

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



«Методы аналитического контроля производств материалов современной энергетики»

ЛЕКЦИЯ 19

**Методы вольтамперометрии: переменноточковая, импульсная,
осциллографическая, циклическая, инверсионная**

Лектор:
профессор каф. ХТРЭ ФТИ
Жерин И.И.

Томск 2016 г.

Методы вольтамперометрии

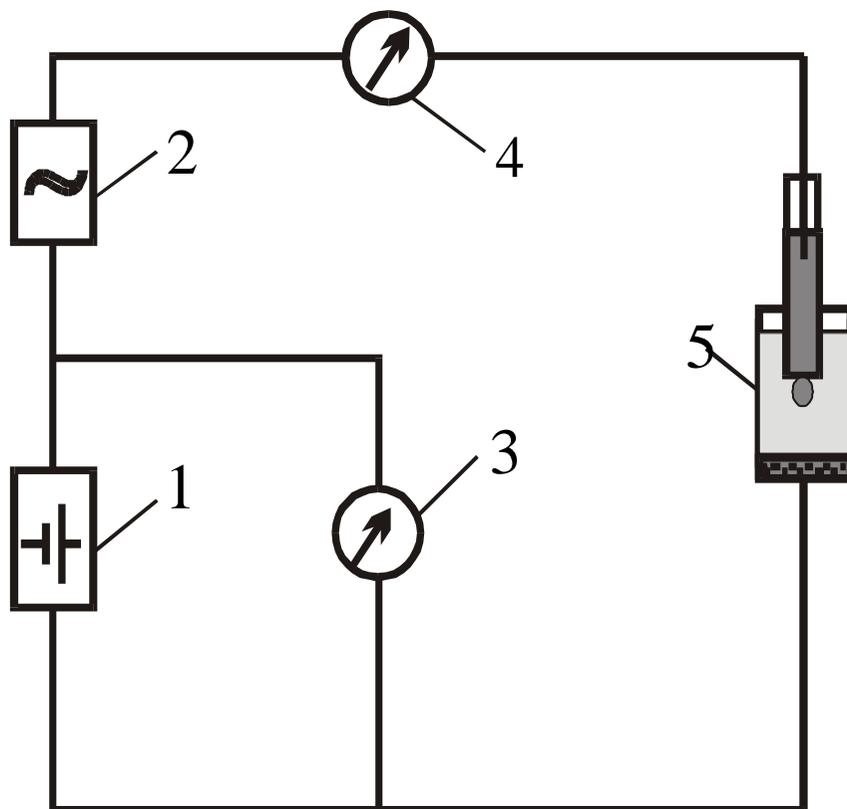
Ток в ячейке – сумма фарадаеевского (I_F) и емкостного (I_c) токов:

$$I = I_F + I_c \quad (I_F) - \text{помеха.}$$

Способы улучшения соотношения (I_F/I_c):

- 1 – разделение I_F и I_c (синусоидальная переменнотокковая полярография);
- 2 – уменьшение I_c (импульсная полярография, квадратно-волновая переменнотокковая полярография);
- 3 – увеличение I_F (осциллографическая полярография, инверсионная вольтамперометрия).

Переменноточковая полярграфия



Принципиальная схема установки переменноточковой полярграфии:

- 1 - источник поляризующего напряжения (генератор пост. тока);
- 2 – генератор переменного тока;
- 3 – вольтметр; 4 – измеритель переменной составляющей тока;
- 5 – электролитическая ячейка

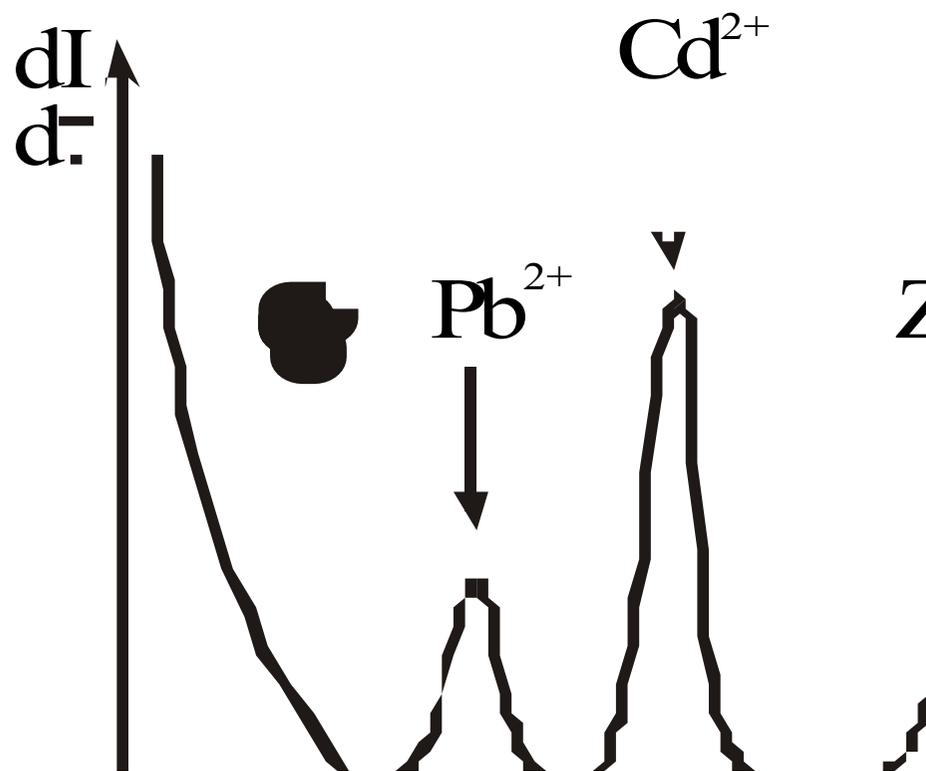
$$I_{\max} = 965 \cdot 10^6 \cdot z^2 \cdot D^{1/2} \cdot S \cdot \omega^{1/2} \cdot E_m \cdot C = K \cdot C$$

где I_{\max} – максимальное значение амплитуды переменного тока, мкА,

S – поверхность катода, см²;

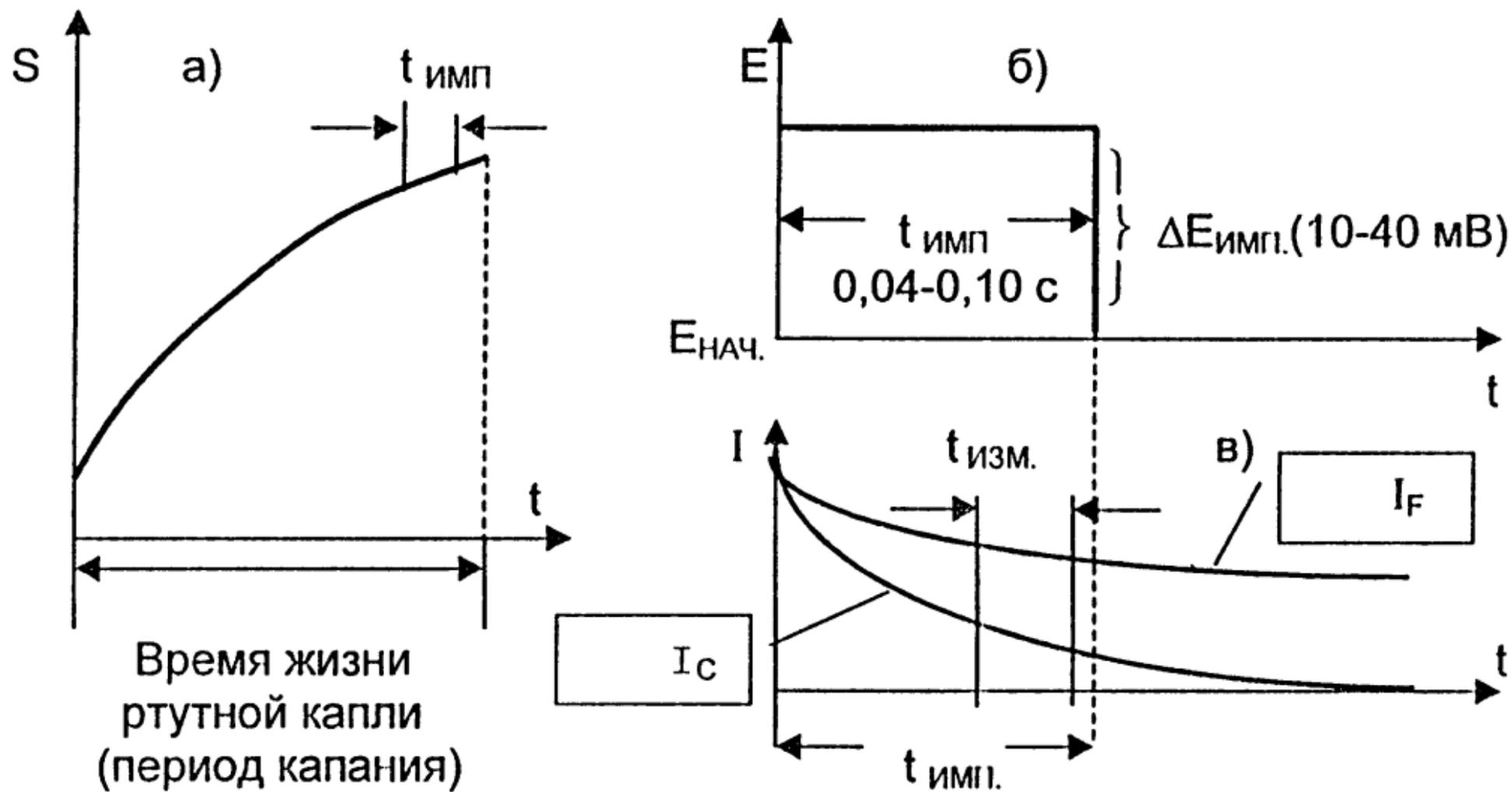
ω – круговая частота, рад/с;

E_m – амплитуда переменного напряжения, В.



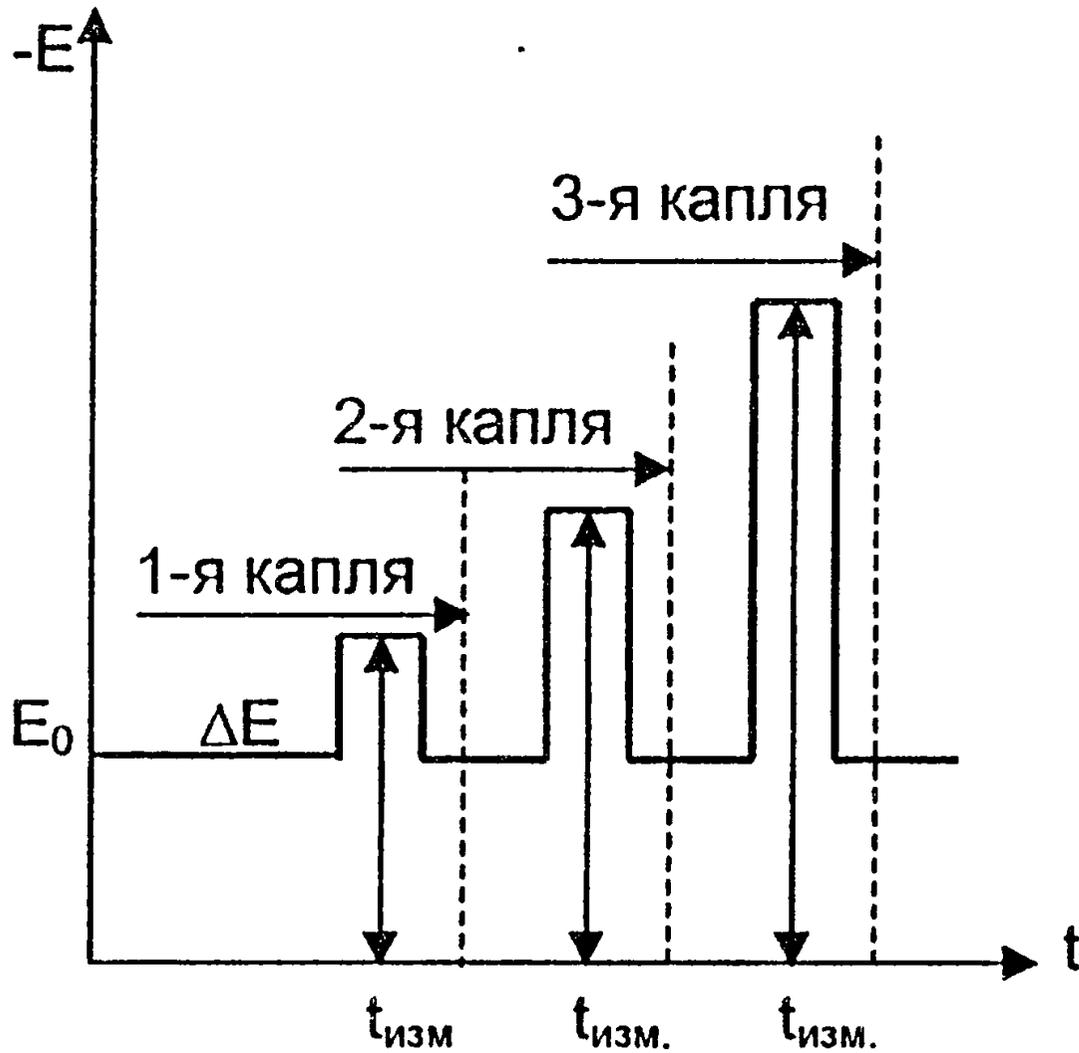
Переменнотоковая полярограмма смеси ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}

Импульсная и дифференциальная импульсная полярография

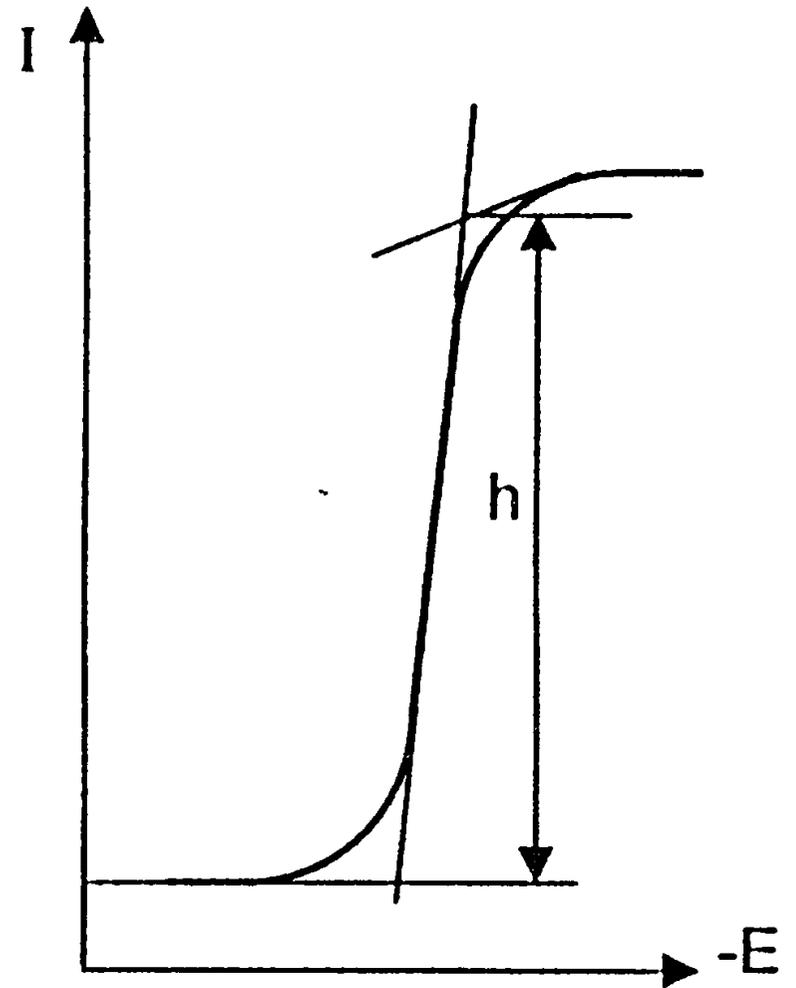


Изменение поверхности ртутной капли (S) во времени (t) (а);
прямоугольный импульс напряжения (б);
изменение тока заряжения $I_{\text{С}}$ и фарадеевского тока $I_{\text{Ф}}$ во времени (в)

Нормальная импульсная полярография (НИП)

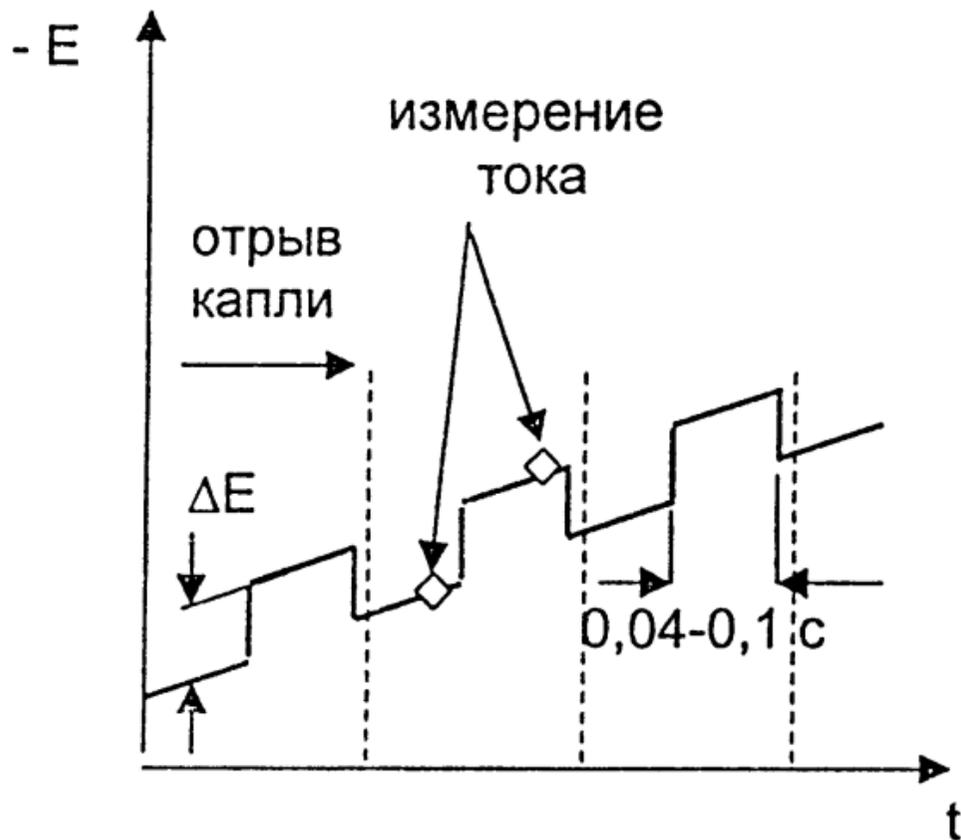


Изменение потенциала электрода во времени в НИП

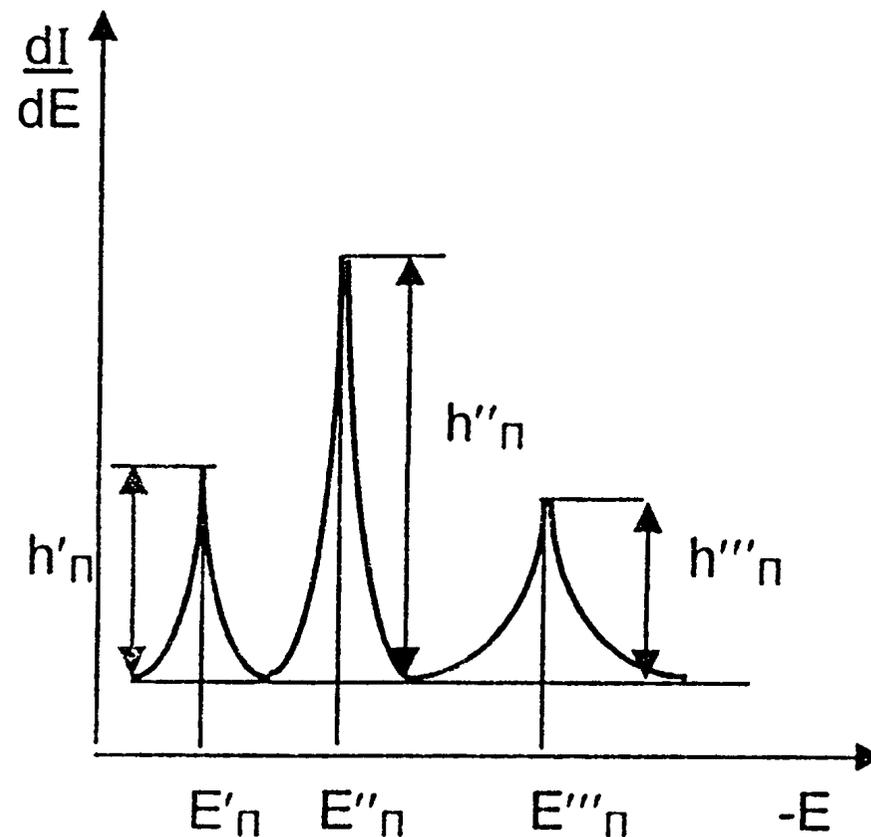


Нормальная импульсная полрограмма

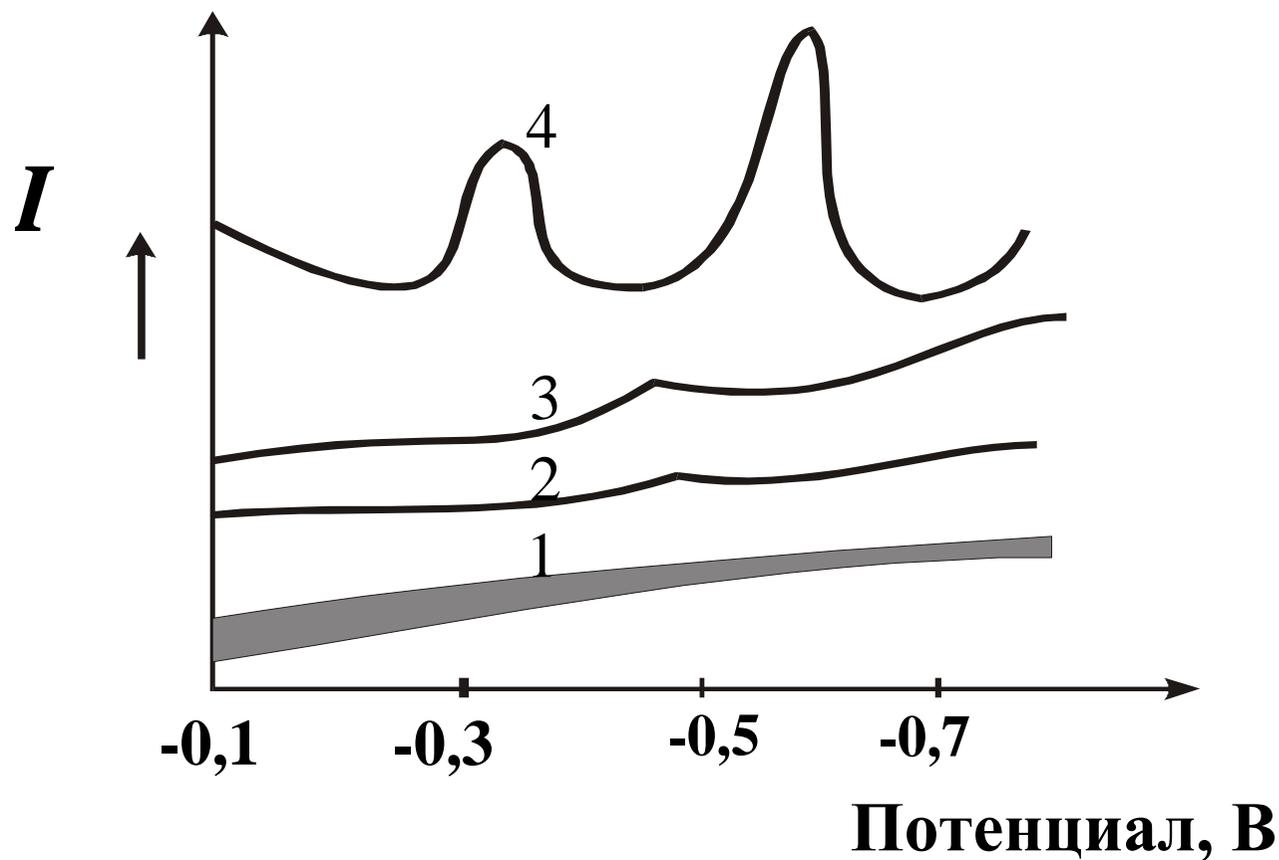
Дифференциальная импульсная полярография (ДИП)



Изменение потенциала электрода во времени в ДИП



Дифференциальная импульсная полрограмма многокомпонентного раствора



Полярограммы 1 мкг/мл Pb^{2+} и Cd^{2+} на фоне 0,1М HNO_3 :

- 1 – классическая полярограмма;
- 2 – тестируемая классическая полярограмма;
- 3 – импульсная полярограмма;
- 4 – дифференциальная импульсная полярограмма

Осциллографическая (высокоскоростная) полярография – хроноамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала.

В осциллографической П. измеряются мгновенные значения тока при очень быстрых изменениях налагаемого напряжения – до десятков В/с.

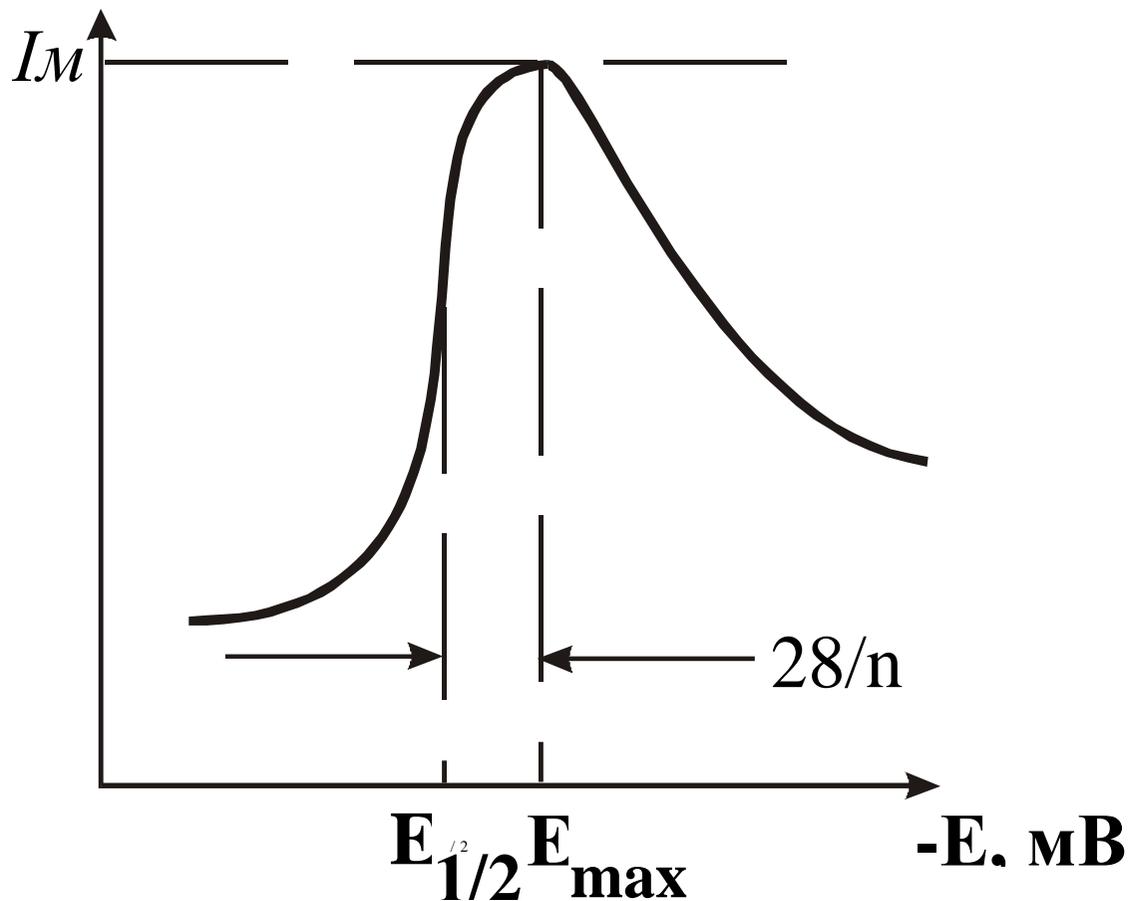
Для фиксации таких быстрых изменений тока использ. безинерционный катодный осциллограф (отсюда название).

Пульсацию тока можно устранить, а время снятия полярограммы сократить, если всю развертку потенциала производить на одной капле в конце жизни капли, когда площадь ее поверхности почти не изменяется.

В силу быстроты проведения процесса в реакцию вовлекается вещество только из приэлектродного слоя раствора

→ возникновение значительного градиента концентрации,
а также возможность израсходования всего электроактивного вещества в приповерхностном слое.

Это приводит к существенно бóльшим значениям силы тока при той же концентрации вещества в растворе



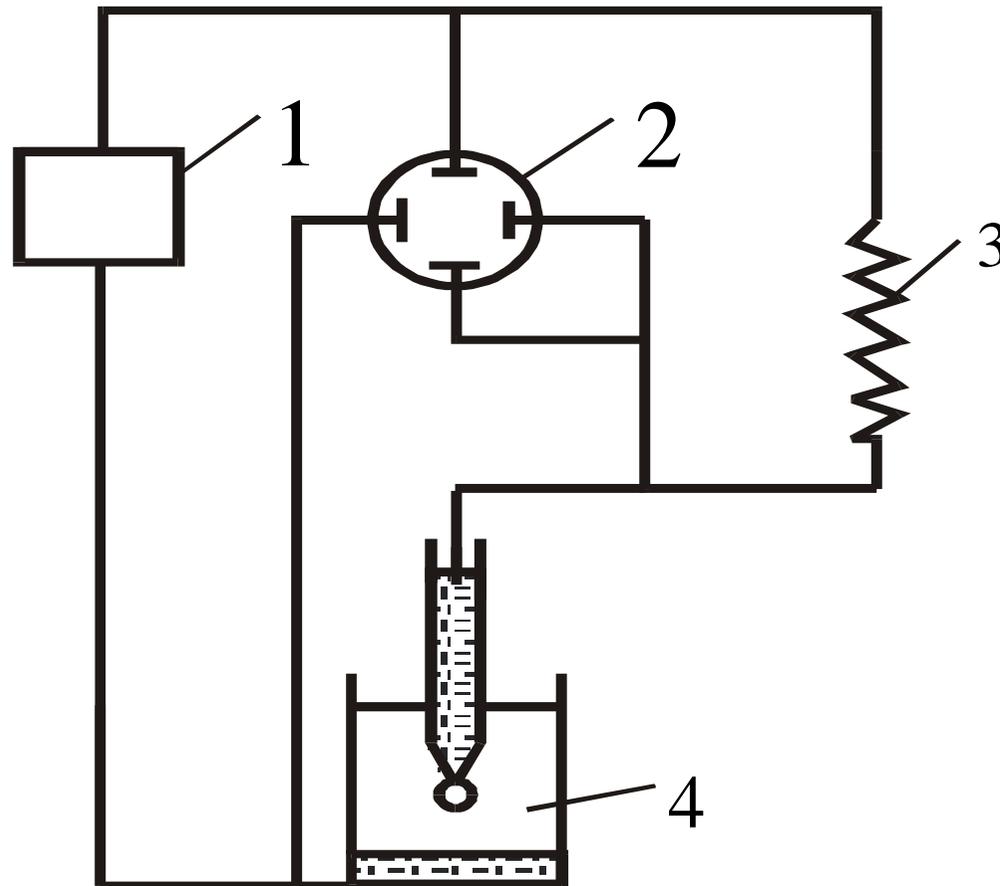
Типичная высокоскоростная полярограмма
 (показано соотношение между потенциалом полуволны
 и потенциалом пика)

$$E_{\max} = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{zF}$$

или при 25⁰С

$$E_{\max} = E_{1/2} - \frac{0,028}{z}$$

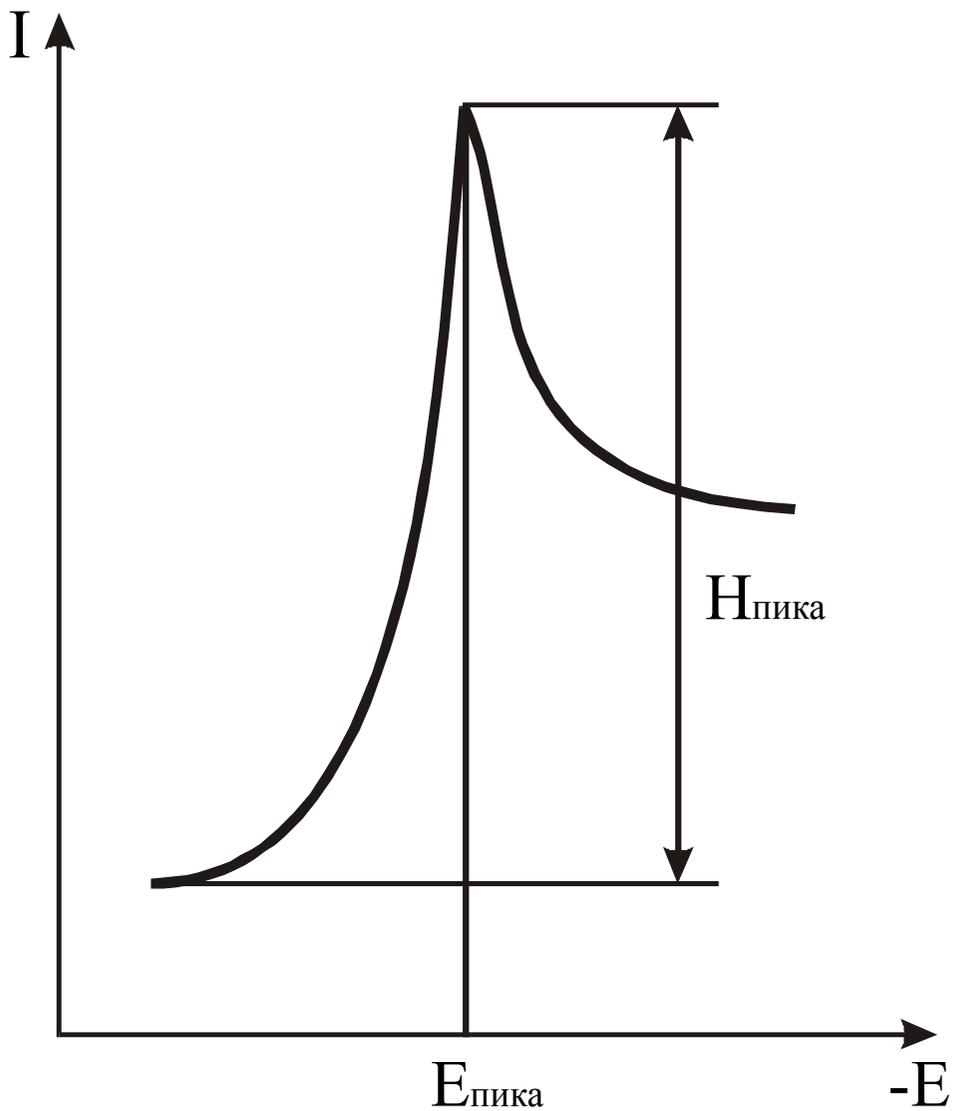
уравнение Рэндласа-Шевчика:
$$I_{\max} = k \cdot z^{3/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot D^{1/2} \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)^{1/2} \cdot C$$



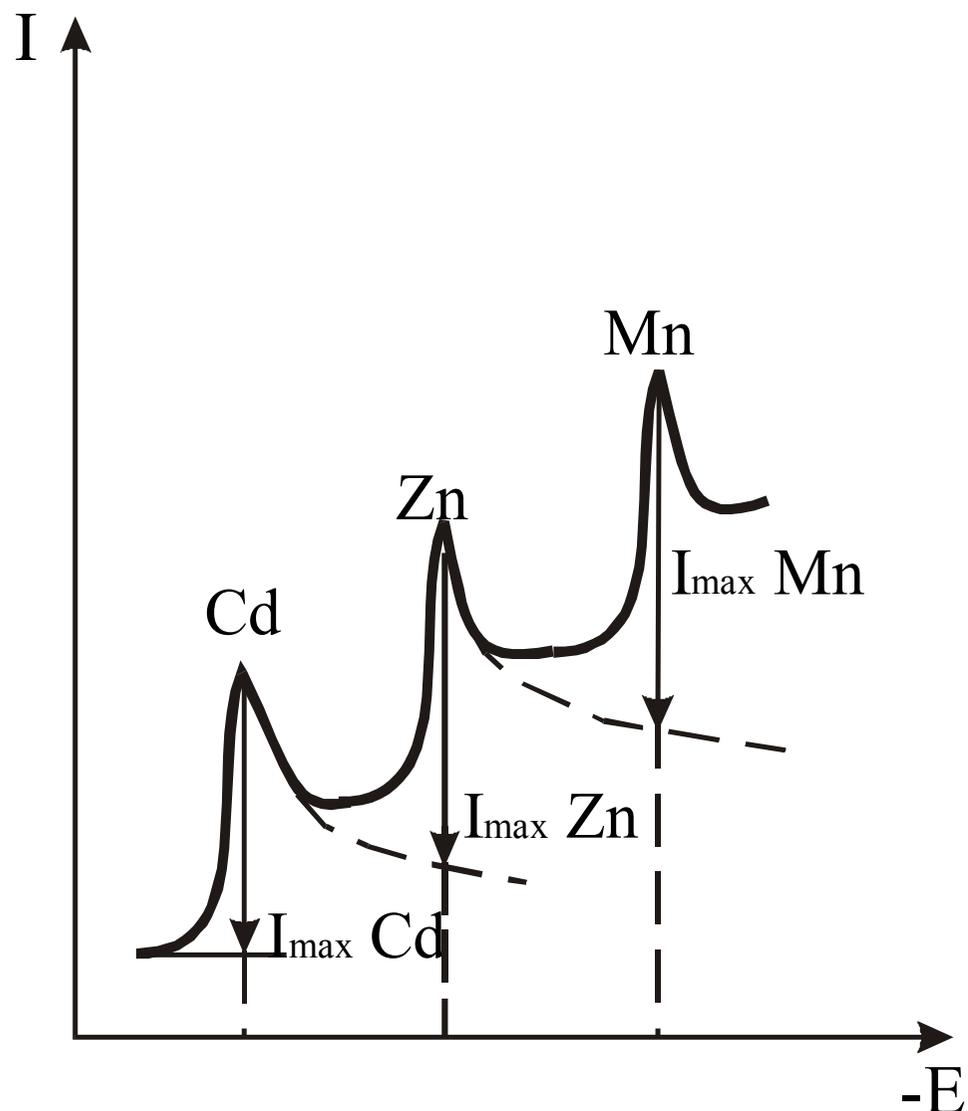
Принципиальная схема катодного безинерционного осциллографа:

1 – источник тока; 2 – труба осциллографа;

3 – калиброванное сопротивление; 4 – полярографическая ячейка



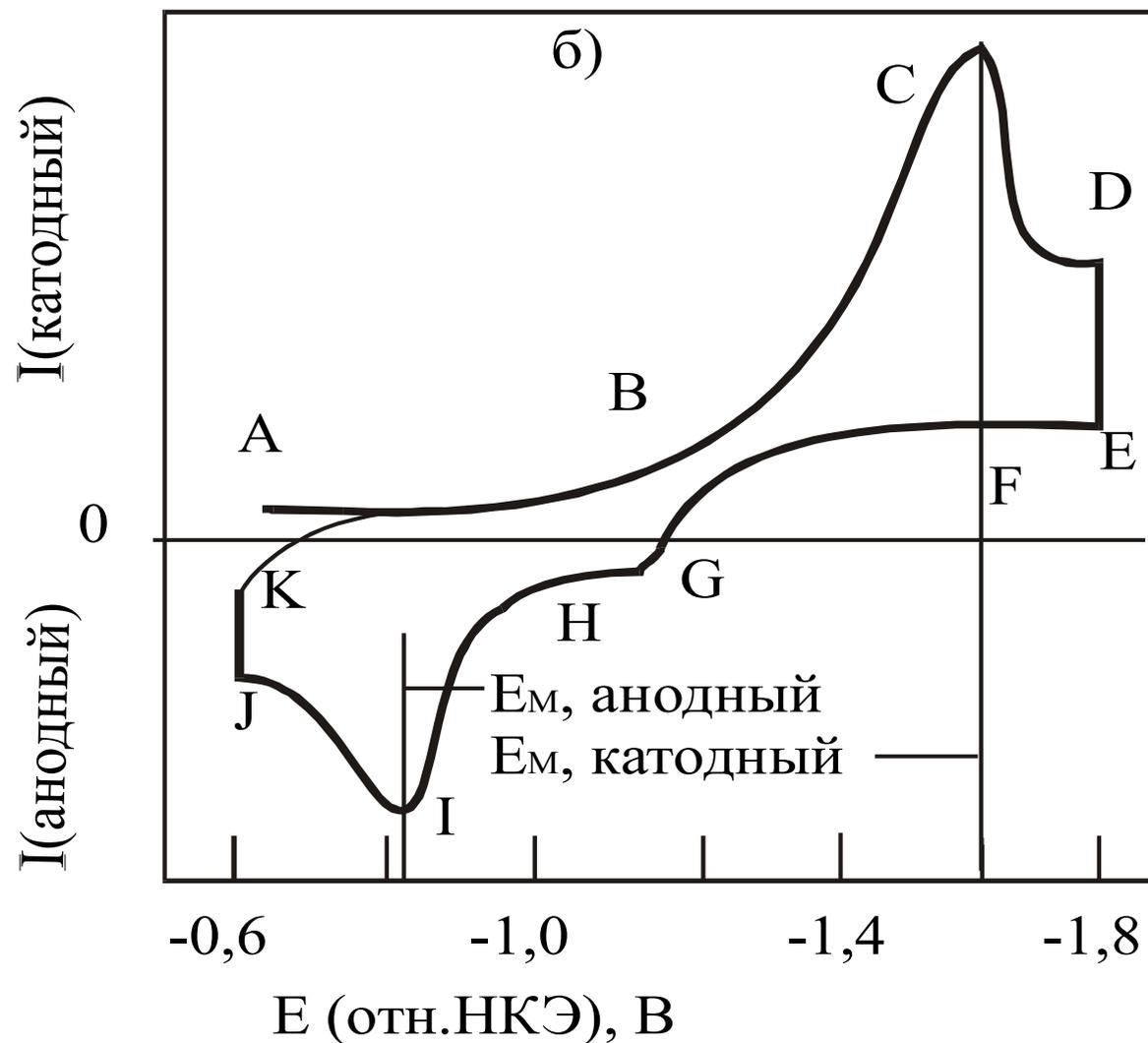
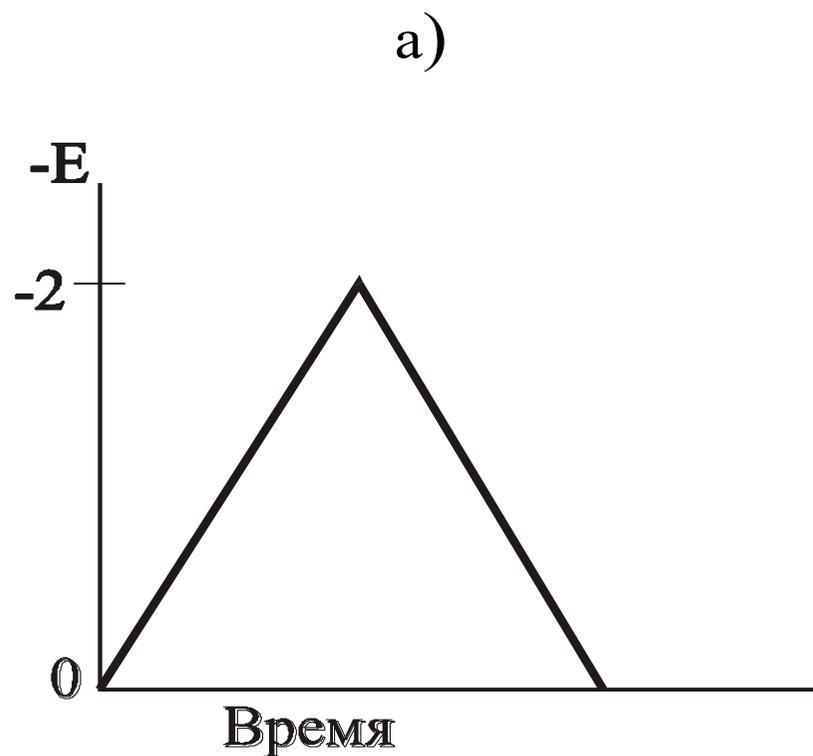
а)



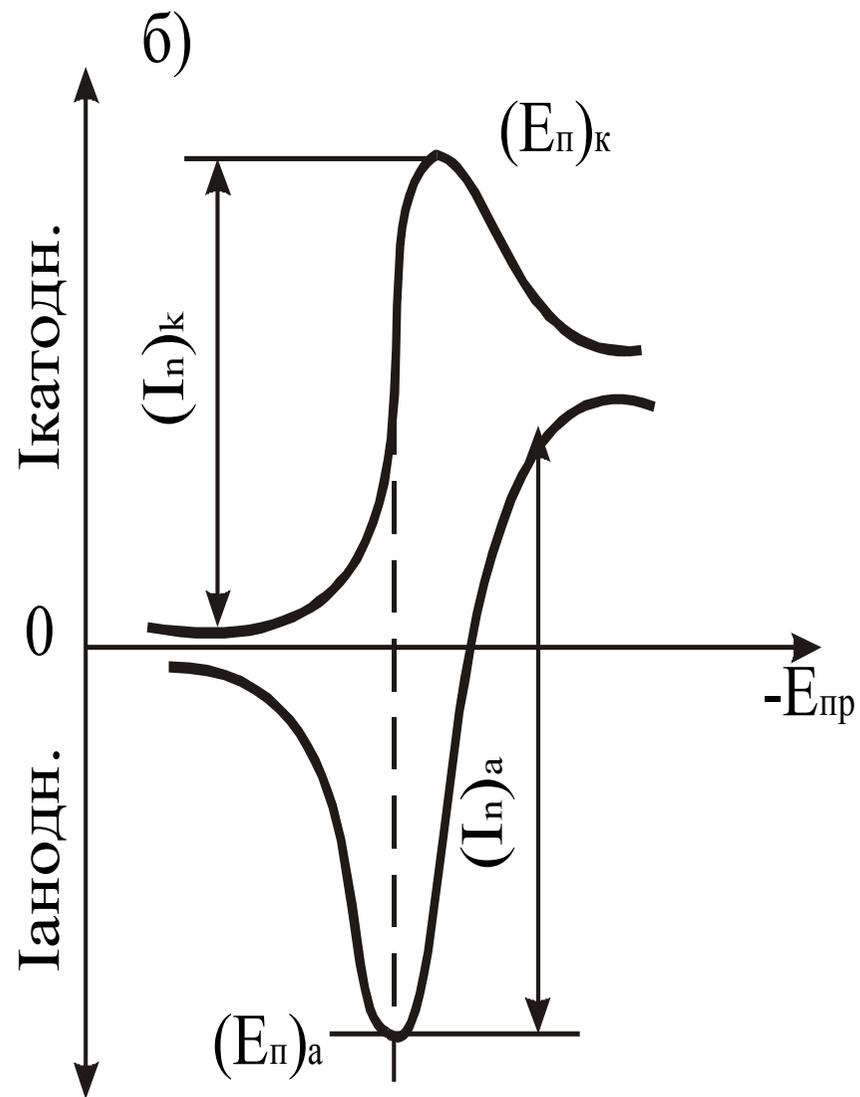
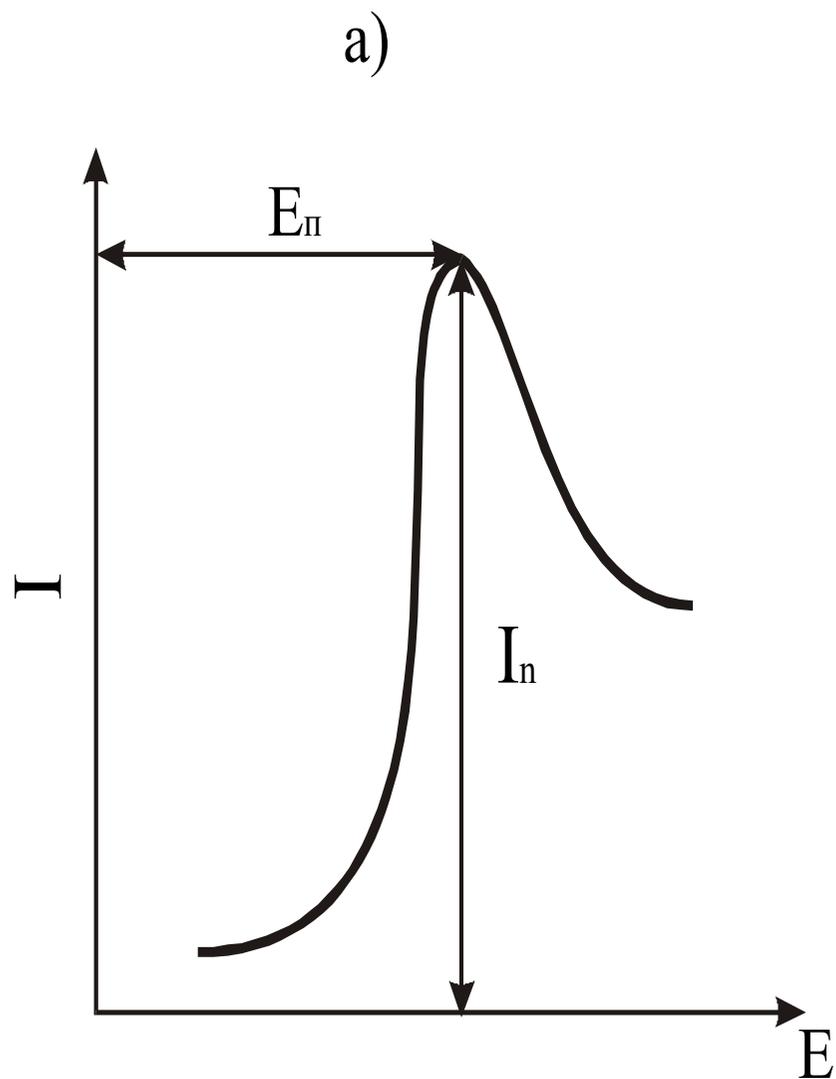
б)

Осциллографические полярограммы

Циклическая полярография



а – треугольная развертка поляризующего напряжения;
б – циклическая вольтамперограмма $10^{-3}M Zn^{2+}$ ($2 M NH_3/NH_4Cl$)



Вольтамперограмма с линейной разверткой (**a**) и циклическая полярограмма (**б**): $(I_{\text{П}})_{\text{к,а}}$ – анодная и катодная силы тока пика; $(E_{\text{П}})_{\text{а,к}}$ – анодный и катодный потенциал пика

Критерии обратимости электродного процесса:

1) соотношение токов

$$I_{\text{П,анодн}}/I_{\text{П,катоdn}} = 1$$

2) разность потенциалов катодных и анодных пиков

$$\Delta E_{\text{П(к,а)}} = 0,058/z \text{ [В]}.$$

Признак Необратимости электродного процесса:

$$\Delta E_{\text{П(к,а)}} > 0,058/z \text{ [В]}.$$

Вольтамперометрия

Собственно вольтамперометрией называют методы, основанные на изучении зависимостей $I = f(E)$ при использовании любого другого электрода кроме капающего ртутного.

Различают:

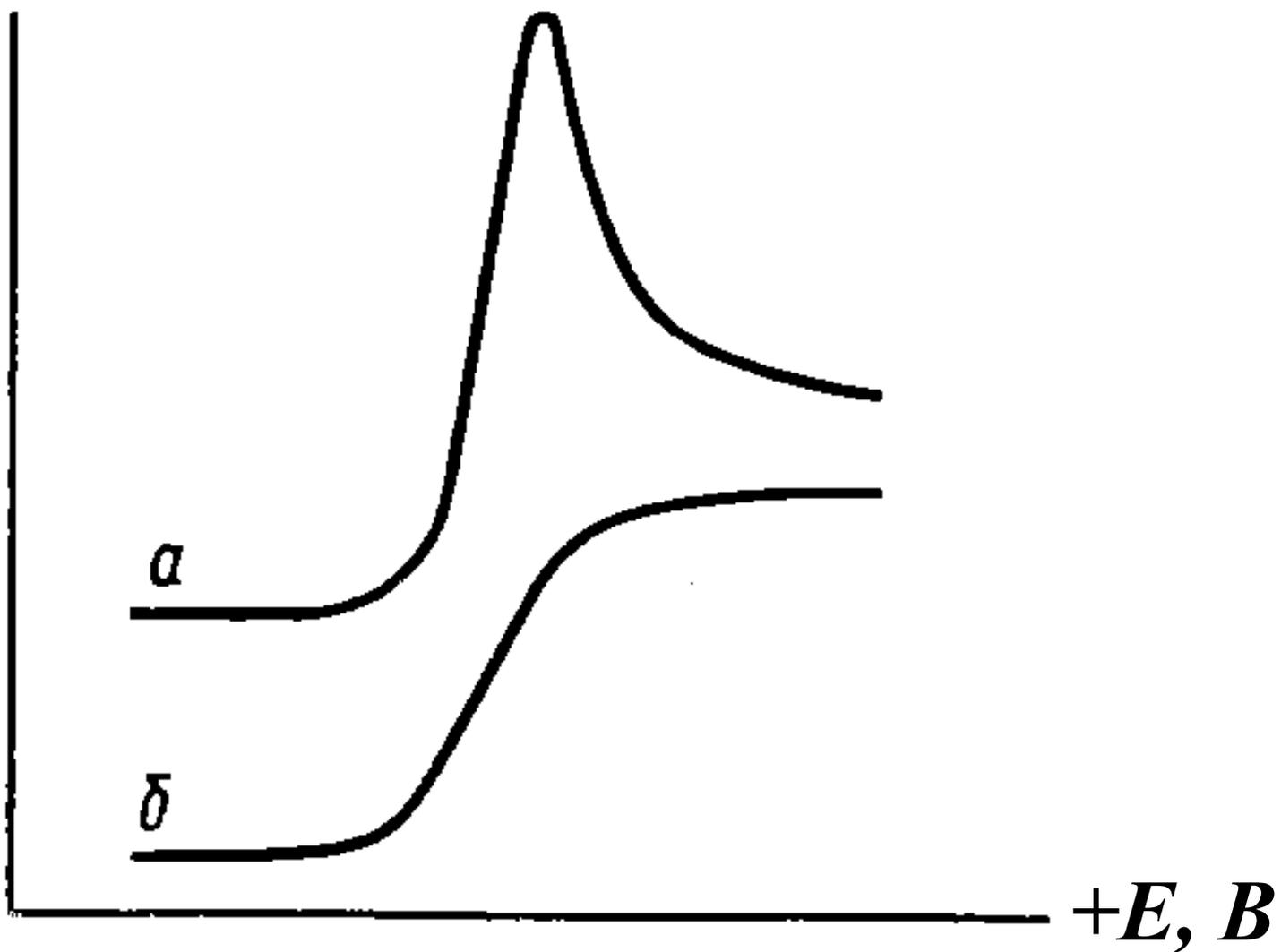
- **прямую вольтамперометрию,**
- **косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование);**
- **инверсионную вольтамперометрию.**

Электроды:

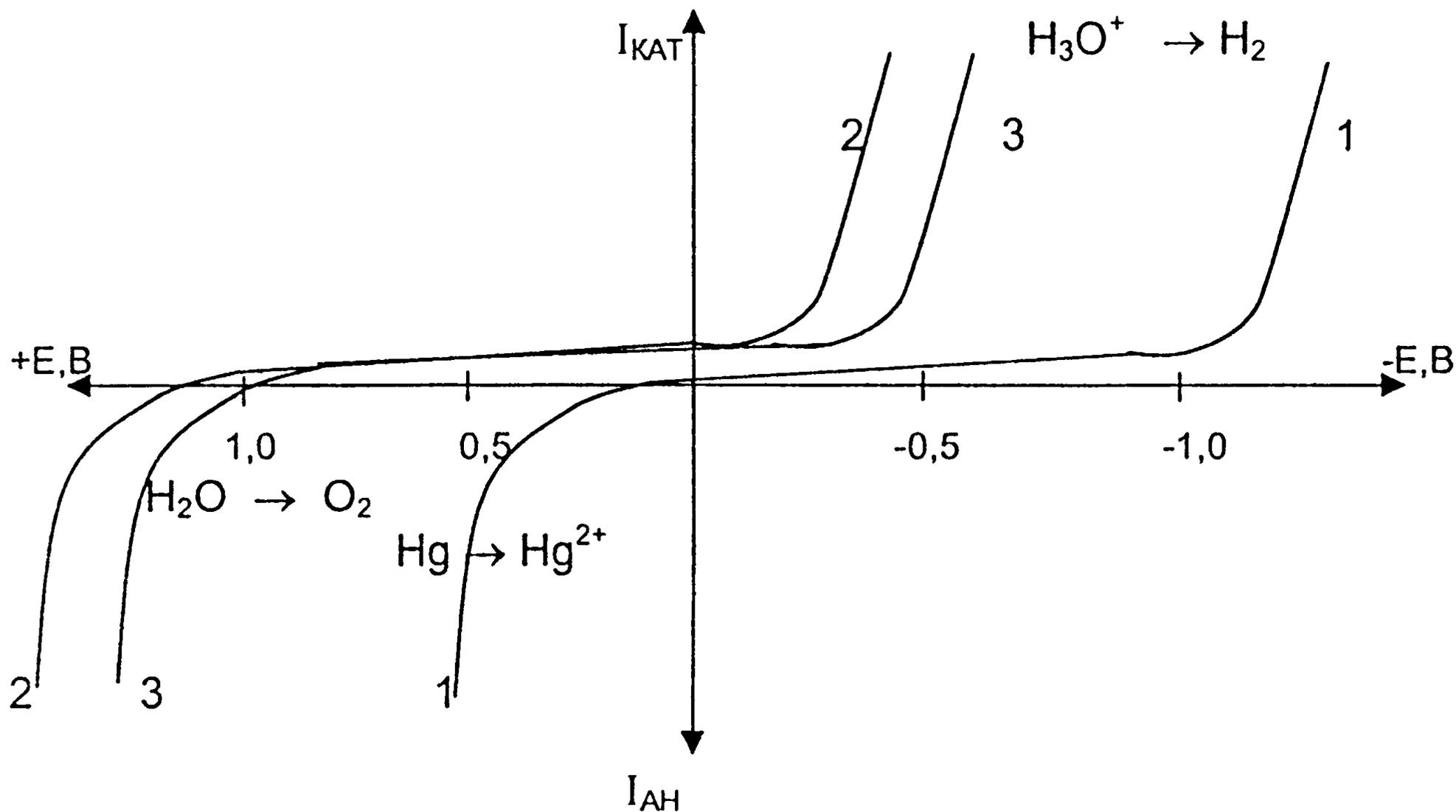
стационарные или вращающиеся платиновые или графитовые и стационарный **висящий** капельный (но не капающий) ртутный электрод.

Стационарность – постоянство площади рабочей поверхности электрода.

$I, \mu A$

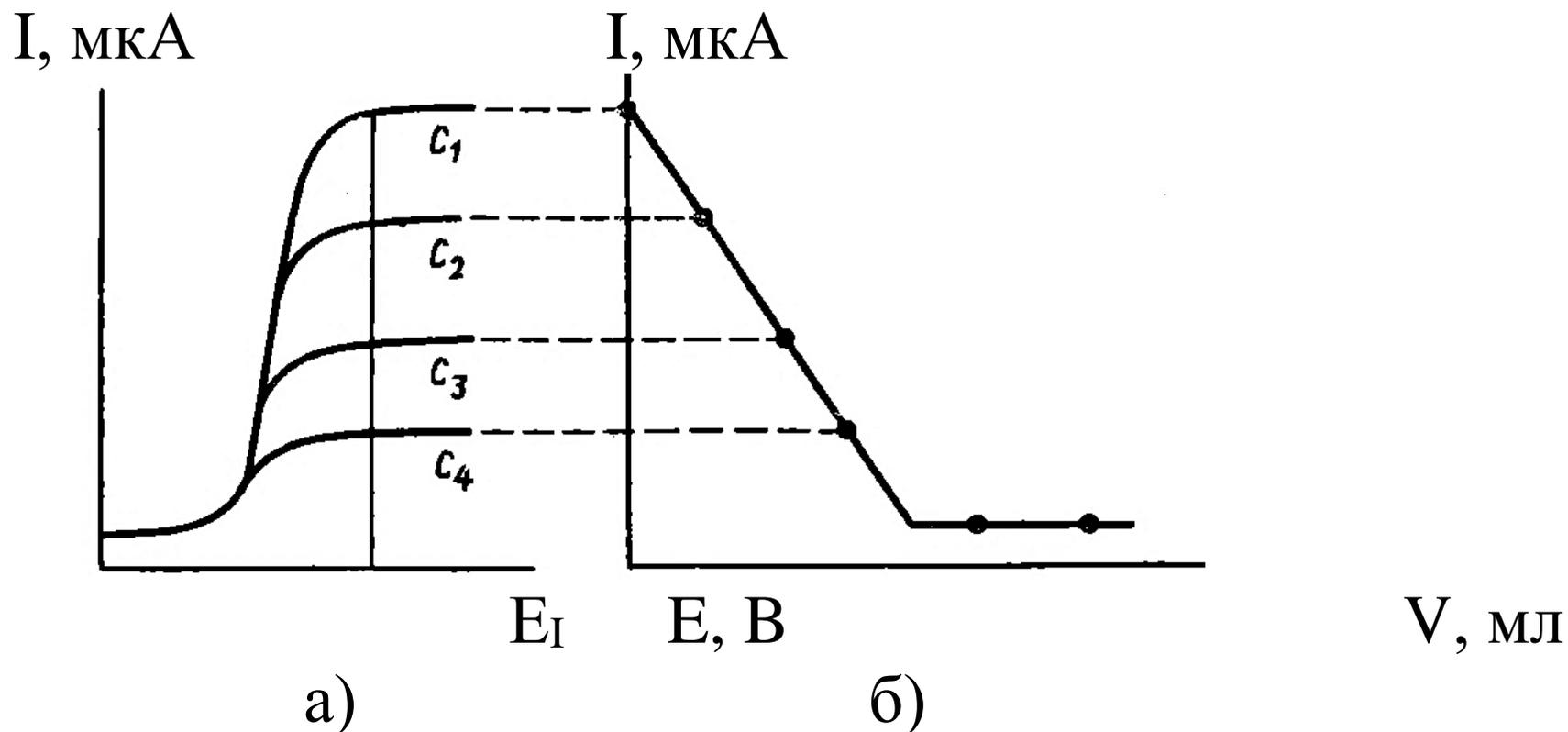


Вольтамперограммы, получаемые на стационарном (а)
и вращающемся (б) твёрдом электроде



Вольтамперные кривые выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) на ртутном капающем (1), платиновом (2) и графитовом (3) электродах в 1 М H_2SO_4

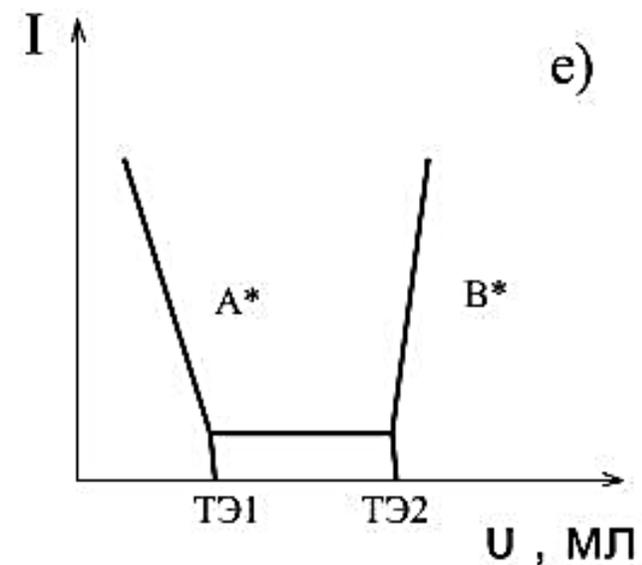
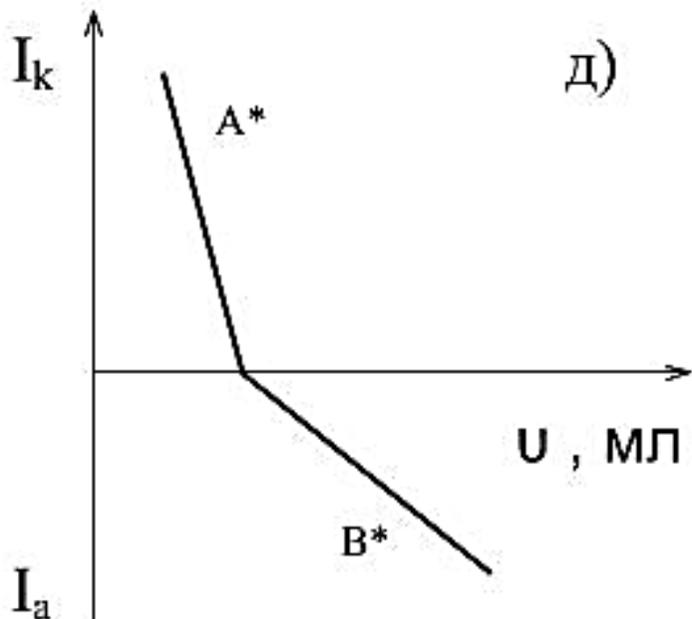
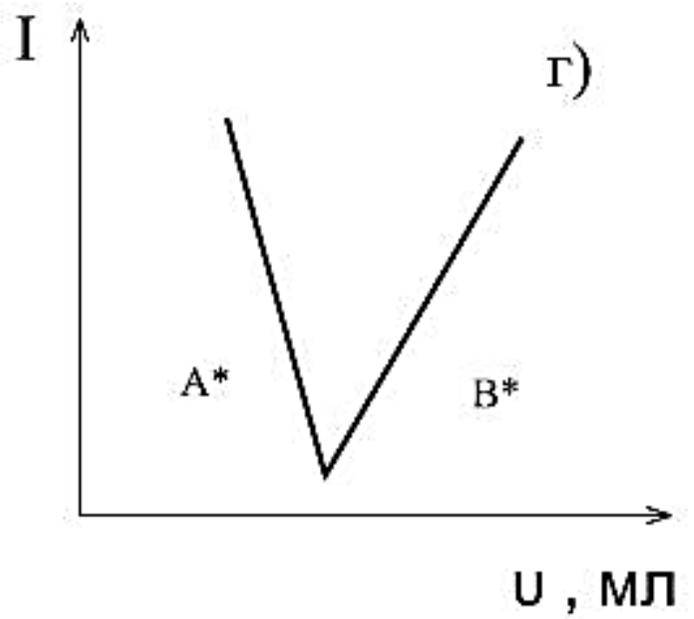
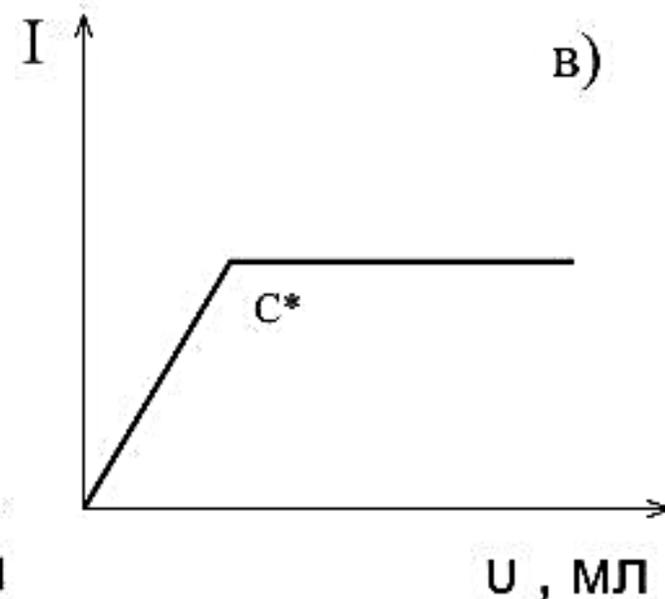
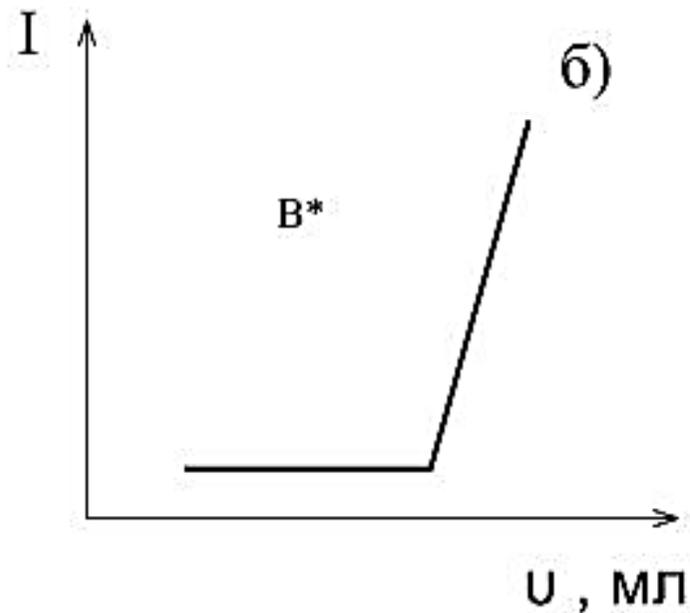
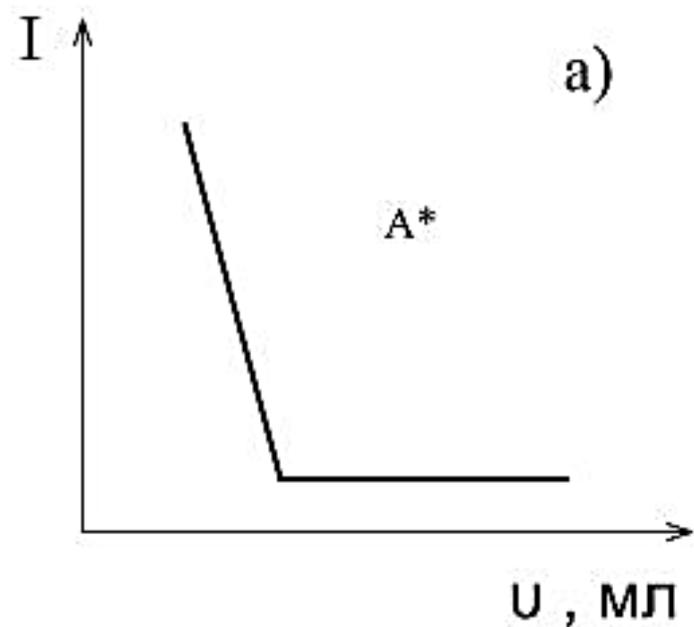
Амперометрическое титрование (АТ)



Вольтамперограммы (а) электроактивного вещества при различных концентрациях ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) и изменение катодного тока (б) при постоянном потенциале электрода E_I в процессе титрования этого вещества неэлектроактивным титрантом (кривая амперметрического титрования).

АТ –это титриметрический метод анализа, в котором для обнаружения конечной точки титрования используют изменение тока электроактивного вещества, участвующего в реакции титрования, при постоянном потенциале индикаторного электрода.





Виды кривых амперометрического титрования

- а – электроактивно титруемое в-во,
- б – электроактивен титрант,
- в – электроактивен продукт реакции,
- г – электроактивны и титруемое в-во и титрант,
- д – аналогично «г», но титруемое в-во восстанавливается, а титрант окисляется;
- е – электроактивно одно из двух титруемых веществ и титрант.

Инверсионная вольтамперометрия

В основе метода (ИВА) – предварительное ЭХ (электролитическое или **адсорбционное**) концентрирование определяемого компонента на индикаторном электроде:

- ✓ в виде металла,
- ✓ труднорастворимого соединения ртути,
- ✓ амальгамы на поверхности ртутного электрода
- ✓ или адсорбируется в форме комплексного соединения.

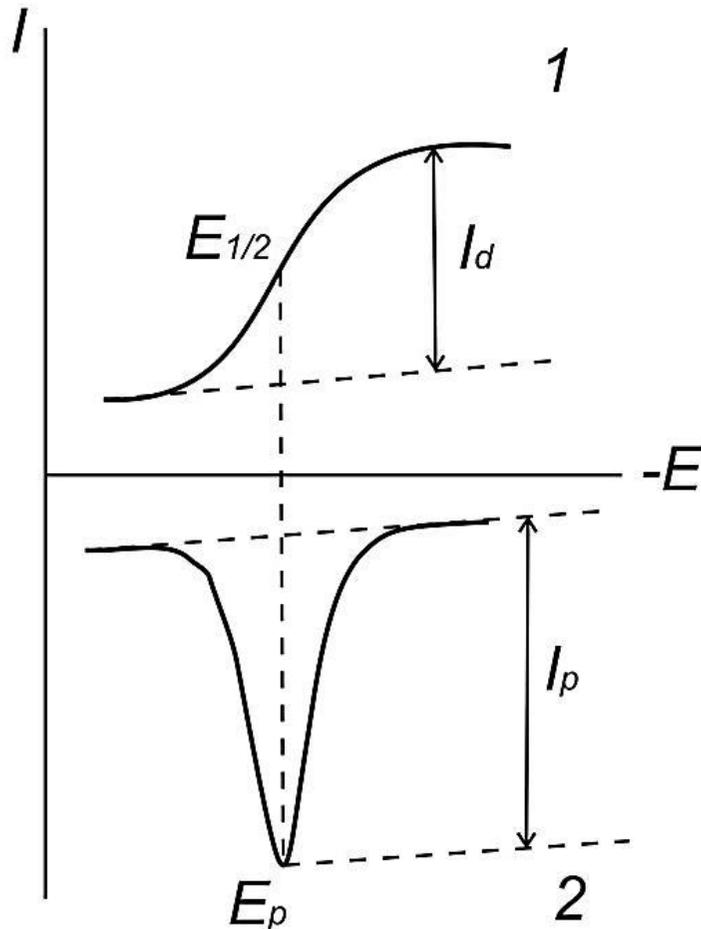
Затем при обратной быстрой развёртке потенциала регистрируют вольтамперограмму восстановления (или окисления) продукта электронакопления.



Виды ИВА: **анодная; катодная; адсорбционная.**

Анодная инверсионная вольтамперометрия

направление
развёртки →



←
направление
развёртки

Схема ИВА-
определения:

1 – стадия накопления;
2 – стадия растворения

Аналитический сигнал – высота
анодного тока (I_p),
а потенциал анодного пика E_p ха-
рактеризует природу в-ва

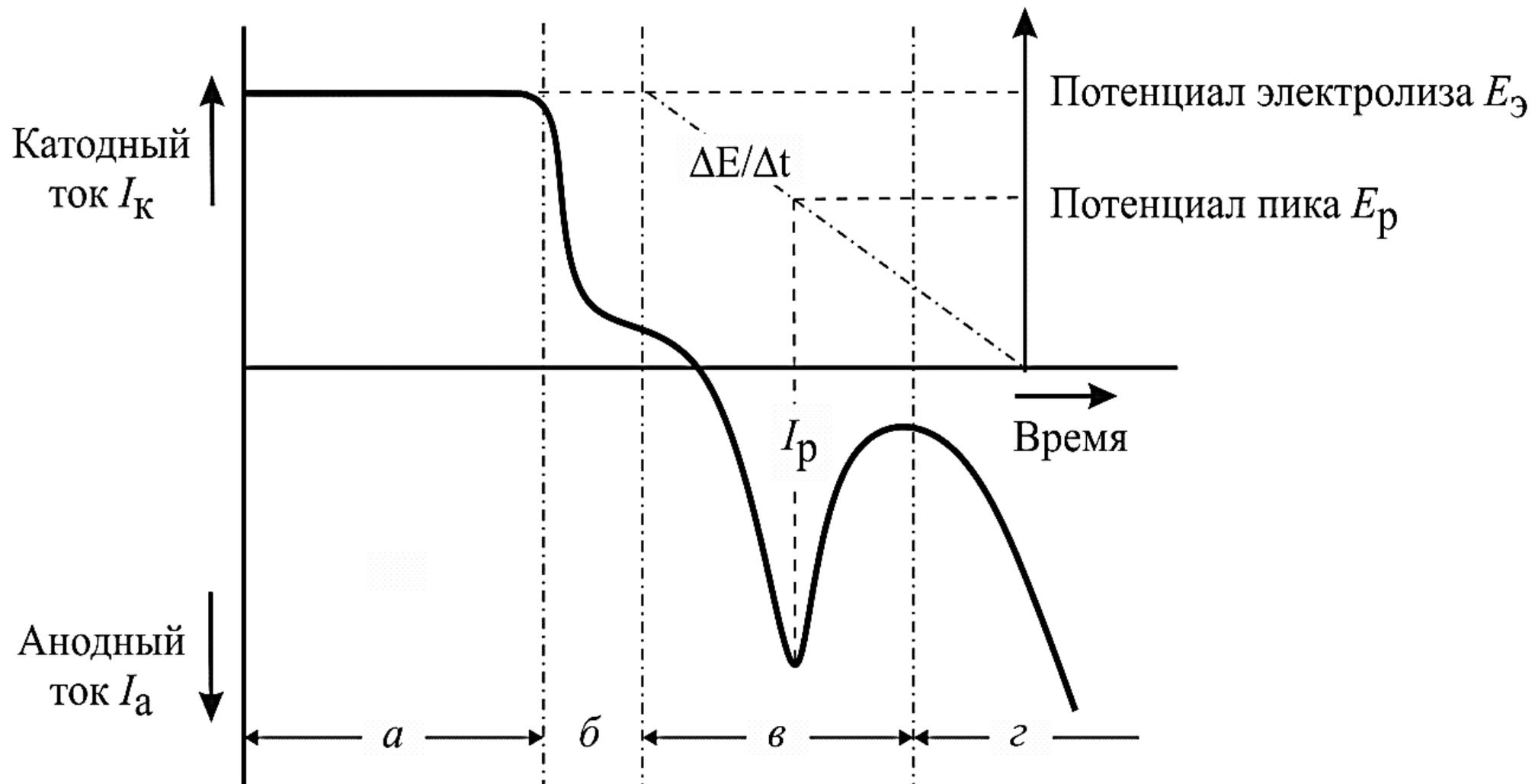


Схема эксперимента и вольтамперная кривая при определении методом анодной ИВА. ($E_э$ – потенциал накопления; $\Delta E/\Delta t$ – скорость изменения напряжения; E_p – потенциал пика; I_p – ток пика; a – время накопления; $б$ – время успокоения раствора; $в$ – стадия определения (растворения); $г$ – анодное растворение материала ртутного электрода

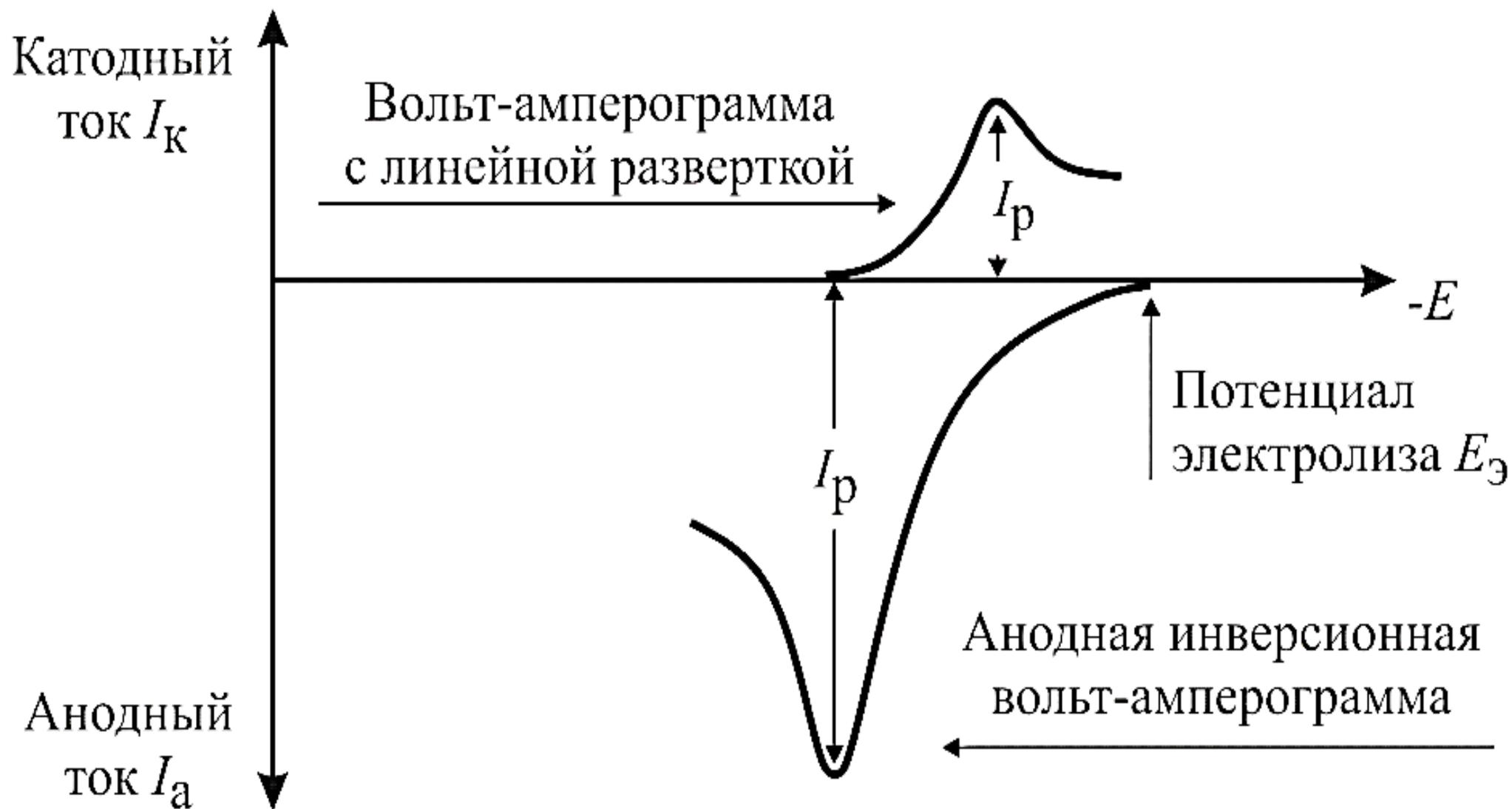
Стадия концентрирования (отрезок «а» на рис.) – интервал времени, в течение которого определяемое вещество выделяется на рабочем электроде в условиях перемешивания раствора и при постоянном напряжении.

Стадия успокоения раствора (англ. rest period; отрезок «б») – интервал времени, когда раствор пробы не перемешивается (отсутствует конвекция) и поэтому катодный ток уменьшается.

Стадия анализа (анодного окисления, отрезок «в») протекает с постоянной скоростью изменения напряжения $\Delta E/\Delta t$; при этом регистрируют анодную инверсионную вольт-амперограмму.

Измеряемым сигналом является ток пика I_p .

Участок «г» отвечает анодному току растворения материала ртутного электрода.



Сравнение вольтамперметрии с линейной развёрткой потенциала и анодной инверсионной вольтамперометрии

Катодная инверсионная вольтамперометрия (КИВ)

В-во концентрируют на электроде в виде продукта окисления.
Метод (КИВ) использ. гл. обр. для опр-я неорг. и орг. анионов

Для конц-я аниона A^- он выделяется на поверхности рабочего Э.:

* анодно в виде труднорастворимой соли ртути (I)

* или катодно в виде интерметаллич. соедин.

концентрирование: $2\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e,$

$\text{Hg}_2^{2+} + 2A^- \leftrightarrow \text{Hg}_2 A_2,$

определение: $\text{Hg}_2 A_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2A^-$

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия

Метод АдИВ основан на предварит. адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы продукта.

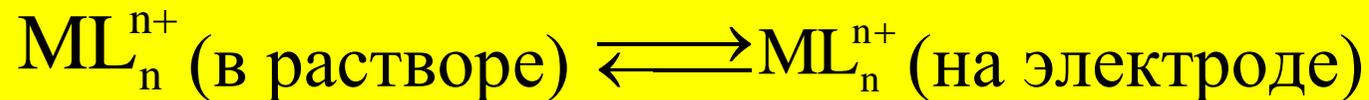
Метод АдИВ пригоден для определения неорганических и органических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

Предел обнаружения – до 10^{-10} - 10^{-11} моль·л⁻¹.

Схема процесса АдИВ

I. Стадия адсорбционного концентрирования

1) образование комплекса



2) или адсорбция лиганда на электроде:



и образование комплекса на поверхности электрода:



3) **восст-е** или **ок-е** M^{n+} , не образующего ПАВ с лигандом



II. Стадия регистрации катодной ИВА-граммы



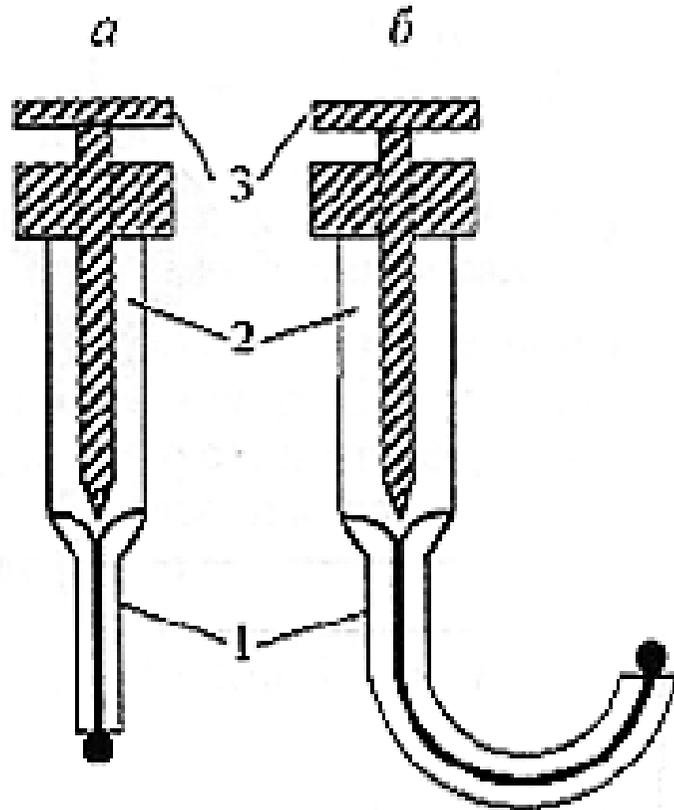
<i><u>механизм I</u></i>	<i><u>механизм II</u></i>	<i><u>механизм III</u></i>
↓	↓	↓
$+ n\tilde{e} \rightarrow M^0 + nL$	$+ n\tilde{e} \rightarrow$ $\rightarrow M^{n+} + nL$ (<i>продукт восстановления</i>)	$ML_n^{n+} \text{ (адс)} + H_2 \xrightarrow{\text{кат}} \rightarrow$ $\xrightarrow{\text{кат}} 2H^+ + 2\tilde{e}$

Аппаратура метода ИВА

Индикаторные (рабочие) электроды: ртутные и твердые.

Стационарные ртутные электроды:

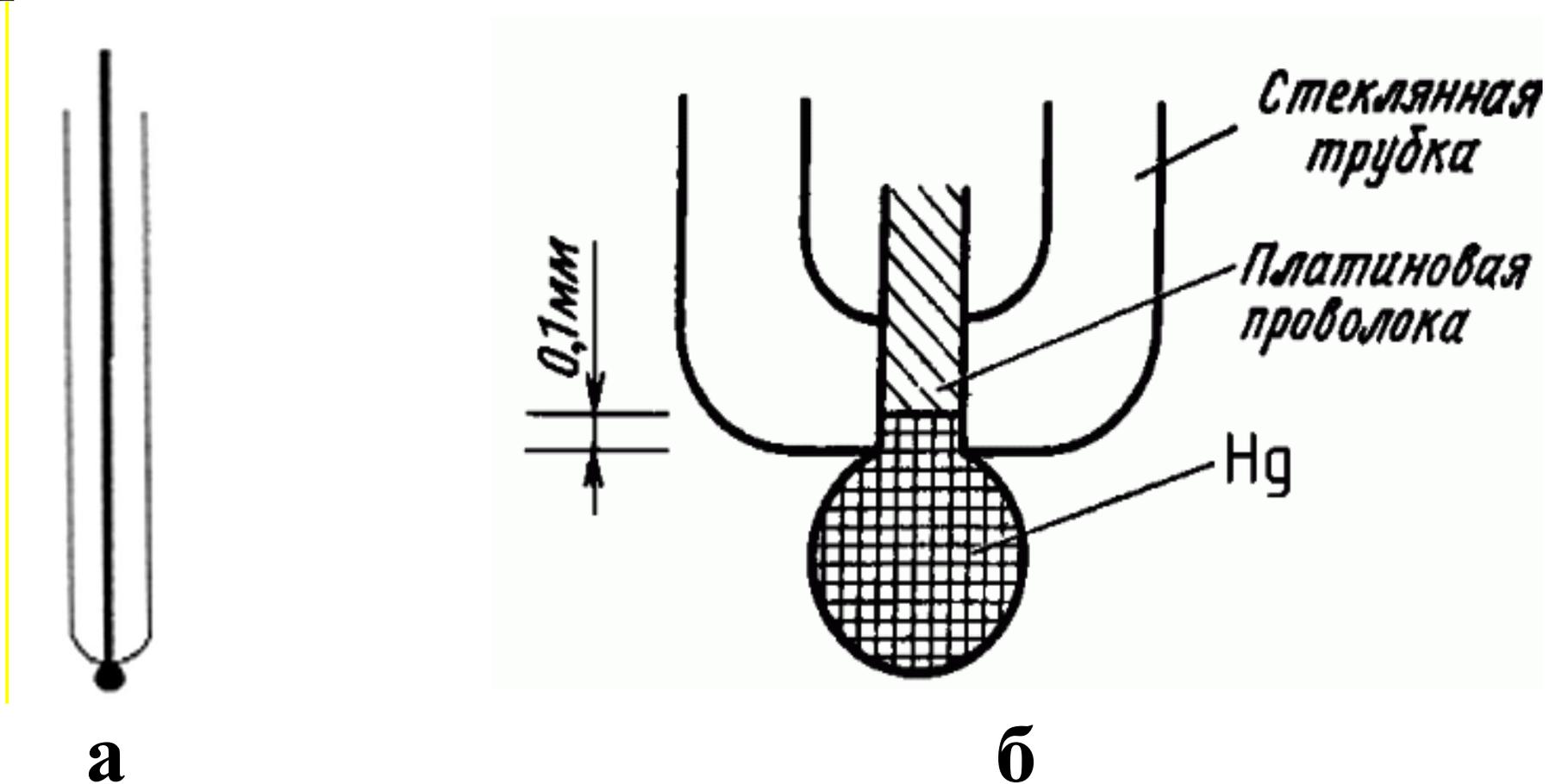
- а) висящий ртутный капельный электрод со стационарным капилляром;
- б) стационарный ртутный капельный электрод на металлической или графитовой подложке.



Стационарные капельные электроды: а – висящий ртутный капельный электрод (1 – капилляр, 2 – ртуть, 3 – микрометрический винт); б – ртутный электрод с лежащей каплей

Стационарные ртутные электроды с инертной подложкой –

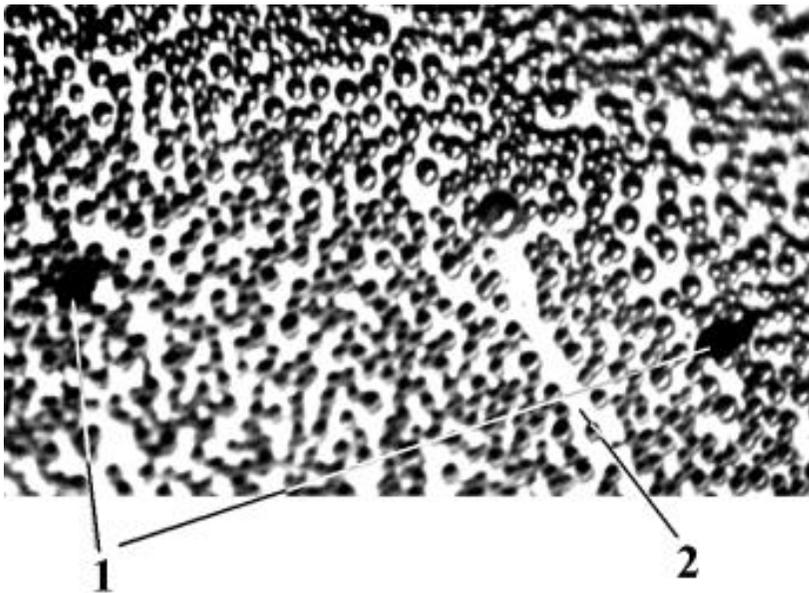
это ртутная капля, подвешенная на инертный контакт из платины, серебра или золота



Висящие стационарные ртутно-капельные электроды
на металлической подложке

Ртутные пленочные электроды (РПЭ) – электрод инертной подложкой (платина, серебро, графит, стеклоуглерод), на которую электрохимическим или химическим способом наносится очень тонкий слой ртути, порядка 1-100 мкм.

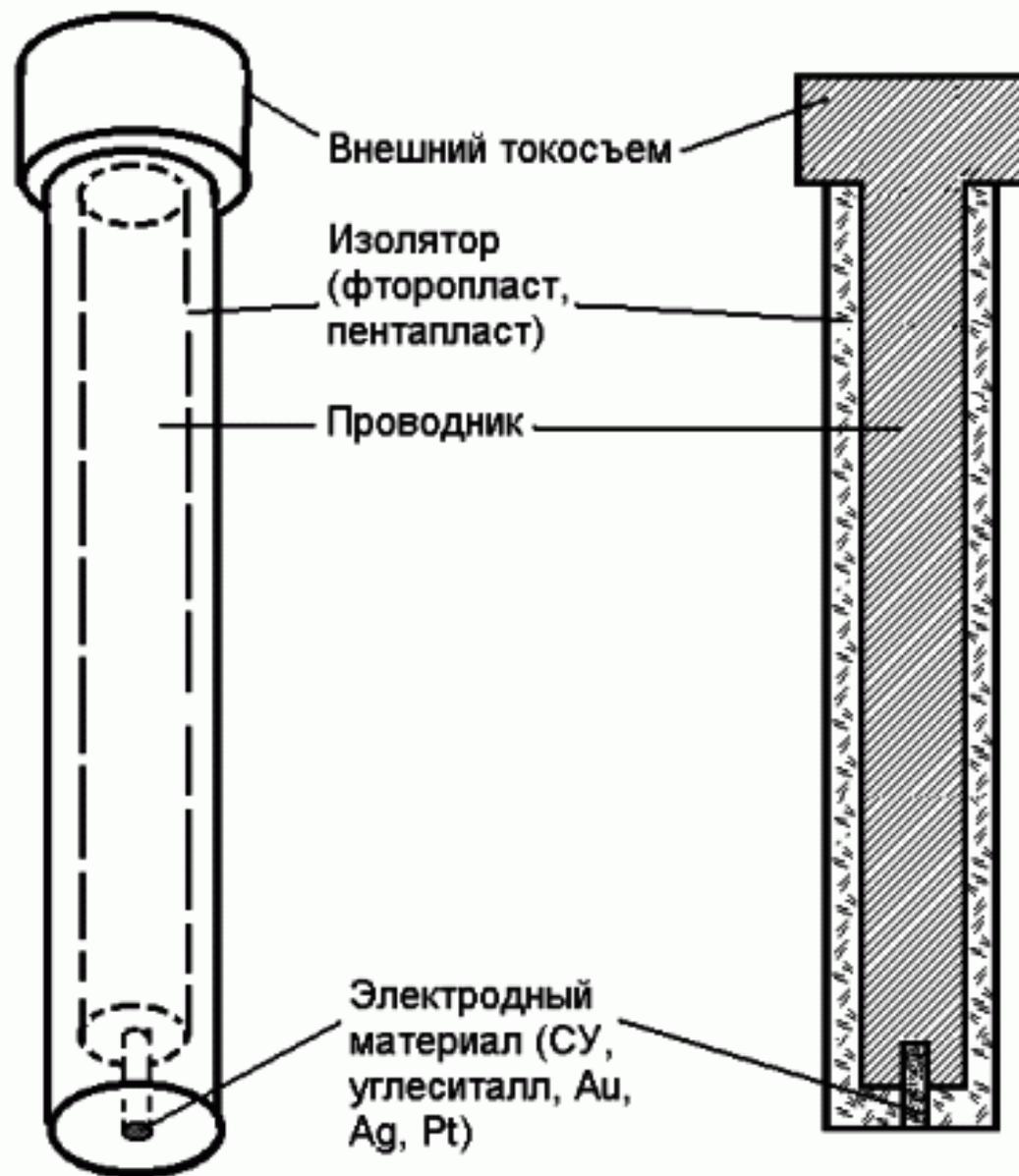
Ртутно-графитовые электроды (РГЭ):



Микрофотография РГЭ:

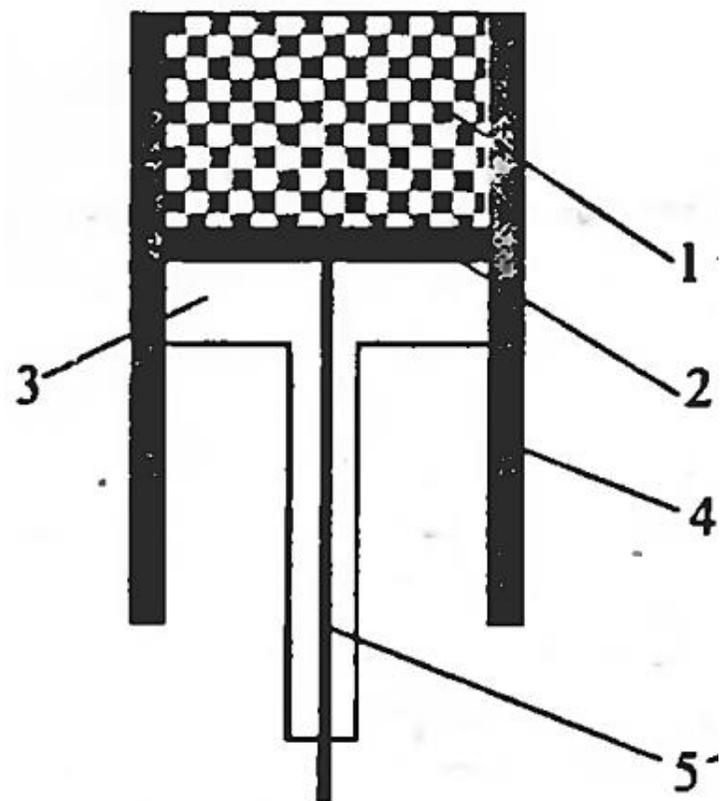
на поверхности полированного стеклоуглерода видны микрокапли ртути размером 3–5 мкм, одиночные дефекты поверхности – 1 и след переместившейся при вращении электрода капли Hg – 2; увеличение 600

Твердые электроды (благородные металлы, графит, углерод).



Конструкция вращающегося твердого электрода

Электроды из углеродных материалов (из спектрального графита, пропитанного парафином, полиэтиленом, смолами, смесями этих веществ (импрегнированный графитовый электрод; пиролитический графит, стеклоуглерод.



Угольно-пастовый электрод:

- 1 – угольная паста;
- 2 – платиновый диск;
- 3 – стеклянный поршень;
- 4 – корпус электрода;
- 5 – соединительный провод

Электроды сравнения и вспомогательные электроды:

ртутное дно или инертные электроды (графит, платина).

Электролитические ячейки.

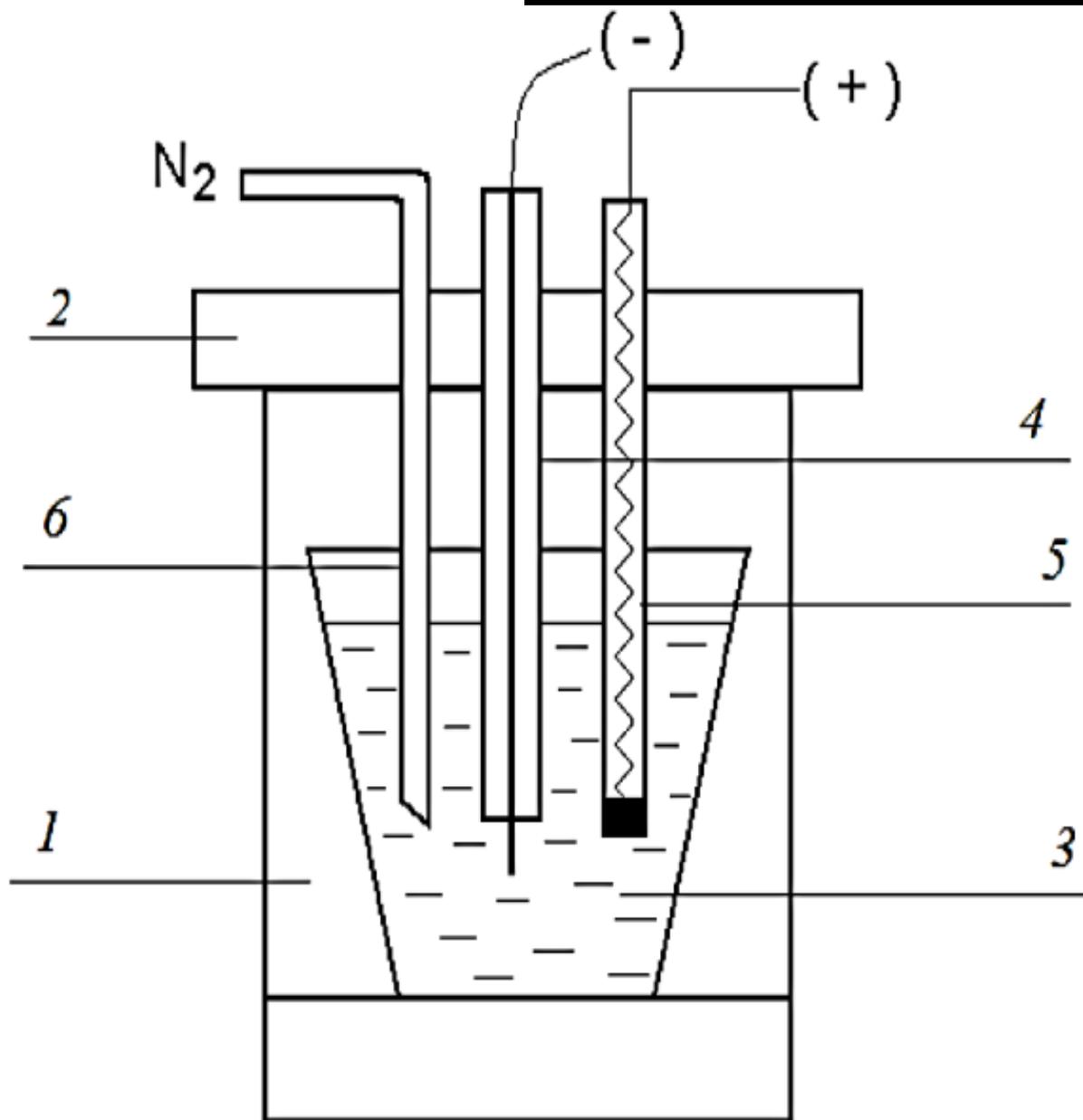


Схема ячейки для ИВ:
1 – корпус ячейки;
2 – съёмная крышка с отверстиями;
3 – вставной стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами;
4 – индикаторный электрод;
5 – электрод сравнения;
6 – трубка для ввода инертного газа

Измерительная аппаратура для инверсионного анализа:

- полярографы или
- ряд приборов, из которых комплектуется схема: потенциостаты, гальваностаты, усилители тока и напряжения, регистрирующие устройства.