через газопроницаемую мембрану.
- В ходе анализа протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:
- Для градуировки датчика Кларка измеряют с его помощью величины предельных токов при различных концентрациях кислорода и строят зависимость: $I_d = k [O_2] + I_0$
- Определению мешают галогены и другие газы (например, SO_2), восстанавливающиеся при заданном потенциале. H_2S отравляет поверхность электрода.



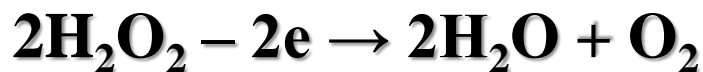
Амперометрический ферментный электрод



Процесс ферментативного окисления глюкозы на поверхности мембраны



На платиновом электроде при значении потенциала порядка +0,6-+0.7 В (отн. электрода Ag/AgCl) протекает электрохимическое окисление H₂O₂:



Возникающий при этом ток пропорционален концентрации глюкозы

$$I \approx [\text{глюкоза}]$$

Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование (АТ) – это метод анализа, основанный на измерении предельного диффузионного тока в процессе титрования, который меняется за счет изменения концентрации титруемого вещества. Предельный диффузионный ток зависит от концентрации:

$$i_d = kC$$

Первый вариант метода предложен Гейровским (создателем полярографического метода) состоял в последовательном снятии полярограмм определяемого вещества после каждой добавленной порции титранта.

Современный вариант метода предложен Майером. Он показал, что при наложении постоянного потенциала на ртутный капающий электрод нет необходимости каждый раз снимать полярограмму.

Методы амперометрического титрования

1.С одним индикаторным поляризованным электродом. По IUPAC метод АТ.

2.С двумя индикаторными поляризованными электродами. По IUPAC метод биамперометрического титрования.

Можно титровать как электроактивные, так и неактивные вещества, которые вступают в реакции осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования, кислотно-основного взаимодействия и др.

Амперометрическое титрование

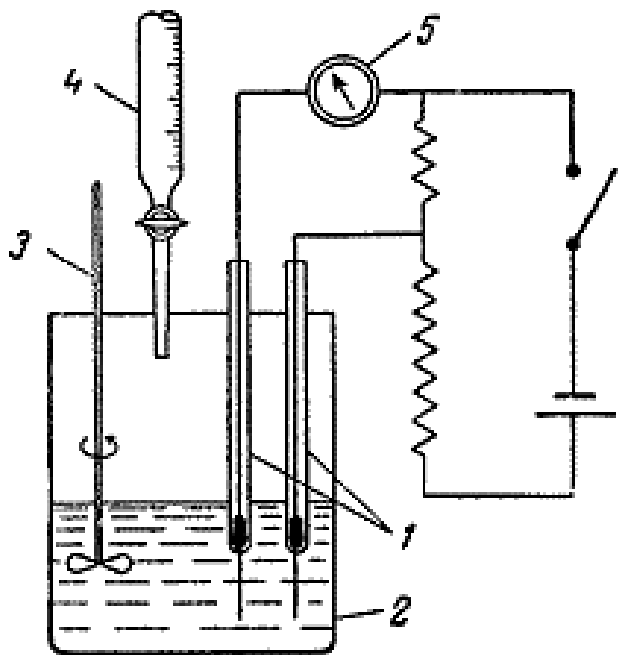
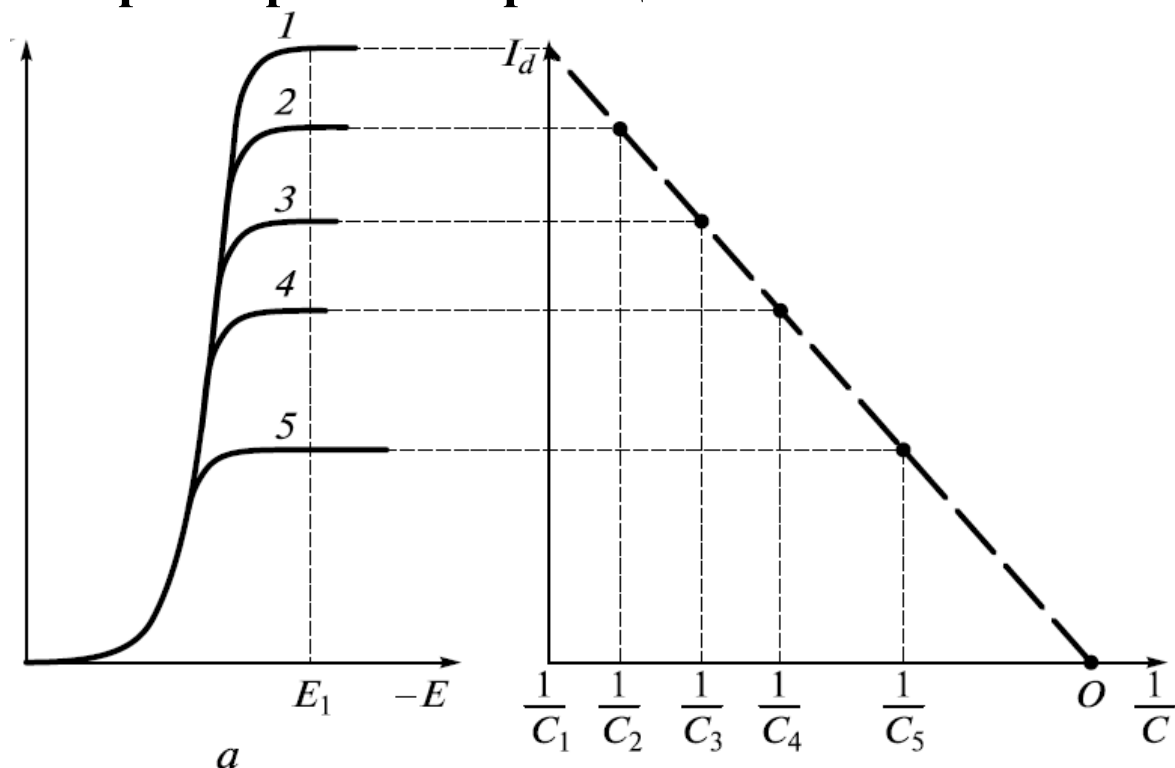


Схема установки для амперометрического титрования:

1. Рабочий электрод и электрод сравнения
2. Анализируемый раствор
3. Мешалка
4. Бюретка
5. Потенциостат

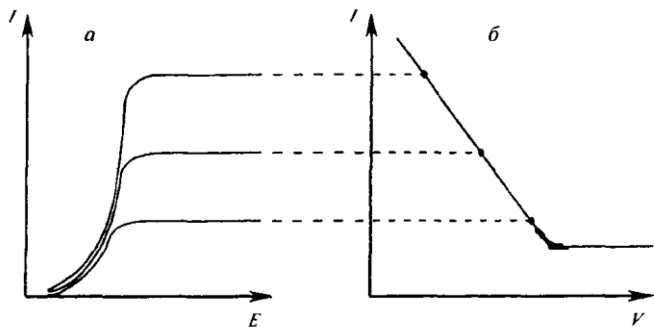
Титриметрическая реакция $X + T \rightarrow P + S$



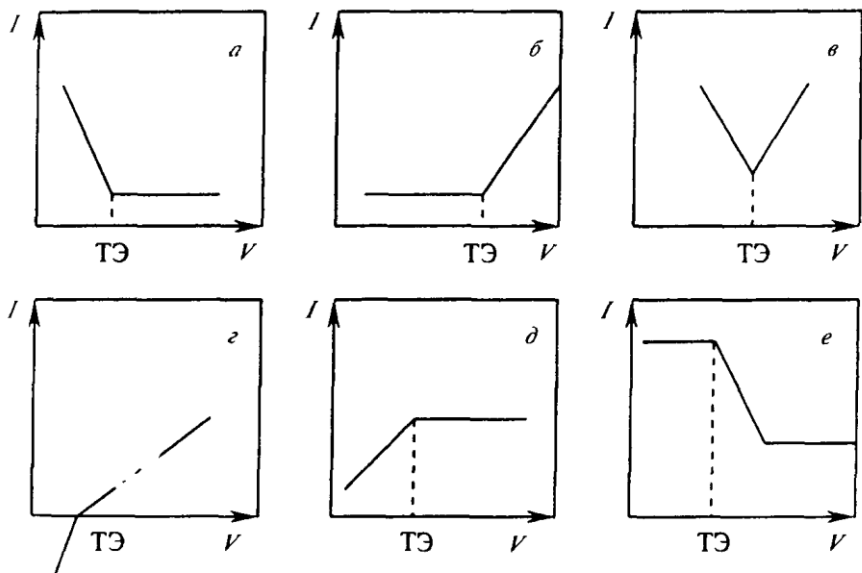
Взаимосвязь полярографии (вольтамперометрии) и амперометрического титрования:

a — полярограммы (вольтамперограммы) **вещества X** при различных концентрациях вещества **X** в растворе ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$); *б* — зависимость диффузионного тока (I_d) от обратной концентрации ($1/C$) вещества **X**; **O** — конечная точка титрования

Кривые амперометрического титрования



Вольтам перные кривые (а) и кривая амперометрического титрования (б) электрохимически активного вещества



Типы кривых амперометрического титрования

Тип кривой в зависимости от условий амперометрического титрования

Тип кривой, см. рис.	Химическая реакция	Электрохимическая реакция	Участник химической реакции — депполяризатор
а	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	Определяемое вещество Pb^{2+}
б	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Титрант CrO_4^{2-}
в	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Определяемое вещество Pb^{2+} и титрант CrO_4^{2-}
г	$\text{Fe}^{2+} + \text{VO}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} - e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ $\text{VO}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}$	Определяемое вещество Fe^{2+} окисляется, титрант VO^{3+} восстанавливается
д	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	Продукт I_2
е	$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ ($\lg \beta = 19,84$) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_3$ ($\lg \beta = 2,91$)	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Индикаторный ион Fe^{3+}



Пример амперметрического сенсора

Глюкометр Асси-Чек

