

А.М.Бонд

полярнографические
методы
в аналитической
химии

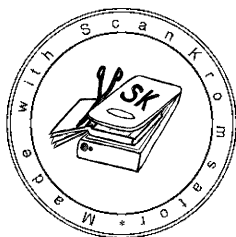
химии и аналитической химии
методы аналитической химии
полярнографические методы

А.М.Бонд

Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry

A. M. BOND

*Division of Chemical and Physical Sciences
Deakin University
Warrn Ponds, Victoria
Australia*

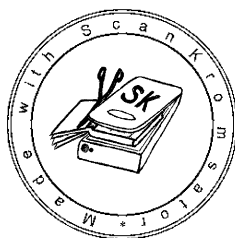


MARCEL DEKKER, INC. New York and Basel

А.М.Бонд

полярнографические методы в аналитической химии

Перевод с английского
докт. хим. наук, проф.
С. И. ЖДАНОВА
и канд. хим. наук
А. И. КАМЕНЕВА



МОСКВА, «ХИМИЯ», 1983

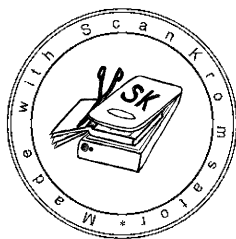
Бонд А. М.

Полярографические методы в аналитической химии: Пер. с англ./Под ред. С. И. Жданова. — М.: Химия, 1983—328 с., ил.

Описаны аппаратура, электродные процессы, условия проведения полярографического эксперимента. Систематически изложены и сопоставлены многочисленные разновидности полярографических методов, даны обоснования выбора наиболее оптимального метода для решения конкретных аналитических задач.

Предназначена специалистам по электрохимическим методам анализа научно-исследовательских и заводских аналитических лабораторий, а также научно-техническим работникам, использующим электрохимические методы в решении химических задач.

328 с., 23 табл., 226 рис., 829 литературных ссылок.



Б 1804000000-014 14.83
050(01)-83

© Marcel Dekker, inc. 1980.

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора английского издания	9
Предисловие автора	10
ГЛАВА 1. ВОЗРОЖДЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ	12
1.1. Историческая справка	12
1.2. Цели и область применения	15
<i>Литература</i>	16
ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА	17
2.1. Основные понятия в постоянноточковой полярографии	17
2.2. Электродные процессы и их природа	19
2.2.1. Электрохимическая и химическая обратимость	22
2.2.2. Классификация реакций	34
2.2.3. Адсорбция, образование пленок и другие поверхностные явления	41
2.3. Аппаратура	42
2.3.1. Двухэлектродный полярограф	42
2.3.2. Трехэлектродный полярограф	43
2.3.3. Общие рекомендации по аппаратуре	54
2.4. Фарадеевские и нефарадеевские процессы	56
2.4.1. Фарадеевский ток	56
2.4.2. Заряд и емкость электрода, ток заряжения	57
2.4.3. Миграционный ток	60
<i>Литература</i>	61
ГЛАВА 3. ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ	63
3.1. Трудности, встречающиеся в классической постоянноточковой полярографии	64
3.1.1. Разрешающая способность, форма волны и отсчет	64
3.1.2. Время, затрачиваемое на регистрацию постоянноточковой полярограммы	66
3.1.3. Чувствительность и ток заряжения	66
3.1.4. Автоматизация аппаратуры и отсчет	67
3.1.5. Зависимость периода капания от потенциала	67
3.2. Применение теории постоянноточковой полярографии	67
3.2.1. Предельные токи, контролируемые диффузией	68
3.2.2. Уравнение постоянноточковой полярограммы с диффузионным предельным током	71
3.2.3. Кинетические предельные токи	78
3.2.4. Предельные токи, контролируемые адсорбцией или другими поверхностными явлениями	82

3.2.5. Ток заряжения в постоянноточковой полярографии	85
3.3. Постоянноточковая полярография как абсолютный или сравнительный метод анализа	85
<i>Литература</i>	86
ГЛАВА 4. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПО- ЛЯРОГРАФИИ	87
4.1. Скоростная постоянноточковая полярография с принуди- тельно регулируемыми короткими периодами капания	88
4.1.1. Быстро капаящие ртутные электроды	91
4.1.2. Регистрация, демпфирование и максимальные скорости из- менения потенциала	92
4.1.3. Воспроизводимость	92
4.1.4. Зависимость i_d от различных параметров	93
4.1.5. Определение чисел электронов для ступенчатых электрод- ных процессов	96
4.1.6. Возможности применения метода	97
4.2. Вращающиеся капаящие ртутные электроды	98
4.3. Постоянноточковая полярография с использованием приема сравнения токов	99
4.4. Постоянноточковая полярография с усредненными токами	101
4.5. Производная постоянноточковая полярография	103
4.6. Разностная постоянноточковая полярография	110
4.7. Линейная компенсация тока заряжения	113
4.8. Компенсация тока заряжения с наложением переменного тока	114
4.9. Стационарные ртутные капельные электроды и уменьшение тока заряжения	116
<i>Литература</i>	116
ГЛАВА 5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА	118
5.1. Терминология	118
5.2. Синхронизация времени развертки потенциала капаящего ртутного электрода	120
5.3. Твердые электроды	122
5.4. Теория применительно к фарадеевским процессам	123
5.4.1. Обратимый перенос заряда	126
5.4.2. Необратимый перенос заряда	128
5.4.3. Влияние некомпенсированного сопротивления	131
5.4.4. Влияние сопряженных химических реакций	131
5.4.5. Влияние адсорбции	133
5.4.6. Критерии разных механизмов электродных процессов	135
5.5. Аналитическое применение вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала	135
5.6. Ток заряжения	139
5.7. Предел обнаружения	140
5.8. Сравнение с постоянноточковой полярографией	141
5.9. Усовершенствование вольтамперометрии	143
5.9.1. Ступенчатая вольтамперометрия	143
5.9.2. Производная вольтамперометрия	145
5.9.3. Конволюционные, или полуинтегральные, методы	148
5.9.4. Деконволюционные, или полудифференциальные, методы	150
5.9.5. Разностная вольтамперометрия	152
5.9.6. Прерывистые развертки напряжения	153
5.10. Вольтамперометрия с принудительной конвекцией	154
5.10.1. Стационарные электроды в протекающих растворах	155
5.10.2. Вращающиеся дисковые электроды	155
5.10.3. Вращающиеся электроды — диск с кольцом	156
<i>Литература</i>	157

ГЛАВА 6. ИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ	160
6.1. Терминология	160
6.2. Теория и аналитические возможности	165
6.2.1. Нормальная импульсная полярография	165
6.2.2. Дифференциальная импульсная полярография	168
6.2.3. Влияние сопротивления	171
6.3. Исследование обратимости электродных процессов методом импульсной полярографии	172
6.4. Влияние тока заряжения и постоянного тока в импульсной полярографии	174
6.4.1. Дифференциальная импульсная полярография	175
6.4.2. Нормальная импульсная полярография	179
6.5. Импульсная вольтамперометрия со стационарными электродами	180
6.5.1. Нормальная импульсная вольтамперометрия	180
6.5.2. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	182
6.5.3. Импульсная вольтамперометрия с каплющим ртутным электродом	183
6.5.4. Импульсная вольтамперометрия с вращающимися электродами	183
6.6. Некоторые другие варианты импульсной полярографии	185
6.6.1. Псевдопроизводная импульсная полярография	185
6.6.2. Дифференциальная вольтамперометрия с двойным импульсом	185
6.6.3. Дифференциальная импульсная полярография со сменой капель	187
6.6.4. Импульсная полярография с постоянным потенциалом	189
6.6.5. Некоторые дополнительные соображения	190
6.7. Оценка аналитической полезности	191
<i>Литература</i>	192

ГЛАВА 7. СИНУСОИДАЛЬНАЯ ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ	193
7.1. Терминология	193
7.2. Основные принципы	195
7.3. Переменнотоковая полярография основной частоты	200
7.3.1. Систематическое использование суммарной переменноточковой полярографии основной частоты	200
7.3.2. Обратимые переменноточковые электродные процессы	201
7.3.3. Квазиобратимые переменноточковые электродные процессы	205
7.3.4. Необратимые переменноточковые электродные процессы	210
7.3.5. Переменнотоковые электродные процессы с сопряженными химическими реакциями или адсорбцией	211
7.4. Фазочувствительная переменноточковая полярография основной частоты	212
7.4.1. Ток фона, или заряжения	213
7.4.2. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от частоты	213
7.4.3. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от амплитуды переменного напряжения	216
7.4.4. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от угла сдвига фаз	217
7.5. Усовершенствования переменноточковой полярографии основной частоты	223
7.5.1. Короткие принудительно регулируемые периоды капания	223
7.5.2. Переменнотоковая полярография с использованием приема сравнения токов	228
7.5.3. Переменнотоковая полярография в разностном варианте	228

7.5.4. Переменнотоковая вольтамперометрия с капаящим ртутным электродом и быстрой разверткой потенциала . . .	229
7.5.5. Переменнотоковая циклическая вольтамперометрия . . .	234
7.5.6. Импульсные постоянные потенциалы в переменноточковой полярографии . . .	235
7.5.7. Аналитические приложения высокочастотной переменноточковой полярографии . . .	237
7.6. Переменнотоковая полярография на второй гармонике . . .	240
7.7. Интермодуляционная переменноточковая полярография и фарадеевское выпрямление на основе синусоидальных волн . . .	243
7.8. Тенсамметрия	245
7.9. Примеры и тенденции в использовании синусоидальной переменноточковой полярографии	250
<i>Литература</i>	257

ГЛАВА 8. ДРУГИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	260
8.1. Квадратно-волновая полярография	260
8.2. Радиочастотная полярография	265
8.3. Хронопотенциометрия	269
8.4. Постоянноточковая полярография с контролируемым током	275
8.5. Хронопотенциометрия с контролируемым переменным током	277
8.6. Полярография со ступеньками заряда	281
<i>Литература</i>	284

ГЛАВА 9. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	287
9.1. Введение	287
9.2. Электроды, используемые в инверсионной вольтамперометрии	289
9.3. Теория и аппаратура	294
9.4. Сравнение некоторых вариантов инверсионной вольтамперометрии	301
9.4.1. Пленки, формируемые предварительно или осаждаемые одновременно с анализируемым металлом	302
9.4.2. Способы измерения инверсионных вольтамперограмм с ртутными тонкопленочными электродами	302
9.4.3. Способы измерения инверсионных вольтамперограмм с висящими капельными ртутными электродами	304
9.4.4. Чувствительности и пределы обнаружения с использованием тонкопленочных и висящих капельных ртутных электродов	305
9.4.5. Разрешающая способность с использованием тонкопленочных и висящих капельных ртутных электродов	307
9.4.6. Примеры использования на практике измерений с тонкопленочными и висящими капельными ртутными электродами	307
<i>Литература</i>	309

ГЛАВА 10. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН В ПОЛЯРОГРАФИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ	311
10.1. Полярографы с микропроцессорным и миникомпьютерным управлением	311
10.2. Полярограф с компьютерным управлением	314
<i>Литература</i>	323
Предметный указатель	324

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

Возрождение интереса к электрохимическим методам анализа можно объяснить разными причинами. Усовершенствование и упрощение конструкций приборов с появлением современных элементов электроники и операционных усилителей дало возможность создать универсальные серийные электрохимические приборы для таких методов, как импульсная полярография и инверсионная вольтамперометрия. Достижения в области электроаналитической теории, основанной на первых работах Гейровского и усовершенствованной с помощью вычислительных методов и моделирования, обеспечили прочную базу для развития этих методов. Интерес к определению малых концентраций металлов и органических веществ и в особенности стремление определить истинную форму исследуемого вещества в пробе, например при анализе объектов окружающей среды, привело к существенному расширению сфер применения электрохимических методов анализа. Кроме того, растущее понимание возможностей электрохимических методов в дополнение к спектроскопическим значительно увеличило эффективность применения таких методов, как циклическая вольтамперометрия, при исследованиях неорганических и органических веществ.

Классические и широко читаемые книги по электроаналитической химии 50-х и 60-х годов посвящены достижениям в этой области, но, очевидно, они бесполезны как руководства по применению современных электрохимических методов для решения химических задач. Профессор Бонд в своей монографии описывает современные полярографические методы, приводя примеры, экспериментальные детали и, что самое важное, высказывая свои собственные суждения об относительных достоинствах и преимуществах разных методов. Мы надеемся, что предлагаемая книга будет способствовать доведению этой трансформирующейся области электроаналитической химии до нового и высокого уровня совершенства.

АЛЛЕН Д. БАРД,
США, Техас, Остин,
Техасский университет
Химический факультет

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Более десяти лет тому назад я принял предложение написать книгу о современных полярографических методах*. Поворот к возрождению полярографии хорошо известен, но еще недавно не очень широко признавался, хотя этот метод инструментального анализа и был популярен до пятидесятых годов. Более того, многие аналитики-практики считали даже этот метод почти угасшим. Поэтому, когда я приступил к написанию книги, я решил, что главной задачей должна быть пропаганда достижений полярографического анализа, который в предстоящие годы должен стать методом, конкурентоспособным по отношению к известным инструментальным методам анализа, обычно доступным в хорошо оборудованной аналитической лаборатории. Однако современные методы полярографии теперь получили признание во всех частях света как часть арсенала средств, необходимых для анализа следовых количеств. Поэтому в настоящее время необходимость в пропаганде метода значительно уменьшилась.

В процессе работы над этой книгой, как раз в тот период, когда метод развивался от того уровня, который можно назвать возрождением, до состояния реальной зрелости, передо мной время от времени вставали значительные трудности в выборе правильных тенденций и перспектив для тех читателей, которые могут заинтересоваться рассматриваемой темой. По этой причине некоторые разделы пришлось много раз переписывать. Не будучи в состоянии решить эту дилемму, в конце концов я использовал свою собственную точку зрения на характерные особенности и недостатки современных полярографических методов, как я их понимал, полагая, что область и предмет, интересующие меня, может быть интересуют и других. Эта книга состоит из разделов, которые я считаю важными и интересными. Попытки создать исчерпывающий обзор по всем методам полярографического анализа или представить полные литературные обзоры я не предпринимал. В книге содержатся критические соображения по рассматриваемой области. Я надеюсь, что это лучшее, что я могу написать об этом методе. Поэтому некоторым хорошо известным современным полярографическим методам, академически элегантным, вероятно, лучшим, чем

* Большую часть этой книги автор написал, когда он работал на факультете неорганической химии Мельбурнского университета. В настоящее время он работает в отделе химических и физических наук Дикинского университета в Ворн Пондсе, Виктория, Австралия.

постоянноточковая полярография, но не сопоставимым с другими современными методами, я посвятил лишь небольшое число параграфов. Коллегам по науке, которые не согласятся с моими оценками, я предлагаю обсудить любые проблемы, затронутые в книге, с целью установления истины.

Написание этой книги потребовало помощи многих людей, которые проявили исключительное терпение, выполняя мои многочисленные требования. Коллегам, работникам библиотек, секретарям, техническим помощникам и издателю я приношу искреннюю благодарность. Журналам, авторам и изготовителям приборов, которые охотно разрешили воспроизвести рисунки и ценную информацию, использованную в книге, я выражаю признательность. Перечень фамилий тех, кто помог мне в написании этой книги, потребовал бы отдельной главы. Поэтому я хотел бы персонально отметить значительный вклад профессора Аллена Д. Барда, который прочитал и прокомментировал все главы этой книги и охотно дискутировал со мной по многим аспектам, во многих случаях и в разных частях света. Наконец, моя семья также оказывала мне огромную поддержку в течение многих лет, которые потребовались, чтобы закончить эту работу. Я посвящаю книгу ей в знак моей признательности.

А. М. БОНД

ВОЗРОЖДЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ

1.1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Постояннотоковая полярография, все еще чаще всего используемая разновидность полярографии, была открыта Ярославом Гейровским более 50 лет тому назад. В последние три десятилетия возникло множество новых полярографических методов, базирующихся на развитии теории метода. Казалось бы, что эти методы должны были теперь сделать исходную постояннотоковую форму полярографии ненужной. Этого, однако, не произошло. Конечно, в идеале новым методам следовало бы отдавать предпочтение перед постояннотоковой полярографией, по мере того как становятся очевидными их преимущества. Однако в течение 50-х и 60-х годов большинство крупных аналитических лабораторий и учебных институтов англоязычных стран располагало только простым постояннотоковым полярографом и несколькими сотрудниками, знакомыми с его работой, и поэтому была большая вероятность, что этот прибор просто покроется пылью. В этот период наиболее консервативный и, в общем, не вдохновляющий способ обучения этому методу анализа тормозил развитие полярографии: существовал большой разрыв между перспективами, о которых сообщали научно-исследовательские электрохимические институты, и теми возможностями, которые приписывались полярографии в аналитических лабораториях, которые все еще придерживались идей, сформулированных на опыте использования обычной постояннотоковой полярографии. Поэтому интерес к полярографии в текущем анализе снизился, тогда как к другим методам — возрос. В странах Западной Европы и в других странах, в которых электроаналитическая химия традиционно пользуется гораздо большим признанием, полярографический метод даже приумножил свою популярность.

Наряду с проблемой образования стояла проблема конструирования серийных приборов. Для сравнения укажем, что в других областях инструментального анализа следов усовершенствование аппаратуры стало почти обычным делом. Флоренс [1] в статье, озаглавленной «Уж не мертва ли полярография?», утверждает, что приблизительно в 1967 г. применение полярографии в аналитической химии сократилось до самого низкого уровня, и в это время она почти не использовалась.

В начале шестидесятых годов проблема охраны окружающей среды начала пробуждать общественное сознание, что стимулировало бурное развитие аналитической химии и, в частно-

сти, электроаналитической химии, включая полярографию. Появляются статьи, посвященные возрождению полярографии [1—3]. Возобновление интереса к электрохимическим методам анализа отчасти, несомненно, можно приписать появлению значительно усовершенствованных серийных приборов, делающих новейшую методологию доступной всем лабораториям. Кроме того, специалисты в области окружающей среды резко ужесточили требования к анализу большого числа тяжелых металлов и органических соединений. Не смешно ли, что даже полярографический анализ кадмия теперь стал важной задачей в практическом аспекте! Кто из авторов новых полярографических методов или обзоров за всю историю полярографии не демонстрировал полярограмму восстановления кадмия, когда излагал свое мнение и выкладки? В течение многих лет полярографисты были среди тех, кто больше всех потреблял кадмий и тратил очень много времени на опубликование полярограмм кадмия. К сожалению, до недавнего времени специалисты в области общей аналитической химии не проявляли к этому никакого интереса, поскольку совершенно не занимались кадмием. Шутили даже, что полярографисты изобрели проблему окружающей среды, поскольку они должны были показать необходимость массовых масштабных определений кадмия, иначе они вынуждены были бы преждевременно уйти в отставку.

Конечно, это описание так называемого возрождения сильно упрощено, так как на самом деле, если внимательно рассмотреть содержание научных журналов 50-х—60-х годов, полярографии никогда не угрожала опасность смерти. В эти годы, когда перспектива использования полярографии в анализе следов еще была под вопросом, было сделано много теоретических и экспериментальных работ в области переменноточковой, импульсной полярографии, для полярографии с линейной разверткой потенциала и других разновидностей полярографии. По общему признанию, эти работы стимулировали в основном кинетические исследования и теоретическая электрохимия. Однако формулировка идей и результаты этих работ и привели к существенному усовершенствованию состояния знаний в аналитических областях. Аппаратура эволюционировала от века ручного полярографа до такого состояния, когда стали доступными эксперименты с полностью компьютерным контролем и автоматизацией. Теоретическая полярография в этот период далеко отстояла от практических приложений, но теперь эта работа дала нам прекрасные основы, систематическое использование которых значительно улучшило положение этого метода в лабораториях. И действительно, в настоящее время очень мало инструментальных методов имеют такие прекрасные теоретические основы.

В 1966 г. Смит [4] — один из наиболее авторитетных специалистов по некоторым современным полярографическим методам — написал следующее: «В последнее десятилетие большие

усилия были направлены на то, чтобы обойти ограничения существующих методов с помощью электронных «штучек» и создать более совершенные методы... Многие из этих последних новинок были исследованы лишь кратко. Вероятно, этот акцент на усовершенствование метода скоро заменится акцентом на использование существующих методов в рамках их полезной применимости». Это предсказание, очевидно, правильное, и оно является итогом исследовательской деятельности в данной области. В настоящее время те новинки, которые имел в виду Смит, реализованы в серийной аппаратуре, и эту аппаратуру уже используют. Флато [2] опубликовал свою оценку общей ситуации: «Десятилетие 1955—1965 гг. можно охарактеризовать как период, в течение которого были достигнуты большие успехи в технических аспектах полярографии, но в то же время произошло резкое сужение области применения этого метода». Оценка Флато, сделанная ретроспективно, вкупе с прогнозом Смита показывает, что период бездействия, существовавший в анализе следов полярографическим методом, в действительности был периодом подготовки или переориентации, необходимым для назревания возрождения полярографии, которое теперь состоялось.

Современная полярография представляет собой чувствительный и экспрессный метод, пригодный для анализа неорганических, органических, геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и многих других объектов. Вероятно, это один из наиболее универсальных методов анализа следов. В определении ряда элементов импульсная, фазочувствительная переменноточковая полярография и полярография с линейной разверткой потенциала могут успешно конкурировать с атомно-абсорбционной спектрофотометрией. Для многих электрохимически активных примесей возможно определение на уровне $10^{-7}\%$ и ниже. В определении следовых количеств органических соединений полярография не имеет реальной конкуренции. Современный полярограф может дать линейную зависимость тока от концентрации в интервале 10^{-8} — 10^{-2} М, т. е. в интервале шести порядков величины. В большинстве спектрофотометрических приборов и методик интервал поглощения находится в области 10^2 — 10^3 . Однако несмотря на все эти качества, все еще есть существенные препятствия широкому использованию этого метода [5]. Из всех проблем, связанных с признанием полярографии, наиболее серьезной теперь является образование. Дело не только в том, что этот предмет до недавнего времени в большинстве курсов химии преподавался неудовлетворительно, но и в том, что лишь немногие опытные химики, аналитики имеют знания в области практического полярографического анализа, выходящие за рамки обычного постоянноточкового варианта, и они в какой-то мере предубеждены против полярографического метода и тем самым затрудняют его распространение.

В этой книге я попытался описать области применения современных полярографических методов. В моих лабораториях обычную постояннотокową полярографию для анализа используют или рекомендуют редко, поскольку любое определение, которое можно выполнить методом обычной постояннотокowej полярографии, можно сделать быстрее, точнее или дешевле посредством современных полярографических методов. Так как, с одной стороны, легкодоступны высококачественные и недорогие серийные приборы, а с другой — в современной хорошо оборудованной аналитической лаборатории или в высшем учебном заведении относительно просто сконструировать собственный прибор, то при серьезном отношении к полярографическому анализу более современные его разновидности должны стать доступными. Ясно поэтому, что при прочих равных условиях в текущей аналитической работе предпочтение следует отдавать этим методам, а не обычной постояннотокowej полярографии. В обычной постояннотокowej полярографии используют хорошо известные кривые ток — напряжение, которые получают путем наложения постоянного напряжения на капаящий ртутный электрод, период капания которого в пределах 2—10 с определяется силой тяжести, и электрод сравнения. Этот вариант полярографии будет представлен лишь как средство, удобное для обучения, и как исходная позиция для последующих рассуждений. Тех же, кто желает ознакомиться подробно с историей, теорией и практикой обычной постояннотокowej полярографии, мы отсылаем к литературе [6—12]. Описание современных полярографических методов весьма поучительно, и оно делается для того, чтобы привлечь внимание хорошо подготовленных аналитиков к последним достижениям в этой области. В описании методов пространственные математические выкладки, в общем, будут опущены и результаты этих выкладок будут приводиться без выводов, чтобы больше внимания уделить обсуждению их значения непосредственно для практики.

Можно полагать, что любой современный полярографический метод должен обладать какими-нибудь специфическими преимуществами по сравнению с постояннотокowej полярографией. Обычно они совершенно очевидны. Однако теперь перед аналитиком, размышляющим над применением полярографии, может встать более трудный и фундаментальный вопрос: каким методом лучше всего решается его задача, скажем, переменнотокowej или импульсной полярографией? Даже когда химик решил использовать переменнотокową полярографию, то остается вопрос, каким вариантом воспользоваться: основной частоты или второй гармоники, с фазоселективным детектированием или без него? Если же решено использовать импульсную полярографию, то какую: нормальную, производную или дифференциальную? Новые полярографические методы и ва-

рианты появляются чуть ли не еженедельно, причем многие из них в принципе очень привлекательны, тогда как другие имеют мало оснований, чтобы рекомендовать их в теоретическом или практическом аспекте, если, конечно, их сравнивать с уже имеющимися современными методами, а не только с обычной постоянноточковой полярографией. Между тем в прошлом критерием, которым руководствовались при описании и обсуждении метода в обзорах, обычно было следующее: предполагается ли усовершенствование постоянноточковой полярографии. В книге современные полярографические методы критически сопоставляются между собой, а не просто с постоянноточковой полярографией, так как я убежден, что это необходимо автору обзора на данном этапе развития полярографии.

Область, которую охватывает понятие полярографический метод, для целей этой книги также представляет собой в некоторой степени дилемму. Например, строгое определение полярографии, основанное на использовании и истолковании кривых, регистрируемых с помощью капающего ртутного электрода, охватывает наиболее широко используемые вольтамперные методы [13], но упускает из виду инверсионные методы, а также вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала с капающим ртутным электродом. Более широкие области вольтамперометрии или электроаналитической химии, частной категорией или подкатегорией которых является полярография, слишком велики, чтобы их можно было рассмотреть в одной книге. В качестве компромисса автор остановился на несколько неточном определении полярографии, включающем в себя все методы, правильно называемые полярографическими, и некоторые другие вольтамперометрические и электроаналитические методы, которые логически и удобно рассматривать как методы, тесно связанные с полярографией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Florence T. M., Proc. Roy. Australian Chem. Inst., 39, 211 (1972).
2. Flato J. B., Anal. Chem., 44, (II), 75A (1972).
3. Jacobsen E., *Røjahn T.*, *Kjemi* 33, 31 (1973).
4. Smith D. E., in *Electroanalytical chemistry* (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1966, vol. I, chap. I.
5. Maienthal E. J. Anal. Chem., 45, 644 (1973).
6. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, 2nd ed., Interscience, New York, 1952.
7. Milner G. M. C., *The principles and applications of polarography and other electroanalytical processes*, Longmans, London, 1957.
8. Meites L., *Polarographic techniques*, 2nd ed., Interscience, New York, 1965.
9. Müller O. H., *The polarographic method of analysis*, 2nd ed., Chemical Education Publishing, Easton, Pa., 1951.
10. P. Zuman, *Organic polarographic analysis*, Macmillan, New York, 1964.
11. Brezina M., Zuman P., *Polarography in medicine, biochemistry and pharmacy*, Interscience, New York, 1958.
12. Я. Гейровский, Я. Кута, *Основы полярографии*, Мир, М., 1965.
13. Fischer R. B. Anal. Chem., 37, 27A (1965).

ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Применение постояннотокковой полярографии основано на измерении и расшифровке кривых ток — потенциал ($i-E$), полученных с использованием капающего ртутного электрода (КРЭ). На рис. 2.1 схематически показана постояннотокковая полярограмма. Потенциал измеряют относительно какого-нибудь электрода сравнения, по традиции — относительно насыщенного каломельного электрода сравнения (нас. КЭ), но это может быть любой электрод, потенциал которого в условиях измерений стабилен и воспроизводим. В присутствии веществ, которые восстанавливаются или окисляются на капающем ртутном электроде, на графике ток — потенциал в определенном интервале потенциалов наблюдается увеличение катодного (положительного) или анодного (отрицательного) тока. После этого интервала потенциалов достигается область, в которой ток не зависит от потенциала и имеет предельное значение. S-образную $i-E$ -кривую и называют полярографической волной.

Разность между предельным током и током перед волной называют высотой волны, и она обычно зависит от концентрации электрохимически активного вещества в растворе. Большинство аналитических методик основано на увеличении высоты волны с ростом концентрации. Предельный ток может быть диффузионным (скорость электродного процесса определяется диффузией, обусловленной градиентом концентрации между поверхностью электрода и объемом раствора), кинетическим (скорость определяется химической стадией) или адсорбционным (скорость определяется процессом адсорбции).

Другим важным параметром является потенциал полуволны $E_{1/2}$, т. е. такой потенциал на полярографической кривой, при котором ток составляет половину от предельного тока. В отличие от высоты волны, которая от концентрации зависит, $E_{1/2}$ часто почти не зависит от концентрации электрохимически активных веществ. В некоторых случаях величина $E_{1/2}$ тесно связана со стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E° , а вообще величина $E_{1/2}$ характеризует соединение, которое подвергается восстановлению или окислению. Так как $E_{1/2}$ зависит от природы вещества, подвергающегося электролизу, и вследствие этого от состава раствора, то эту величину можно использовать для качественной характеристики веществ. Аналогия с инфракрасной (ИК) спектроскопией очевидна: например карбонильные и другие функциональные группы имеют полосы поглощения в ИК-спектре при определенных длинах волн, которые зависят от структуры соединения. Точно так же

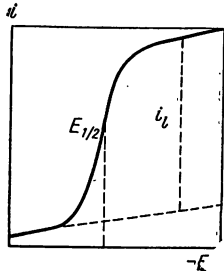
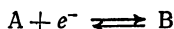


РИС. 2.1. Схематическое изображение постоянноточковой полярограммы.

соединения имеют определенные значения потенциалов полуволн.

Форма волны также является важным параметром в общем описании полярограммы. Она определяется природой электродного процесса. Например, в случае электродного процесса, описываемого уравнением



форма волны должна быть не такой, как в случае электродного процесса с иной стехиометрией, как, например



Полное теоретическое рассмотрение предельного тока, $E_{1/2}$ и формы волны можно найти в литературе [6—12] к гл. 1. Дополнительные сведения приведены в гл. 3.

Некоторое общее представление о постоянноточковой полярографии, необходимое химику-аналитику на данном этапе, можно дать посредством аналогии, существующей между постоянноточковой полярографией и абсорбционной спектроскопией (табл. 2.1).

В более общем смысле все современные полярографические методы характеризуются двумя параметрами, из которых один пропорционален концентрации, а другой эквивалентен $E_{1/2}$ и является функцией структуры вещества, подвергающегося электролизу, и состава среды. Эти два параметра интенсивно используют во всей аналитической работе. Их смысл раскрывается путем рассмотрения теории электродных процессов, поэтому в дальнейшем много внимания будет уделено этой области.

В последующих разделах данной главы теоретические понятия формулируются в общем виде, применимом в большинстве разделов электрохимии, а не только конкретно в постоянноточ-

Таблица 2.1. Аналогия между полярографией и абсорбционной спектроскопией [12]

Постоянноточковая полярография	Абсорбционная спектроскопия
Результат представляет собой график зависимости тока от потенциала	Результат представляет собой график зависимости поглощения от длины волны
Высота волны i_l зависит от концентрации	Поглощение A зависит от концентрации
Потенциал полуволны $E_{1/2} = f$ (структура, среда)	Длина волны максимума $\lambda_{\text{макс}} = f$ (структура, среда)
Форма i — E -кривой зависит от природы электродного процесса	Форма A — λ -кривой зависит от природы электронного перехода

ковой полярографии. Если, однако, для иллюстрации конкретного принципа нужен пример, то он может быть взят из постоянноточковой полярографии. Иллюстрации того же принципа, но применительно к другим разновидностям полярографии, будут приведены в тех главах, в которых рассматриваются эти разновидности полярографии.

2.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ ПРИРОДА

Использование современных электроаналитических методов во всех областях, включая анализ следов, требует понимания электродных процессов. Это представляет некоторые трудности, потому что природа кривых ток — потенциал ($i-E$), ток — время ($i-t$) или потенциал — время ($E-t$), с которыми имеют дело в полярографическом эксперименте, определяется соотношением широкого спектра физико-химических явлений.

Даже в часто упоминаемом так называемом простом полярографическом эксперименте, в котором ионы кадмия восстанавливаются до металлического кадмия при наложении возрастающей отрицательной постоянной разности потенциала между КРЭ и электродом сравнения, многие явления влияют на постоянноточковую полярограмму, показанную на рис. 2.2. Нужно рассматривать точное состояние ионов кадмия, которое зависит от природы растворителя. Например, можно полагать, что в 1 М водном растворе NaClO_4 кадмий существует в виде $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$. Продукт электродного процесса, металлический кадмий, растворим в ртути, так что истинным продуктом является амальгама. Поэтому если суммарный процесс записать так:



то большая часть сложности окажется замаскированной. На какой-то стадии должны быть удалены координированные молекулы воды. Процесс завершается диффузией ионов кадмия к электроду и металлического кадмия в ртутную каплю после перехода электронов через границу раздела ртуть — раствор. Гипотетическая запись электродного процесса

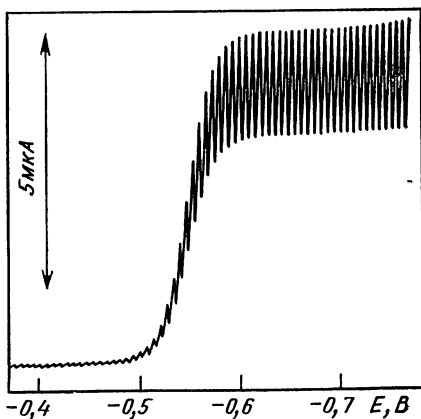
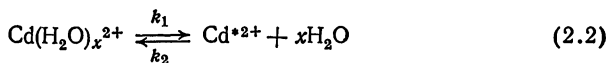


РИС. 2.2. Постоянноточковая полярограмма восстановления кадмия(II) в 1 М растворе NaClO_4 (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

иллюстрирует некоторые трудности для полного понимания этого электродного процесса:



где k_1 и k_2 — константы скорости химических реакций (кинетика гомогенных реакций или равновесия); Cd^{*2+} — дегидратированная форма иона кадмия (промежуточный продукт); k_3 и k_4 — константы скорости стадий переноса электронов (кинетика гетерогенных реакций или равновесия).

Полное понимание этого процесса требует знания кинетики гомогенных и гетерогенных реакций, термодинамики, диффузии, поверхностных явлений, химии растворов и основных принципов электрохимии. К счастью, химику-аналитику не надо отчаиваться из-за сложности строгого теоретического рассмотрения. Все, что требуется на данном этапе обсуждения, знание того, что полярограмма — это результат протекания электродного процесса при наложении на электрод потенциала и что получающаяся i — E или другая кривая, в общем, соответствует кинетическому описанию. Наложение потенциала в полярографическом эксперименте нарушает изучаемую систему, так как система изменяется в соответствии с изменением свободной энергии от состояния A к состоянию B , например, посредством окисления или восстановления.

Если различные константы скорости электродного процесса достаточно велики или если возмущение накладывается достаточно медленно, то система может поддерживать равновесное состояние в пределах экспериментальной ошибки метода, используемого для наблюдения за данной системой. Например, в случае полярограммы кадмия ток протекает в результате процесса восстановления, и при разных потенциалах на поверхности электрода присутствуют разные концентрации ионов кадмия и амальгамы кадмия. Если полярограмму можно описать уравнениями, выведенными из уравнения Нернста, то говорят, что эта система является нернстовской, или обратимой, т. е. что она соответствует законам термодинамики, так что

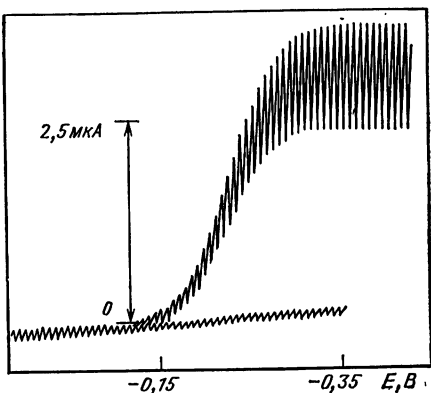
$$\Delta G = -nFE \quad (2.4)$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.5)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}] a_{\text{Hg}}}{[\text{Cd}(\text{Hg})]} \quad (2.6)$$

Конечно, любой процесс только в том случае является строго термодинамически обратимым, если бесконечно малое изменение направления электродвижущей силы вызывает обращение направления процесса. Все электродные процессы и реакции идут с конечными скоростями и потому не протекают термодинамически обратимо. Поэтому реально пользуются практичес-

РИС. 2.3. Постоянноточковая полярограмма восстановления $1 \cdot 10^{-3}$ М Fe^{III} в оксалатных средах (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [Anal. Chem., 47, 479 (1975)].



ким определением обратимости, согласно которому обратимый электродный процесс соответствует уравнению Нернста в том смысле, что отклонения от термодинамической обратимости слишком малы, чтобы их можно было измерить рассматриваемым конкретным методом. Учитывая приближенность, свойственную термодинамическому описанию, наиболее общим и полезным описанием электродного процесса можно считать описание в рамках теории абсолютных скоростей или кинетических уравнений и условий (например, константы скорости), необходимых для практической обратимости. Электродные процессы, которые не соответствуют условиям обратимости, можно называть необратимыми или ненерстовскими.

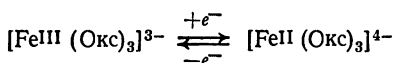
Одним из наиболее важных условий систематического использования современных полярографических методов является классификация электродных процессов на обратимые или необратимые и выяснение, что означает обратимость в рамках констант скорости применительно к конкретному методу. Разные полярографические методы охватывают разные временные интервалы и измеряют разные сигналы от электродного процесса, так что электродный процесс может быть обратимым, скажем, в постоянноточковой полярографии, а в переменноточковой — необратимым. В данной книге будут встречаться такие утверждения: «Переменноточковую полярографию второй гармоники можно использовать для определения обратимо восстанавливающихся веществ до концентрации 10^{-8} М. Если, однако, электродный процесс необратим, то предел обнаружения будет менее благоприятным». В каждом полярографическом методе понятие обратимости надо определить четко в рамках его собственного временного интервала, и способность аналитика распознавать и использовать разные временные интервалы является очень ценным качеством. В классической постоянноточковой полярографии временной интервал определяется периодом капания (приблизительно от 2 до 8 с), так что возможно варьирование только в пределах одного порядка величины или даже меньше. Поэтому аспектом временного интервала при использовании постоянноточковой полярографии можно пренебречь. В настоящее время доступны такие методы (и они обсуждаются в данной книге), которые охватывают много порядков величины

шкалы времени, так что сигнал, который можно получить от данного электродного процесса, можно существенно изменить в нужном направлении путем осмысленного подбора метода и (или) условий эксперимента.

2.2.1. Электрохимическая и химическая обратимость

В самом общем виде электродный процесс состоит из стадии переноса заряда (гетерогенная реакция), химических реакций, сопряженных со стадией переноса заряда (гомогенные), и диффузии. Кроме того, часто приходится учитывать адсорбцию и другие поверхностные явления. Удобно поэтому рассматривать обратимость или необратимость электродного процесса не только в общем виде, но и в рамках стадий электрохимического переноса заряда и химических реакций. Утверждение, что электродный процесс необратим, является наиболее неинформативным, так как в любом кинетическом процессе реально необходима информация о скоростьопределяющей стадии (или стадиях). Электродный процесс, протекающий на границе раздела электрод — раствор, может быть необратимым из-за замедленности либо стадии переноса электрона (гетерогенная константа скорости), либо химической реакции (гомогенная константа скорости), либо адсорбции, и данный полярографический метод может отразить электродный процесс совершенно по-разному в зависимости от причины необратимости или кинетического усложнения. Если причиной необратимости является стадия переноса электрона, то это часто диктует использование данного конкретного полярографического метода, а не другого. Если же необратимость имеет химическую природу, то возникают значительные сложности, как это будет видно из дальнейшего обсуждения.

Электрохимическая обратимость. Рассмотрим электродный процесс



Можно считать, что в этом примере единственным процессом является стадия переноса электрона [2]. Предполагается, что при высокой концентрации оксалата перегруппировка лигандов в обоих окислительных состояниях (или адсорбция) не происходит и электрон может переноситься в обоих направлениях. На рис. 2.3 показана постоянноточковая полярограмма восстановления Fe^{III} в оксалатной среде. По определению, ток восстановления считается положительным. Окислению Fe^{II} в той же среде соответствует такая же волна (рис. 2.4), но ток имеет обратное направление, и он считается отрицательным. Смесь Fe^{III} и Fe^{II} в той же оксалатной среде дает катодный и анодный токи, соответствующие относительным концентрациям каждого окислительного состояния, как это показано на рис. 2.5. Поэтому,

РИС. 2.4. Постоянноточковая полярограмма окисления $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Fe}^{\text{II}}$ в оксалатных средах (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$ [Anal. Chem., 47, 479 (1975)]).

по определению, этот электродный процесс электрохимически обратим. Другими словами, путь, соединяющий эти два состояния, термодинамически обратим, и скорость переноса

электрона в обоих направлениях достаточно велика, так что во всех точках вдоль пути эта система находится в равновесии. При таких обстоятельствах $i-E$ -кривую можно описать с помощью уравнений Нернста и диффузионных уравнений, связывающих ток с концентрацией.

На рис. 2.6 показаны импульсные полярограммы Fe^{III} и Fe^{II} в другой среде [3]. Здесь восстановление Fe^{III} и окисление Fe^{II} происходит при совершенно различных потенциалах (обозначенных соответственно B и A). Можно предположить, что разделение стадий восстановления и окисления в этом случае обусловлено только скоростями процесса переноса электрона, играющего доминирующую роль в определении скорости восстановления и окисления. Пути восстановления и окисления между этими двумя состояниями не эквивалентны, так как это неравновесный переход между ними. Здесь пути в действительности определяются кинетическими факторами.

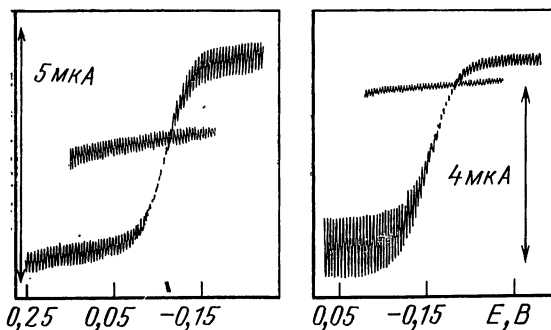
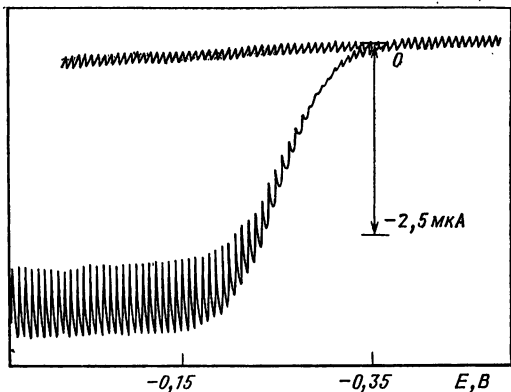


РИС. 2.5. Катодный и анодный компоненты постоянноточковой полярограммы железа в оксалатной среде (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$ [Anal. Chem., 47, 479 (1975)]).

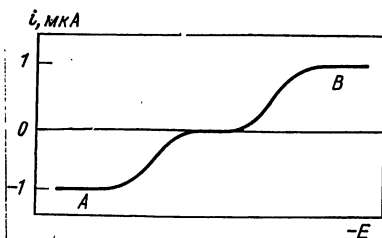


РИС. 2.6. Импульсная полярограмма не-обратимой редокс-пары $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ в пиро-фосфатной среде при $\text{pH}=8$ (электрод сравнения нас.КЭ).

Рассмотрим электродную реакцию в выражениях констант скорости:



где k_f и k_b — константы скорости ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) прямой и обратной реакций.

Скорость электродного процесса можно выразить кинетическим уравнением, выведенным Батлером [4], а также посредством моделей, основанных на кривых потенциальной энергии, теории переходного состояния или теории абсолютных скоростей. Детальное обсуждение теории кинетики электродных процессов не является целью этой книги. Все, что требуется для использования полярографической методологии, как это уже отмечалось, это понимание типа констант скорости, лучше всего подходящего для определения обратимости. Нужно знать, при какой константе скорости стадии переноса электрона электродный процесс можно считать обратимым применительно к рассматриваемому методу. Поэтому здесь представлено только нестрогое иллюстративное обсуждение стадии переноса электрона без вывода уравнений. Читателя, который интересуется детальными аспектами теории и принципами электродных процессов, отсылаем к литературе [4—9].

Скорость прямой реакции v_f в уравнении (2.7) дается обычным выражением для реакции первого порядка:

$$v_f = k_f c_{\text{A}}(x=0) \quad (2.8)$$

$$v_f = i_c / (nFA) \quad (2.9)$$

где v_f — скорость, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$; k_f — константа скорости при потенциале E , $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; $c_{\text{A}}(x=0)$ — концентрация A на расстоянии x от электрода (на поверхности электрода, так как $x=0$); i_c — катодный ток; n — число электронов, включенных в стадию переноса заряда; F — число Фарадея; A — площадь поверхности электрода.

Скорость обратной реакции v_b дается аналогичными уравнениями, в которых i_a — анодный ток:

$$v_b = k_b c_{\text{B}}(x=0) \quad (2.10)$$

$$v_b = i_a / (nFA) \quad (2.11)$$

Результирующая скорость v_n , которая определяет измеряемый

ток i , равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$v_n = v_f - v_b = k_f c_{A(x=0)} - k_b c_{B(x=0)} = \frac{i}{nFA} \quad (2.12)$$

Отсюда:

$$i = nFA (k_f c_{A(x=0)} - k_b c_{B(x=0)}) = i_c - i_a \quad (2.13)$$

Для гетерогенных реакций в отличие от гомогенных: 1) скорость v выражается в моль \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$, а константа скорости в см \cdot с $^{-1}$, так как скорости реакции отнесены к единице площади поверхности; 2) концентрация указывается для места протекания реакции (т. е. c определяется для поверхности электрода, где $x=0$); 3) константа скорости является функцией потенциала — $k=f(E)$.

Чтобы установить критерии определения гетерогенных констант скорости, соответствующих обратимым электродным процессам, необходимы функции, связывающие k и E . Соответствующие функции можно получить из теории переходного состояния. Для этого требуется введение безразмерного параметра, называемого коэффициентом переноса α , означающего долю потенциала, которая влияет на скорость электровосстановления. В описании электродного процесса посредством диаграмм «свободная энергия, как функция координаты реакции», как это обычно делается в теории переходного состояния, можно предположить, что энергия активации прямой реакции восстановления составляет какую-то часть α от общего изменения свободной энергии под действием разности потенциалов на границе раздела электрод — раствор. Это же предположение приводит к тому, что энергия активации обратной реакции составляет $1-\alpha$, т. е. часть от общего изменения свободной энергии. Из этой простой концепции следует, что

$$0 < \alpha < 1 \quad (2.14)$$

Коэффициент переноса α входит во многие полярографические уравнения, и он имеет большое значение в теории кинетики электродных процессов. Однако этот параметр не является константой скорости, и поэтому не помогает нам в определении обратимости или необратимости электродного процесса. Мы можем считать его просто поправочным параметром, который при использовании его вместе с константой скорости гетерогенной реакции переноса заряда облегчает полное математическое описание электродного процесса. Отметив, что α выполняет эту функцию, и записывая его во многие уравнения, мы больше не будем обсуждать этот параметр, так как для аналитических применений полярографии этого не требуется.

Функции, связывающие потенциал и константы скорости, (после установления соответствующей теоретической модели,

принимают вид

$$k_f = k_f^0 \exp(-\alpha n F E / RT) \quad (2.15)$$

$$k_b = k_b^0 \exp[(1 - \alpha) n F E / RT] \quad (2.16)$$

где k_f^0 и k_b^0 — значения k_f и k_b при $E=0$ на произвольной шкале потенциалов.

Значительно более полезным потенциалом для определения констант скорости является стандартный потенциал редокс-пары E° , причем E° имеет обычный термодинамический смысл.

Если $E = E^\circ$, то $c_{A(x=0)} = c_{B(x=0)}$ и $v_f = v_b$. Поэтому $k_f = k_b$ и

$$k_f^0 \exp(-\alpha n F E^\circ / RT) = k_b^0 \exp[(1 - \alpha) n F E^\circ / RT] = k_s \quad (2.17)$$

где k_s — константа скорости ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) электродного процесса при стандартном потенциале E° .

Следовательно

$$k_f = k_s \exp[-\alpha n F (E - E^\circ) / RT] \quad (2.18)$$

$$k_b = k_s \exp[(1 - \alpha) n F (E - E^\circ) / RT] \quad (2.19)$$

Поэтому полное уравнение кривой ток — потенциал имеет вид

$$i = n F A k_s \{ c_{A(x=0)} \exp[-\alpha n F (E - E^\circ) / RT] - c_{B(x=0)} \exp[(1 - \alpha) n F (E - E^\circ) / RT] \} \quad (2.20)$$

Это уравнение и его вариации используют во всех описаниях кинетики электродных процессов. Таким образом, хотя мы будем рассматривать уравнения, специфичные для полярографии, вышеприведенные рассуждения дают нам возможность понять, как можно получить практическое определение обратимости.

В условиях истинного равновесия:

$$\begin{aligned} v_f = v_b = v^0 & & E = E_{eq} & & i = 0 \\ i_c = i_a = i^0 & & c_{A(x=0)} = c_A & & c_{B(x=0)} = c_B \end{aligned}$$

где i^0 — ток обмена.

Поэтому подстановка в предыдущие уравнения дает

$$\begin{aligned} n F A k_s c_A \exp[-\alpha n F (E_{eq} - E^\circ) / RT] = \\ = n F A k_s c_B \exp[(1 - \alpha) n F (E_{eq} - E^\circ) / RT] = i^0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$E_{eq} = E^\circ + (RT/nF) \ln(c_A/c_B) \quad (2.22)$$

как этого и требует правильное кинетическое рассмотрение. Конечно, уравнение (2.22) — это и есть хорошо известное уравнение Нернста.

«Обратимые» полярографические волны, очевидно, соответствуют суммарному протеканию тока, но если k_s достаточно велика, то отклонения от равновесного потенциала ничтожно малы, и уравнение Нернста соблюдается очень точно. Из уравнения (2.20) можно видеть, что если $k_s = \infty$, то

$$i/n F A k_s = 0$$

$$c_{A(x=0)} \exp[-\alpha n F (E - E^\circ) / RT] = c_{B(x=0)} \exp[(1 - \alpha) n F (E - E^\circ) / RT] \quad (2.23)$$

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln(c_{A(x=0)}/c_{B(x=0)}) \quad (2.24)$$

Стало быть, уравнение Нернста строго соблюдается на поверхности электрода при условии, что $k_s = \infty$. Все электродные процессы протекают с конечными скоростями, так что $k_s < \infty$, поэтому нужно решить, каков верхний предел k_s для обратимого электродного процесса. Предыдущие рассуждения о необходимости определения полярографической обратимости применительно к используемому методу становятся ясными, и теперь возможно определение понятия обратимости. Точно так же становится очевидным, почему требуется практическое, а не термодинамическое определение обратимости.

Временной интервал постояннотокowego полярографического эксперимента определяется периодом капания, и значение k_s , необходимое для определения стадии обратимого переноса электрона, должно быть отнесено к конкретному периоду капания. Однако временной интервал, например, переменнотокowej полярографии, обычно определяется частотой переменного потенциала, а не периодом капания, так что при использовании этого метода обратимость нужно определить применительно к конкретной частоте, а не к периоду капания. С другой стороны, в вольтамперометрическом эксперименте с линейной разверткой потенциала (см. гл. 5) при четком определении того, что значит «электродный процесс обратим», следует указывать скорость изменения потенциала. Делахей первым показал [10], что если $k \geq 2 \cdot 10^{-2}$ см·с⁻¹, то постояннотоковой электродный процесс можно рассматривать как обратимый при периоде капания приблизительно 3 с. Однако в переменнотокowym полярографическом эксперименте со средней частотой для определения того же электродного процесса как обратимого может потребоваться $k_s > 1$.

Если k_f и k_b сравнимы, а k_s лежит в пределах $2 \cdot 10^{-2} \geq k_s \geq 5 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹, то постояннотокowe полярографические волны иногда называют квазиобратимыми [10, 11] (период капания ≈ 3 с). В случае полностью необратимого электродного процесса обратной реакцией можно пренебречь. Это условие в постояннотокowej полярографии соответствует $k_s \leq 5 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹. Поэтому, в общем, обратимым электродным процессом можно считать такой процесс, в котором определяющим фактором является диффузия, а не стадия переноса электронов. Этот класс электродных процессов характеризуется большими значениями k_s , а ток при всех потенциалах принимается независимым от k_s , k_b или k_f в пределах ошибки эксперимента данного метода измерения. Тогда квазиобратимыми электродными процессами считаются такие процессы, для полного математического описания которых необходимо использовать члены, содержащие как k_f , так и k_b . С другой стороны, полностью необратимые электродные процессы определяются только k_f и характеризуются малыми величинами k_s .

Теперь можно понять, как расположена полярографическая волна при необратимом процессе на оси потенциалов относи-

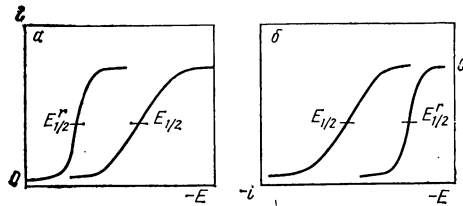


РИС. 2.7. Постояннотокковые полярограммы обратимого ($E_{1/2}^r$) и необратимого ($E_{1/2}$) восстановления (а) и окисления (б).

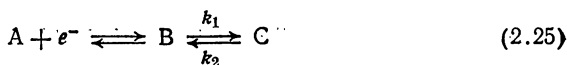
тельно волны при обратимом случае. Рассмотрим процесс восстановления в постояннотокковой полярографии. Позднее будет показано, что если электродный процесс по уравнению (2.7) обратим, то $E_{1/2}$ очень близок к E° . Для полностью необратимого процесса k_s очень мала и скорость определяется k_f . Однако k_f является функцией потенциала. При $E=E^\circ$ $k_f=k_s$, но k_s настолько мала, что и скорость восстановления ничтожно мала и никакой ток не протекает. При более отрицательных потенциалах k_f увеличивается до тех пор, пока не станет наблюдаться конечный и измеримый ток восстановления. При этом потенциале $k_f \gg k_s$ и начинается подъем S-образной полярографической волны. При достаточно отрицательных потенциалах k_f становится настолько большой, что стадия переноса электрона больше не определяет скорость, и предельный ток определяется скоростью диффузии, как и в случае предельного тока обратимого электродного процесса. Поэтому значение $E_{1/2}$ волны необратимого восстановления значительно более отрицательно, чем $E_{1/2}^r$ волны обратимого восстановления. Различие между обратимым и необратимым электродным процессами в постояннотокковой полярографии графически представлено на рис. 2.7. Как раз обратные аргументы справедливы для окисления, и $E_{1/2}$ волн необратимого окисления менее отрицательны, чем $E_{1/2}^r$, как это также показано на рис. 2.7. Так, электродный процесс считается обратимым на том основании, что $E_{1/2}^r$ окисления Fe^{II} и восстановления Fe^{III} в оксалатных средах одинаковы (см. рис. 2.3—2.5). С другой стороны, большое различие значений $E_{1/2}$ процессов восстановления и окисления железа в пиррофосфатных средах (см. рис. 2.6) также можно объяснить необратимостью электродного процесса.

Следовательно, положение и форма полярографической волны определяются кинетикой стадии переноса электронов. Важным параметром, который нам нужно знать для обсуждения электрохимической обратимости электродного процесса, является константа скорости гетерогенного переноса заряда k_s . В табл. 2.2 приведены значения k_s для некоторых типичных электродных процессов.

Химическая обратимость. Вопрос о химической обратимости возникает тогда, когда стадии переноса заряда предшествует или за ней следует гомогенная химическая реакция. Это может происходить, например, когда продукт стадии переноса электрона реагирует с растворителем или когда электрохимически ак-

тивное вещество возникает из электрохимически неактивного. Часто вещества, которые реагируют с продуктом реакции переноса электрона или координируются с электрохимически активным веществом или его продуктом, сознательно добавляют к раствору, так как одним из следствий сопряженной химической реакции является изменение положения полярографической волны. Наглядный пример можно найти в постоянноточковой полярографии, когда два вещества имеют одинаковые $E_{1/2}$ в данной среде. Чтобы добиться разрешения, нужно добавить такой реагент, который образует комплекс преимущественно с одним из них.

Задача о скоростях гомогенных химических реакций (или в предельном случае о равновесиях), сопряженных с процессом переноса электрона, теоретически обычно решается на основе нормальных концепций скоростей в растворе, несмотря на то, что эти реакции протекают на поверхности электрода. В качестве примера рассмотрим электродную реакцию, в которой А обратимо восстанавливается в В, но В неустойчиво и превращается в С:



Гетерогенная стадия (перенос электрона) была рассмотрена раньше. Для химической стадии:



применим обычные выражения: для скорости исчезновения В

Таблица 2.2. Электрохимические константы скорости k_s некоторых электродных процессов, измеренные с ртутными электродами*

Система	Температура, °C	Фоновый электролит	k_s см·с ⁻¹
Bi ^{III} /Bi	25	1 M HClO ₄	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Bi ^{III} /Bi	26	1 M HCl	2
Cd ^{II} /Cd	22	1 M NaClO ₄	2,3
Cd ^{II} /Cd	22	0,5 M HCl	0,17
Cu ^{II} /Cu	25	1 M KNO ₃	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Pb ^{II} /Pb	22	1 M KCl	0,2
Tl ^I /Tl	22	1 M KCl	0,15
Zn ^{II} /Zn	20	1 M KNO ₃	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Zn ^{II} /Zn	25	1 M NaOH	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Cr ^{III} /Cr ^{II}	20	1 M KCl	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Eu ^{III} /Eu ^{II}	20	1 M KCl	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Fe ^{III} /Fe ^{II}	20	0,5 M K ₂ Оксалат	>1
V ^{III} /V ^{II}	20	1 M HClO ₄	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ti ^{IV} /Ti ^{III}	20	1 M Винная кислота	$9,0 \cdot 10^{-3}$

* Большинство значений взято из книги Гейровского и Куты [14].

($-dB/dt$) или образования С (dC/dt), справедливо

$$-dB/dt = dC/dt = k_1 [B] - k_2 [C] \quad (2.27)$$

При равновесии:

$$K = [C]/[B] = k_1/k_2 \quad dB/dt = dC/dt = 0 \quad (2.28)$$
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Здесь применимы такие же рассуждения, как и для стадии переноса электрона, так что обратимость определяется предельным условием для данной техники измерения. А именно, в условиях постоянноточковой полярографии для квалификации системы как обратимой k_1 и k_2 должны быть достаточно большими, но это не значит, что полярографические методы с высокой скоростью развертки потенциала или переменноточковый высокочастотный также «увидят» эту систему как обратимую.

Если химическая стадия обратима, и она сопряжена с обратимой стадией переноса заряда, то и электродный процесс в целом можно считать обратимым и подчиняющимся законам термодинамики.

Для стадии переноса электрона

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln ([A]/[B])$$

в постоянноточковой полярографии $E^\circ \approx E_{1/2}$, как это будет показано в гл. 3. Так что

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln ([A]/[B]) \quad (2.29)$$

При наличии обратимой последующей химической реакции

$$K = [C]/[B]$$

поэтому

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln K + (RT/nF) \ln ([A]/[C]) \quad (2.30)$$

Так как электродный процесс в целом обратим, то формальное описание переноса электрона и сопряженной химической реакции как двух стадий, а также суммарной реакции



совершенно одинаково.

Для уравнения (2.31)

$$E = E^{\circ'} + (RT/nF) \ln ([A]/[C]) \quad (2.32)$$

Из уравнений (2.30) и (2.32) следует, что

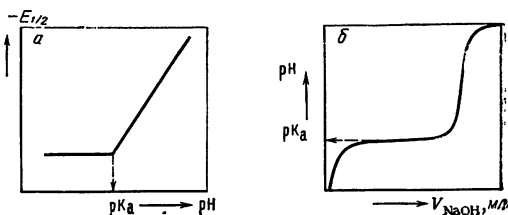
$$E^{\circ'} = E^\circ + (RT/nF) \ln K \quad (2.33)$$

или

$$E'_{1/2} = E_{1/2} + (RT/nF) \ln K \quad (2.34)$$

в параметрах постоянноточковой полярографии. Видно, что химическая реакция изменяет положение полярографической волны (характеризуемое $E_{1/2}$ или $E'_{1/2}$).

РИС. 2.8. Зависимость $E_{1/2}$ волны восстановления ионов диалкилфенацисульфония от pH (а) и кривая потенциометрического титрования (б) [15].



Если последующая химическая реакция полностью необратима, то электродный процесс описывается реакционной схемой



В общем, аналогичное рассмотрение показывает, что при наличии необратимой химической стадии

$$E'_{1/2} = E_{1/2} \pm f(k) \quad (2.36)$$

а при наличии обратимой химической реакции

$$E'_{1/2} = E_{1/2} \pm f(K) \quad (2.37)$$

Знаки \pm учитывают последующую или предшествующую химическую реакцию.

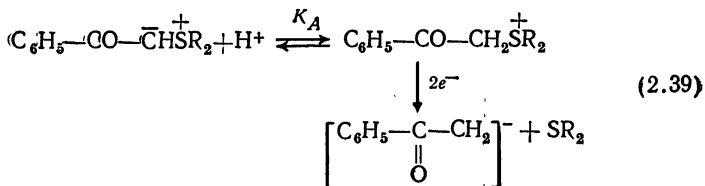
В полярографии органических соединений [12, 13] многие стадии переноса заряда сопровождаются предшествующей или последующей химической реакцией, в том числе кислотно-основной. Поэтому для обратимого процесса написание аналогичных уравнений приводит к соотношению типа

$$E'_{1/2} = E_{1/2} \pm (RT/nF) \ln K_A \pm (RT/nF) \text{pH} \quad (2.38)$$

где K_A — константа кислотной диссоциации.

Зависимость $E'_{1/2}$ от pH можно предсказать [14].

Например, соли диалкилфенацисульфония проявляют кислотно-основные свойства ($\text{p}K_A = 7-8$ в зависимости от природы алкильной группы); $E_{1/2}$ полярографической волны восстановления C—S-связи в ионах диалкилфенацисульфония сильно зависит от pH [15]. На рис. 2.8 показана зависимость $E_{1/2}$ от pH в сопоставлении с хорошо известной кривой потенциометрического титрования. Рассматриваемый электродный процесс довольно сложен [15], однако для простоты его можно записать так:



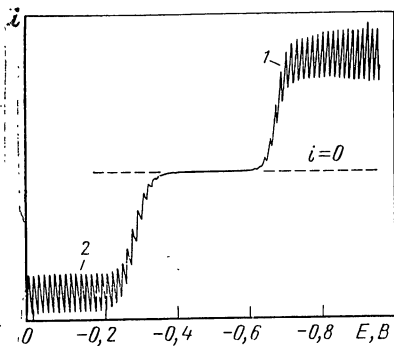


РИС. 2.9. Постоянноточковая полярограмма Sn^{II} на фоне NaF (электрод сравнения нас.КЭ).

По этой причине в полярографическом анализе органических соединений необходимо использовать буферные смеси, чтобы быть уверенным, что стандартный и неизвестный растворы имеют одинаковое значение pH.

В полярографии неорганических соединений такую же важную роль в определении положения и природы полярографической волны играют координационные числа и константы устойчивости комплексов ионов металла [14]. На рис 2.9 показана постоянноточковая полярограмма Sn^{II} в 1 М растворе NaF . На ней видна волна двухэлектронного восстановления и волна двухэлектронного окисления. Токи, соответствующие процессам восстановления и окисления, имеют разные знаки.

Волны восстановления (1) и окисления (2) соответствуют реакциям (2.40) и (2.41):

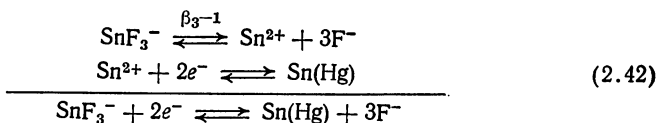


В табл. 2.3 приведены значения $E_{1/2}$ в зависимости от концентрации фторида для обоих электродных процессов. Данные взяты из работы [16], в ней можно найти детали эксперимента.

Таблица 2.3. Значения $E_{1/2}$ восстановления и окисления Sn^{II} во фторидных средах (относительно нас. КЭ) [16]

$\text{Sn}^{\text{II}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{Hg})$		$\text{Sn}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^-$	
Концентрация фторида, М	$-E_{1/2}$, В	Концентрация фторида, М	$-E_{1/2}$, В
0,005	0,506	0,05	0,217
0,010	0,528	0,07	0,224
0,025	0,558	0,09	0,217
0,10	0,611	0,10	0,242
0,15	0,627	0,15	0,263
0,20	0,640	0,20	0,285
0,25	0,650	0,25	0,309
0,30	0,656		
0,35	0,663		
0,40	0,669		
0,45	0,673		
0,50	0,683		
0,55	0,683		
0,60	0,688		
0,65	0,686		
0,70	0,691		
0,75	0,693		

Во фторидных средах Sn^{II} существует преимущественно в виде SnF_3^- , поэтому для восстановления можно написать:



где β_3 — константа образования SnF_3^- .

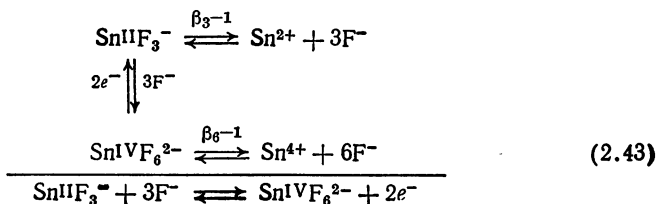
$$\beta_3^{-1} = \frac{[\text{Sn}^{2+}] [\text{F}^-]^3}{[\text{SnF}_3^-]} = \frac{1}{\beta_3}$$

Поэтому, пренебрегая различием коэффициентов диффузии, получим:

$$E_{1/2} [\text{SnF}_3^-/\text{Sn(Hg)}] = E_{1/2} [\text{Sn}^{2+}/\text{Sn(Hg)}] - f(\beta_3) - f([\text{F}^-])$$

откуда следует, что чем выше концентрация фторида, тем более отрицателен $E_{1/2}$. Изменение $E_{1/2}$ можно объяснить уменьшением свободной энергии вследствие комплексообразования. Иначе говоря, SnF_3^- имеет меньшую свободную энергию, чем Sn^{2+} , и восстанавливается труднее, при более отрицательных потенциалах.

Олово(IV) существует в виде фторидного комплекса SnF_6^{2-} . Поэтому процесс окисления можно записать так:



Направление, в котором сдвигается $E_{1/2}$ с ростом концентрации фторида в этом случае, зависит от отношения β_3 и β_6 , а также от координационных чисел. Фторидный комплекс олова(IV) более стабилен, чем комплекс олова(II), да и координационное число его больше. Поэтому при увеличении концентрации фторида наблюдается сдвиг $E_{1/2}$ в катодном направлении в соответствии с обычными соотношениями свободных энергий.

Таким образом, можно отметить, что для полностью обратимых систем, в которых все равновесия (переноса электронов и химические реакции) устанавливаются мгновенно, значения $E_{1/2}$ практически равны суммарным стандартным окислительно-восстановительным потенциалам, измеренным потенциометрически. Следовательно, потенциалы полуволн являются функцией констант равновесия химических реакций и E° стадии переноса заряда, и в соответствии с этим происходит сдвиг $E_{1/2}$ при изменении состава раствора (например pH, концентрации лиганда). В переменноточковой, импульсной и в других совре-

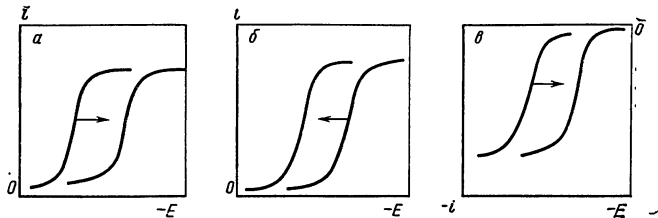


РИС. 2.10. Изменение положения полярографической волны при изменении состава раствора.

а — восстановление затрудняется; **б** — восстановление облегчается; **в** — окисление облегчается.

менных полярографических методах изменение положения волны происходит в соответствии с обычными термодинамическими соотношениями, причем высота, форма и другие параметры волны почти не изменяются. Никакие кинетические явления не проявляются, и различия временных шкал для разных полярографических методов измерения обсуждению не подлежат.

Направление и сдвиг волны можно вычислить с помощью обычных уравнений для свободной энергии:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

На рис. 2.10 ситуация обобщается для постоянноточковой полярографии. Вообще сдвиг катодной волны (процесс восстановления) в сторону более положительных потенциалов показывает, что восстановление облегчается (свободная энергия увеличивается). Сдвиг к более отрицательным потенциалам означает, что восстановление затрудняется (свободная энергия уменьшается). Напротив, для анодных волн, соответствующих процессу окисления, сдвиг к более отрицательным величинам означает, что окисление облегчается, и т. д.

Однако если стадия переноса заряда, или химическая реакция, или и то и другое необратимы, то различие временных шкал для разных полярографических методов становится существенным, и это нужно четко представлять себе.

2.2.2. Классификация реакций

Удобно классифицировать всевозможные схемы реакций путем использования буквенных обозначений природы стадии: **E** означает стадию переноса электрона, а **C** — химическую стадию [17]. Если химическая реакция следует за переносом электрона, то примем обозначение **ЕС**-реакция. В последующих уравнениях вещества электрохимически активные в изучаемом интервале потенциалов будем обозначать буквами **A** и **B**, а вещества, электрохимически неактивные, — буквами **Y** и **Z**. Будет рас-

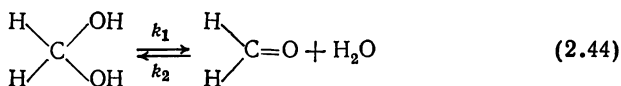
смотрено восстановление, но те же принципы, конечно, применимы и к волнам окисления.

СЕ-механизм:



В этом случае электрохимически активное вещество А генерируется в предшествующей химической реакции.

Примером может служить восстановление формальдегида в водных растворах [18—20], в которых формальдегид может существовать как в невосстанавливающейся гидратированной форме метиленгликоля $H_2C(OH)_2$, так и в восстанавливающейся форме формальдегида H_2CO . Химическая реакция



предшествует электродной реакции, т. е. восстановлению H_2CO . Другими примерами реакций этого типа являются восстановление слабых кислот и их анионов и восстановление комплексов некоторых металлов [18].

На поверхности электрода восстанавливается только А. Это нарушает равновесие на поверхности электрода, и образуются дополнительные количества А, так что количество восстанавливающегося А, а значит, и ток, протекающий через ячейку, является функцией константы скорости химической реакции k_1 . Например, в постоянноточковой полярографии принято считать, что предельный ток на полярограмме при таких обстоятельствах контролируется скоростью химической реакции, а не более обычной диффузией, как в отсутствие предшествующей химической реакции (формальное описание этого случая для постоянноточковой полярографии будет дано в гл. 3).

Так как кинетические токи меньше предельных диффузионных токов, то чувствительность (ток на единицу концентрации) таких электродных процессов довольно мала, и их использование в аналитической химии по этой причине ограничено. Более того, поскольку кинетические токи определяются химической стадией, потенциально они должны быть крайне чувствительными даже к небольшим изменениям условий. Если только мы не уверены полностью, что среды, в которых регистрируются калибровочные кривые и кривые анализируемых растворов, строго идентичны, то существует большая опасность использования электродного процесса этого типа. А именно: любое постороннее вещество в анализируемом растворе потенциально может влиять на константу скорости, приводя к ошибочным результатам при сравнении с калибровочной кривой, построенной по чистым растворам определяемого соединения. Эти рассуждения применимы к электродным процессам СЕ во всех современных полярографических методах, и применение электродных процес-

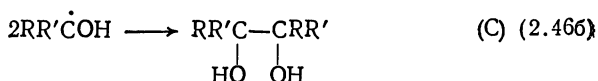
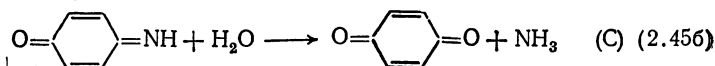
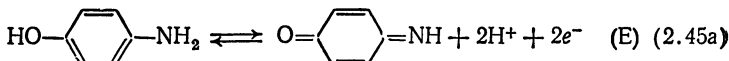
сов с чисто кинетическим контролем не рекомендуется, если без них можно обойтись.

ЕС-механизм:

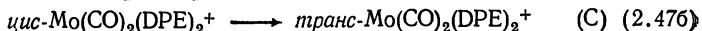
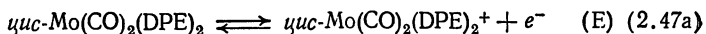


Это один из наиболее обычных механизмов в электрохимии, согласно которому продукт электродного процесса реагирует с образованием электрохимически неактивных частиц.

Например, восстановление многих органических соединений сопровождается реакциями протонизации, реакцией с растворителем или димеризации и т. д. [21]:



Кроме того, продукт электродного процесса может изомеризоваться или перегруппировываться в свою наиболее устойчивую форму. Например, комплексы вида $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{DPE})_2]^{\pm}$, очевидно, могут существовать как геометрические *цис*- и *транс*-изомеры (DPE — 1,2-бисдифенилфосфинэтин), и окислению *цис*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DPE})_2$ будет соответствовать следующий электродный процесс [22]:



В постоянноточковой полярографии протекание последующей химической реакции на предельный ток не влияет, и он по-прежнему контролируется диффузией в соответствии со стадией $A + ne^- \rightleftharpoons B$. Аналитическое использование электродных процессов этого типа дополнительных трудностей не встречает. Однако положение волны является функцией константы скорости k_1 . Как уже было отмечено, чем сильнее влияет последующая химическая реакция, тем более положительным становится $E_{1/2}$. Однако здесь становится крайне важным и влияние временной шкалы данного полярографического эксперимента. Очевидно, чем короче временная шкала, тем слабее влияние последующей реакции. Например, в постоянноточковой полярографии использование очень коротких периодов капания, как это будет показано в гл. 4, может привести к подавлению последующей реакции или к ее полному устранению. Если этого удалось добиться, то описание электродного процесса сводится к простой стадии переноса электрона. С другой стороны, сознательное

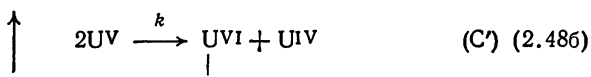
использование очень больших периодов капания обеспечивает большее время для достижения равновесия и иногда таким способом можно добиться полной химической обратимости.

Влияние электродных процессов этого типа при аналитическом использовании вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, переменноточковой полярографии и других методов, в общем, гораздо более сильное, чем в постоянноточковой полярографии. В некоторых полярографических методах высота пика, используемая при построении аналитической калибровочной кривой является функцией константы скорости (в отличие от предельного тока в постоянноточковой полярографии), и поэтому приходится принимать некоторые меры предосторожности. В самом деле, в таких случаях, чтобы добиться наилучшей аналитической методики, следует попытаться либо уменьшить временную шкалу эксперимента, чтобы избежать влияния скорости химической реакции, либо увеличить временную шкалу, чтобы достигнуть равновесия химической реакции. В любом из этих предельных случаев волны становятся обратимыми (при условии, что перенос зарядов обратим) и аналитическая методика упрощается. Обсуждение этой области будет существенно углублено при рассмотрении особенностей разных полярографических методов.

Диспропорционные и каталитические механизмы регенерации. В электродных процессах этого типа исходное вещество регенерируется по химической реакции (C'), протекающей вслед за первичной стадией переноса заряда. Таким образом, электрохимически активное вещество эффективно восстанавливается более одного раза, и исходное вещество появляется на поверхности электрода в результате как диффузии, так и химической стадии.

В постоянноточковой полярографии предельный ток, протекающий через ячейку, по этой причине превышает величину диффузионного предельного тока, причем это повышение тока является функцией константы скорости на стадии C' .

Примером механизма с диспропорционированием является восстановление UVI в минеральной кислоте и других средах [23]. Электродный процесс обобщенно можно записать так:



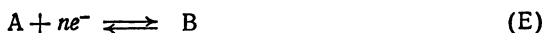
UVI , регенерируемый в стадии C' , немедленно восстанавливается дальше.

В некоторых средах стадия C' протекает настолько медленно, что эффективна только стадия E , и находят обратимую одноэлектронную стадию. В других средах стадия C' настолько быстрая, что диспропорционирование в условиях полярографического эксперимента успевает дойти до конца. Поэтому в области предельного тока на постоянноточковой полярограмме электродный процесс становится эквивалентным



и высота волны соответствует двухэлектронному восстановлению. В других средах высота волны имеет значение, промежуточное между значениями для одно- и двухэлектронной стадий в зависимости от k в уравнении (2.486). При определении урана методом постоянноточковой полярографии по этой причине рекомендуется [23] выбрать такую среду, в которой стадия диспропорционирования протекает либо с ничтожно малой скоростью, либо настолько быстро, что эффективно протекает просто двухэлектронное восстановление. Эти рекомендации применимы в переменноточковой и импульсной полярографии, в полярографии с линейной разверткой напряжения и во всех других полярографических методах. Вообще, если возможно, следует устранять химические стадии по той причине, что они потенциально существенно увеличивают помеху.

Каталитический механизм обобщенно записывается так:



Здесь продукт электродной реакции B реагирует с электрохимически неактивным веществом Z с регенерированием A . Так как Z может окислять B , то оно в соответствии с обычными законами термодинамики тоже должно восстанавливаться на электроде. Однако если электродный процесс для Z кинетически заторможен, то электрохимическое восстановление может протекать при гораздо более отрицательных потенциалах, чем потенциал, предсказываемый термодинамикой. Однако химический окислительно-восстановительный процесс не обязательно кинетически заторможен, так что стадия C' может быть очень быстрой, и это приведет к каталитическому процессу.

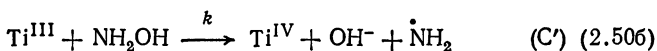
Предельный ток на постоянноточковой полярограмме, как и в случае диспропорционирования, очевидно, будет больше диффузионного, но в значительно большей степени. Если k велика, то происходит заметное увеличение предельного тока и иногда можно получить очень большие токи при очень низких концент-

Таблица 2.4. Влияние посторонних ионов на полярографическое определение вольфрама по каталитической волне ($3,0 \cdot 10^{-5}$ М WO_4^{2-} ; $0,08$ М H_2O_2 ; $0,01$ М $H_2C_2O_4$) [24]

Ион	Концентрация, М	Относительная ошибка, %	Ион	Концентрация, М	Относительная ошибка, %
Ванадий(V)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-6,8	Молибден(VI)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	+0,9
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-16,7		$3,0 \cdot 10^{-5}$	+11,7
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-19,5		$3,0 \cdot 10^{-4}$	+79,6
Хром(VI)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-1,8	Титан(IV)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-24,4
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-4,1		$3,0 \cdot 10^{-5}$	-24,4
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-16,7		$3,0 \cdot 10^{-4}$	Пика нет
Железо(III)	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-4,1			
	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-16,7			
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-46,2			

рациях А. Каталитический электродный процесс представляет собой один из случаев, в котором увеличение тока вследствие протекания быстрой химической реакции может быть полезным. Несмотря на то, что каталитические волны, в общем, не очень специфичны в том смысле, что степень катализа часто изменяется в присутствии почти любого вещества, высокая чувствительность в некоторых случаях может оказаться чрезвычайно ценной, если можно тщательно проконтролировать состав раствора и другие условия эксперимента. В качестве примера можно рассмотреть каталитическую волну вольфрама в присутствии пероксида водорода и оксалата [24]. Пероксид обуславливает появление каталитического тока, пропорционального концентрации вольфрама. Данные табл. 2.4 показывают, что посторонние ионы влияют на каталитический ток вольфрама, что приводит к неспецифичности электродных процессов этого типа.

Блажек и Корыта [25, 26] исследовали постоянноточковую полярографическую каталитическую волну восстановления оксалатного комплекса титана(IV) в присутствии гидроксилamina. Гидроксилaмин окисляет титан(III), возникающий в результате восстановления на электроде, обратно в титан(IV):



Другие разнообразные, но более сложные примеры даны в работах [27] и [28], и можно видеть, что каталитические механизмы характеризуются высокой чувствительностью в сочетании с неспецифичностью.

ЕСЕ-механизм:



Возможны два типа механизмов ЕСЕ. В одном вещество A_2 восстанавливается при тех же или даже при более положительных потенциалах, чем A_1 , и поэтому немедленно восстанавливается на электроде.

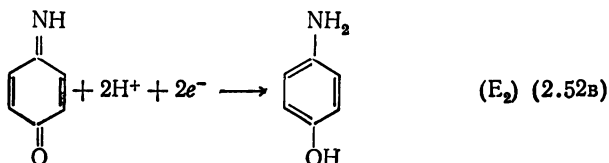
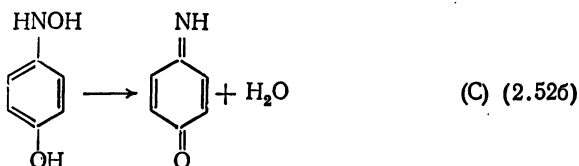
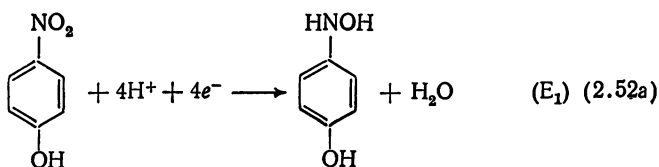
Окисление ароматических углеводородов в неводных растворителях [29] обычно протекает по такому механизму:



где Z — растворитель, небольшие количества воды или другие примеси.

В полярографии органических соединений встречается много других реакций, протекающих по этому механизму. Например, восстановление n -нит-

рофенола происходит следующим образом:



В механизме ЕСЕ такого рода предельный ток в постоянно-токовой полярографии опять-таки зависит от скорости стадии (С). Если $n_1 = n_2 = 1$, то суммарный электродный процесс может проявиться как одноэлектронная или двухэлектронная стадия или как промежуточный случай. С точки зрения аналитического применения, в идеальном эксперименте нужно использовать такие условия, при которых n кажущееся = 1 или 2, так что предельный ток не зависит от скорости химической реакции.

В электродных процессах ЕСЕ другого типа вторая стадия восстановления E_2 протекает при более отрицательных потенциалах, чем первая, т. е. E_1 . При таких обстоятельствах получаются две полярографические волны. Первая волна соответствует волне ЕС-реакции. Тогда вторая, более катодная волна, очевидно, определяется кинетикой стадии С.

Возможно множество других схем реакций. Эти вариации зависят также от обратимости или необратимости стадий переноса электрона и химической. Например, случай ЕС может включать четыре возможных варианта, состоящих из обратимых (R) или необратимых (I) реакций: RR , RI , IR и II . Хотя выше были приведены примеры, относящиеся в основном к электрохимическому восстановлению, но изложенные рассуждения применимы и к окислению.

В развитии или использовании современного полярографического метода наиболее систематические результаты получаются, когда понята природа электродного процесса. Тогда выбор наилучшего полярографического метода легко может быть осуществлен. Приведенные примеры возможных электродных процессов отнюдь не являются исчерпывающими. Они описа-

ны, чтобы показать, что в полярографии мы встречаемся с кинетической проблемой, в которой скоростью определяющими могут быть стадии переноса электронов, диффузии, химические реакции и т. д.

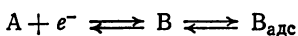
2.2.3. Адсорбция, образование пленок и другие поверхностные явления

Электродный процесс протекает на границе раздела раствор — электрод. Поэтому для полного описания электродного процесса необходимо также учитывать возможное в полярографии влияние таких поверхностных явлений, как адсорбция или образование пленки, скажем, нерастворимого продукта. Такие явления можно трактовать как дополнительные детали в кинетике стадии переноса электрона и сопряженных химических реакций, которые уже рассматривались. Адсорбция и образование пленки могут изменять форму и положение полярографической волны, определять предельный ток в постоянноточковой полярографии и вообще оказывать различные влияния на кинетические явления. Для любого конкретного электродного процесса можно постулировать адсорбцию продуктов и деполяризаторов, реакции с адсорбированными лигандами и др.

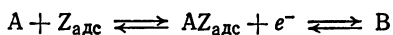
Поэтому электродный процесс можно записывать так:



или



или



Вероятно, в полярографии нет более неприятных явлений, чем адсорбция или образование пленки; они часто ассоциируются со словами «плохие новости». В постоянноточковой полярографии адсорбции и образованию пленок часто приписывают максимумы, нарушение капания, нелинейность калибровочных кривых, ингибирование электродного процесса, расщепление или растяжение волн и другие аналитически нежелательные эффекты. В статьях [31—38] приведены некоторые примеры влияния поверхностных явлений. В последующих главах будут представлены и обсуждены конкретные примеры.

Однако во многих современных полярографических методах адсорбционные явления, столь нежелательные в аналитических приложениях постоянноточковой полярографии, сведены к минимуму, устранены или даже используются [33]. Теперь можно считать очевидным, что при обсуждении отдельных полярографических методов необходимо рассматривать их отклик не только на гомогенные и гетерогенные кинетические аспекты электродного процесса, но и на поверхностные явления.

Вначале нужно подчеркнуть, что автор адресуется к читателю, который использует или планирует использовать полярографию как современный инструментальный метод анализа. Это означает, что если выбор пал на полярографию, то, значит, она конкурентоспособна по сравнению с другими обычно используемыми аналитическими методами. На основе этого предположения первостепенное значение приобретает критерий, согласно которому этот метод поддается существенной автоматизации и потому пригоден для рутинного анализа. Как и при использовании других современных инструментальных методов, предполагается, что в выполнении и обсуждении эксперимента достигнут значительный прогресс. Например, полярографы с визуальной регистрацией в разделе, посвященном аппаратуре, рассматриваться не будут, несмотря на то что в некоторых случаях они могут сослужить полезную службу [1]. Будут опущены и некоторые другие проблемы, которые по традиции обсуждаются в связи с полярографической аппаратурой.

2.3.1. Двухэлектродный полярограф

Классические постоянноточковые полярографы изображают схематически так, как это показано на рис. 2.11.

Описание полярографического измерения, которым сопровождают такую схему, обычно выглядит приблизительно так. Капающий ртутный электрод помещают в электролитическую ячейку, содержащую от 5 до 50 мл раствора. Внутренний диаметр капилляра равен приблизительно 0,05—0,08 мм, капилляр трубкой соединяют с ртутным резервуаром, который помещают на высоте от 30 до 80 см над нижним срезом капилляра. Путем варьирования высоты ртутного столба давление можно подобрать таким, чтобы период капания был от 2 до 8 с. Из раствора вытесняют атмосферный кислород путем пропускания через него пузырьков инертного газа, такого, как азот, водород или аргон. Помимо капающего ртутного электрода в раствор погружен электрод сравнения. Электрохимическую цепь создают путем подключения ячейки к потенциометру, с помощью которого на капельный ртутный электрод и электрод сравнения можно подводить напряжение. Ток, протекающий при потенциале E , измеряют либо непосредственно гальванометром, либо косвенно путем измерения падения напряжения на эталонном резисторе, включенном в цепь. График зависимости среднего тока от потенциала и есть постоянноточковая полярограмма.

За последние двадцать лет существенно изменились фактически все аспекты полярографического эксперимента. Для химиков, интересующихся историей науки, Эвинг недавно описал развитие полярогра-

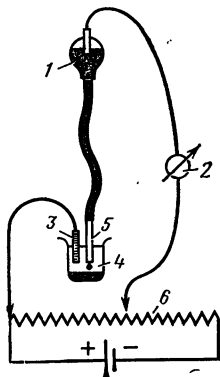


РИС. 2.11. Схема двухэлектродного полярографа:

1 — ртутный резервуар; 2 — гальванометр; 3 — электрод сравнения; 4 — ячейка; 5 — капающий ртутный электрод; 6 — потенциометр.

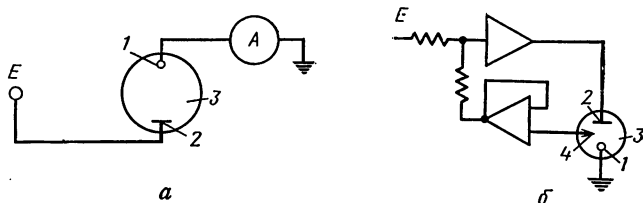


РИС. 2.12. Простая двухэлектродная ячейка с сопротивлением (а) и потенциостатическая трехэлектродная система (б):

1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электролитическая ячейка; 4 — электрод сравнения. [Anal. Chem., 44, 75A (1972)].

фии [39]. Одним из основных недостатков классического двухэлектродного полярографа является то, что потенциал накладывается на всю ячейку, а не на границу раздела рабочий электрод (в полярографии это КРЭ) — раствор. Получаемые на такой системе данные сильно искажаются, если сопротивление раствора и омическое падение напряжения на нем iR велики. Поэтому такая схема неприменима для работы с неводными растворителями. На рис. 2.12 и 2.13 показаны ячейки и полярограммы с двухэлектродной и трехэлектродной потенциостатическими системами, обеспечивающими компенсацию омического падения напряжения iR . На двухэлектродной системе i — E -кривые сильно искажены.

Одной из основных характеристик, типичных для всей современной полярографической аппаратуры, является потенциостатический контроль (контролируемый потенциал) рабочего электрода [40]. Ознакомление с проспектами на аппаратуру, имеющуюся в продаже, показывает, что действительно вся производимая аппаратура оснащается потенциостатическим контролем, так что двухэлектродный полярограф в настоящее время предназначается исключительно для рутинной аналитической работы.

2.3.2. Трехэлектродный полярограф

Потенциостатический контроль. Если электрод сравнения сконструирован правильно, то в двухэлектродном приборе его потенциал относительно раствора не будет изменяться и при протекании тока. Общее напряжение, приложенное к ячейке, будет состоять из постоянного потенциала электрода сравнения, потенциала границы рабочий электрод (в полярографии — это КРЭ) — раствор и падения напряжения на растворе из-за его сопротивления. В этих условиях общий ток, протекающий через ячейку, будет зависеть от процесса окисления или восстановления на рабочем электроде при данном потенциале и от емкостного тока, необходимого для заряжения двойного слоя. Так как ток, протекающий через ячейку, зависит от потенциала рабочего электрода относительно раствора, то важно, чтобы этот

потенциал был хорошо известен и контролировался. Однако в двухэлектродном варианте контролируется, по существу, потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения. Потенциал электрода сравнения постоянен. Поэтому потенциал рабочего электрода изменяется так же, как общее напряжение на ячейке, но лишь при том условии, что омическое сопротивление раствора не вызывает большого падения потенциала. Это означает, что либо раствор имеет малое удельное сопротивление, либо пара электродов расположена на очень близком расстоянии. Чтобы устранить трудности, связанные с сопротивлением раствора, были созданы трехэлектродные потенциостати-

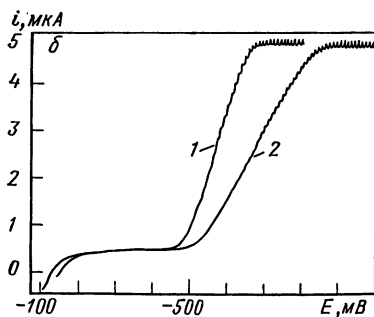
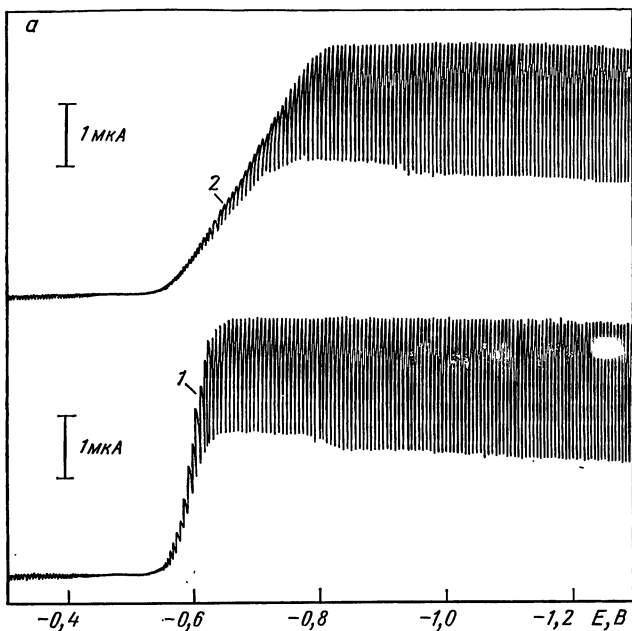
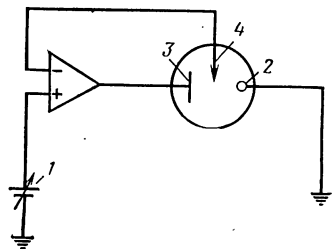


РИС. 2.13. Полярограммы, полученные с трех- (1) и двухэлектродной (2) ячейками (электрод сравнения нас.КЭ).

РИС. 2.14. Трехэлектродная потенциостатическая система для полярографии:

1 — источник напряжения; 2 — КРЭ; 3 — вспомогательный электрод; 4 — электрод сравнения [41].



ческие системы. Трехэлектродная система допускает большую свободу в расположении рабочего электрода и электрода сравнения и сводит к минимуму влияние омического падения напряжения в растворе. Кроме того, она имеет то преимущество, что через электрод сравнения ток не протекает.

Трехэлектродная система контроля в полярографии состоит из КРЭ, электрода сравнения и вспомогательного электрода. Причем внешняя цепь устроена так, что контролируется потенциал КРЭ относительно электрода сравнения, но таким образом, чтобы ток протекал через КРЭ и вспомогательный электрод (см. рис. 2.12, б). Имеется почти столько же схем, сколько и потенциостатов.

Схема, которую обычно используют для потенциостатического контроля, показана на рис. 2.14 [41]. В нее входит операционный усилитель с большим усилением и с высоким входным импедансом с отрицательной обратной связью. Функционирование операционного усилителя качественно можно понять на основе двух положений: 1) потенциал на отрицательном или инвертированном входе поддерживается равным напряжению на другом входе, если усилитель соединен в варианте обратной связи, 2) через отрицательный вход усилителя ток не протекает, т. е. усилитель ведет себя так, как если бы у него был бесконечно большой входной импеданс. В действительности оба эти положения выполняются не полностью, но они помогают понять поведение таких усилителей. Необходимо также, чтобы выход усилителя инвертировался, т. е. его полярность была обратной полярности отрицательного входа. Так как усиление усилителя велико, то на выходе получаются, естественно, даже очень малые разности потенциалов между двумя входами.

Рассмотрим работу этой схемы в том случае, когда выход усилителя подключен к вспомогательному электроду, электрод сравнения подключен к отрицательному входу. КРЭ соединен непосредственно с землей, а положительный вход — с источником напряжения, который подключен к ячейке. Если на неинвертированный или положительный вход операционного усилителя от источника напряжения подан положительный потенциал, то потенциал на выходе усилителя станет более положительным и потенциал вспомогательного электрода тоже станет более положительным. Когда через раствор протекает ток, потенциал раствора относительно земли становится более положительным. Потенциал электрода сравнения, в свою очередь, также станет более положительным, так как разность потенциалов между электродом сравнения и раствором остается постоянной. Но потенциал электрода сравнения подан непосредственно на инвертированный или отрицательный вход операционного усилителя, и если он становится более положительным, то потенциал на выходе усилителя становится более отрицательным. Поэтому мы получаем систему с обратной связью, которая является самостабилизи-

рующей, и она автоматически поддерживает потенциал электрода сравнения эквивалентным потенциалу, поданному от источника напряжения на положительный вход усилителя. Можно сказать, что в этих условиях потенциал электрода сравнения относительно земли все время эквивалентен потенциалу, поданному от источника напряжения на положительный вход следящего усилителя. Но так как КРЭ в показанном варианте подсоединен непосредственно к земле, то напряжение на электроде сравнения и КРЭ в точности равно напряжению источника напряжения.

С другой стороны, ток проходит не через электрод сравнения, а только через вспомогательный электрод и КРЭ. Поэтому цель обеспечения контроля потенциала без прохождения тока через электрод сравнения оказывается достигнутой. Это и есть один из главных доводов в пользу трехэлектродной системы. Кроме того, следящий усилитель обеспечивает протекание тока на КРЭ, достаточного для поддержания потенциала независимо от сопротивления раствора. Поэтому в растворах с очень высоким сопротивлением падение напряжения между вспомогательным электродом и КРЭ может быть очень большим (вплоть до максимального выходного напряжения усилителя). При этом в растворе имеется градиент напряжения, поэтому важно расположить электрод сравнения в электрическом поле так, чтобы разность потенциалов между электродом сравнения и КРЭ была минимальной. В общем, электрод сравнения и вспомогательный электрод нужно располагать по обе стороны от ртутной капли, причем электрод сравнения как можно ближе к капле. Таким образом, варьируя положение электрода сравнения, можно свести к минимуму трудности, связанные с омическим падением напряжения в растворе iR .

Другие варианты схем, используемых для контроля потенциала в трехэлектродной электрохимической ячейке, можно проанализировать точно так же, как и этот вариант, т. е. нужно показать, что существует два контура, из которых один является контуром, контролирующим потенциал, а другой — контуром, контролирующим ток, и что оба контура проходят через КРЭ, но не зависят друг от друга на другом электроде. С целью дополнительного и подробного рассмотрения трехэлектродного потенциостата и других деталей подобной аппаратуры для дальнейшего чтения рекомендуем статьи [42—70].

Входное напряжение, отсчет тока. Трехэлектродный полярограф должен состоять из следующих основных компонентов: источника входного напряжения, потенциостата, контрольной системы и регистратора тока. На рис. 2.15 и 2.16 показано два варианта полярографов.

Само собой разумеется, что для потенциостатического контроля необходимы три электрода. На рис. 2.16 [43] электрод сравнения находится в суммирующем контуре, а вспомогательный электрод — в контуре обратной связи, как это и требуется. Для универсальности входное напряжение E_{in} обычно набирают от трех источников напряжения. Оно состоит из начального напряжения E_i , из развертки напряжения E_s , которое может быть линейной функцией времени, и из E_r — напряжения электрода сравнения. Внешнее напряжение E_{ex} тоже можно наложить, если это необходимо, как, например, в переменноточковой или дифференциальной импульсной полярографии. Эти напряжения (E_i , E_s , E_r и E_{ex}) в суммирующем контуре аддитивны. Напряжение E_{in} определяется в суммирующей точке усилителя. Усилитель генерирует ток i_F в контуре обратной связи через рабочий и вспомогательный электроды ячейки так, что напряжение на поверхности рабочего электрода равно и противоположно по знаку E_{in} . Поэтому потенциал рабочего электрода выбирают путем настройки E_{in} и контролируют усилительной

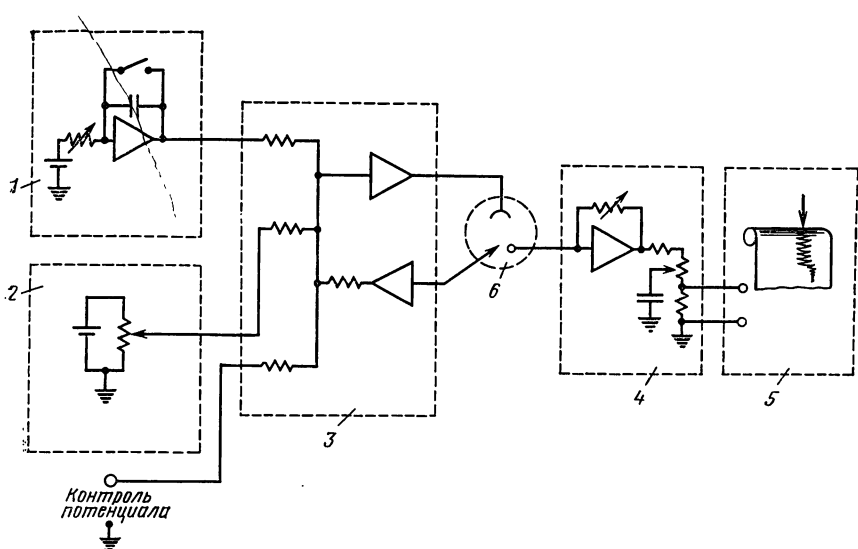


РИС. 2.15. Схема потенциостатированного полярографа:

1 — генератор развертки; 2 — источник начального напряжения; 3 — потенциостат; 4 — усилитель тока; 5 — самописец; 6 — ячейка. [J. Chem. Educ., 41, 202 (1964)].

системой независимо от сопротивления ячейки R_c при условии, что произведение $i_F R_c$ не превышает возможностей усилителя. Ток i_F на резисторе регистратора дает падение напряжения, пропорциональное i_F , которое и отсчитывается на регистраторе.

Теперь мы можем обратиться к другой проблеме, которая потенциально может встретиться в полярографии из-за падения потенциала в устройстве, измеряющем ток. Например, в схеме, показанной на рис. 2.14, единственная возможность измерить ток сводится к тому, чтобы в цепь между КРЭ и землей включить резистор и измерить падение напряжения на нем. Однако это означает, что имеется некоторое падение напряжения, а значит, и ошибка в напряжении, накладываемом на ячейку. Это нежелательно. Использование второго операционного усилителя в качестве усилителя тока решает эту проблему очень хорошо. Это показано на рис. 2.17. Весь ток, текущий к этому усилителю, должен протекать через резистор обратной связи к выходу и, следовательно, на землю вследствие выше описанных ограничений. Поэтому ток измеряется этой цепью, а КРЭ все время находится под потенциалом земли.

Регистрировать $i-E$ -кривую можно одно- или двухкоординатным самописцем или осциллографом. Конечно, возможны и цифровая регистрация и (или) компьютерное печатание данных после аналогоцифрового преобразования.

В настоящее время доступна высокая степень совершенства полярографической аппаратуры. С появлением в лабораториях миникомпьютеров и микропроцессоров эксперимент в будущем

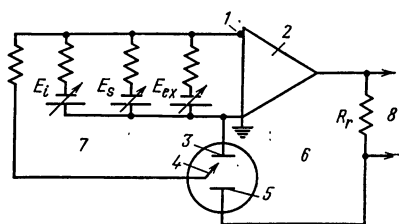


РИС. 2.16. Потенциостатическая система, содержащая устройства для измерения тока и напряжения:

1 — общая точка; 2 — усилитель; 3 — рабочий электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — вспомогательный электрод; 6 — контур обратной связи; 7 — суммирующий контур; 8 — самописец [43].

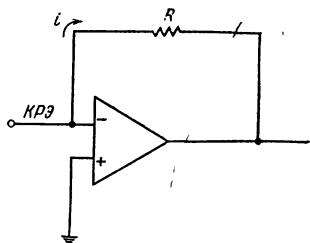


РИС. 2.17. Усилитель тока в трехэлектродной системе [41].

станет все легче проводить с компьютерным контролем (см. гл. 10), и постоянное усовершенствование полярографической аппаратуры происходит одновременно с развитием других областей инструментального анализа.

Нескомпенсированное сопротивление. Схема с положительной обратной связью. Значение влияния сопротивления в полярографии было оценено уже давно [1]. Действительно, наряду с нежелательным вкладом тока заряжения нескомпенсированное сопротивление представляет собой одну из основных неприятностей в полярографии, и за последние приблизительно 20 лет был выполнен большой объем исследований, специально нацеленных на элиминирование или сведение к минимуму влияния сопротивления. Эффекты сопротивления в любой разновидности полярографии выступают как омическое падение потенциала (iR), и даже с появлением трехэлектродного потенциостата проблемы, связанные с омическим падением потенциала, остаются в электрохимии источником многих бед.

Предыдущее обсуждение было в какой-то степени идеализировано, и хотя трехэлектродный потенциостат устранил многие источники омических потерь, встречающихся в обычных полярографических методах, он не устранил все источники омических потерь [44, 45, 50—54, 66, 70—74]. С хорошим приближением можно считать, что единственным нескомпенсированным сопротивлением является омическое падение напряжения между кончиком электрода сравнения и суммирующей точкой усилителя, измеряющего ток, т. е. что нескомпенсированное сопротивление в основном состоит из сопротивления самого КРЭ и сопротивления раствора между КРЭ и электродом сравнения.

Хейс и Рейли [53] предложили дополнительную электронную схему для устранения остатка нескомпенсированного сопротивления в фазоселективной переменноточковой полярографии. Буман и Холброк [51] разработали метод общего назначения, в котором в трехэлектродном потенциостате предусмот-

рен дополнительный контур положительной обратной связи. Сообщалось о нескольких успешных применениях этой схемы, и теперь данная модификация включается в серийную аппаратуру. Схема положительной обратной связи генерирует сигнал от измеряемого тока и возвращает его токоизмерительному усилителю. Это порождает причину перекомпенсации трехэлектродного потенциостата.

Слишком большая положительная обратная связь приводит к неустойчивости (обнаруживаемой в виде колебаний суммирующего усилителя на экране осциллографа), но использование такого уровня обратной связи, которым почти достигается неустойчивость, компенсирует омическое падение потенциала на некомпенсированном сопротивлении. В большинстве работ, в которых использовалась положительная обратная связь, неустойчивость потенциостата наступала несколько раньше, чем при 100%-ной компенсации iR . Однако Браун с сотр. [60] показали, что 100%-ной компенсации iR можно добиться в широком интервале условий эксплуатации путем использования высококачественных операционных усилителей и соответствующих стабилизаторов, так что удастся получить идеальные результаты при очень высоком сопротивлении раствора. Поэтому в принципе современная полярографическая аппаратура может обеспечить точное измерение фарадеевской компоненты тока, не искаженной влиянием iR в широком интервале экспериментальных условий. Однако в настоящее время, несмотря на эту возможность для аналитической работы, схема с положительной обратной связью нормально должна использоваться только в неводных растворителях с высоким сопротивлением, так как в большинстве экспериментальных условий вклад некомпенсированного сопротивления в трехэлектродной системе оказывает незначительное влияние на определение. Это заключение основано на том, что в большинстве систем с положительной обратной связью настройка схемы на почти 100%-ную компенсацию, но без осцилляций, все еще остается нетривиальной задачей. Поэтому такую схему химику-аналитику следует использовать, только если это действительно требуется. Одно время такие схемы даже критиковали [75]. Однако было показано, что сопротивление электролита можно полностью устранить без осцилляций [72] и что динамическая компенсация сопротивления ячейки возможна с помощью самонастраивающейся схемы с положительной обратной связью [73, 74, 76], а это значит, что в будущем практические возражения отпадут. При таких обстоятельствах химики-аналитики окажутся в идеальных условиях, получив возможность работать в отсутствие омического падения напряжения.

Альтернативным решением проблемы компенсации омического падения напряжения является использование цифрового, а не аналогового потенциостата [77] и техники прерывания тока [78], которые очень близки. В отличие от предыдущих ме-

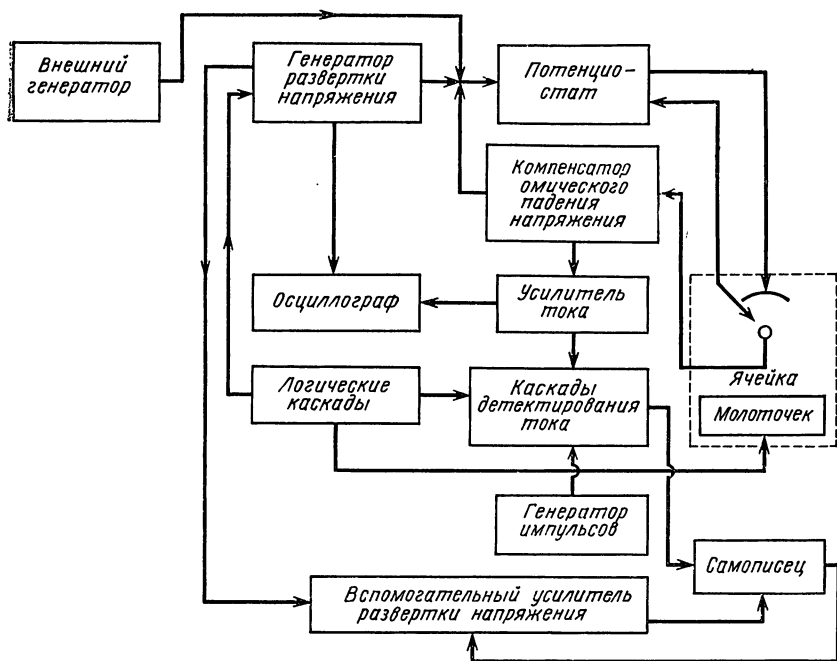


РИС. 2.18. Блок-схема современного полярографа «Такуссель электроник».

тодов, потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения измеряется здесь в отсутствие тока через ячейку (т. е. при $iR=0$). Если измеряемая величина отличается от ожидаемой, то вводится заряд точной величины, чтобы уравнять их. При использовании такого устройства суммарный заряд в единицу времени равен среднему току через ячейку.

Механический контроль периода капания в полярографии. В большинстве современных полярографических методов используют механический контроль периода капания, а не свободное капание, обычно описываемое в связи с полярографической аппаратурой. Изучение проспектов показывает, что предложено большое число вариантов механических ударных устройств или молоточков, которые периодически ударяют по КРЭ, качают или смещают его и тем самым удаляют ртутную каплю в заданный момент времени. Во многих современных полярографических методах регулирование периода капания является составной частью эксперимента, а в других методах, хотя оно и не требуется, но обеспечивает значительное улучшение, так что регулирование периода капания используется во все большем числе аналитических полярографических работ. Использование контролирования периода капания КРЭ теперь стало стандартной процедурой, поэтому в данной книге для каждого вида полярографии рассматриваются теоретические аспекты этого приема.

Общее описание современного полярографа. Из предыдущего материала должно быть ясно, что общее описание современного полярографа фактически едва ли возможно, так как для каждой проблемы имеется широкий спектр решений. Тем не ме-

нее на рис. 2.18 и 2.19 [79, 80] показаны структурные схемы двух приборов, чтобы дать представление о том, из каких компонентов может состоять полный полярографический аппарат, включая компьютерный контроль, как на рис. 2.19. В настоящее время очевидна тенденция к созданию многофункциональных приборов [81, 82]. Показанный схематически на рис. 2.18: аналоговый прибор представляет собой многофункциональный полярограф, имеющийся в продаже, который используют во многих аналитических лабораториях. Однако в полярографической аппаратуре все более частым становится получение данных с помощью компьютера или цифровой отсчет.

Электрод сравнения и вспомогательный электрод. Использование потенциостата расширило применение в полярографии: разнообразных электродов сравнения. В сочетании с двухэлектродной системой выбор был ограничен такими электродами, которые имеют небольшое сопротивление и потенциалы которых не зависят от прохождения тока. Теперь же можно использовать любой электрод с приемлемым импедансом, потенциал которого воспроизводим в потенциометрических условиях (ток равен нулю). Для неводных растворов также доступно большое число электродов сравнения, так что конструирование и выбор электрода сравнения не составляют почти никаких проблем [83]. Более того, многие электроды можно купить [84]. Конечно, обычные соображения совместимости химии электрода сравнения и исследуемого раствора остаются. Так, из-за нерастворимости KClO_4 избегают непосредственного контакта насыщенного каломельного электрода (нас. КЭ) с исследуемым раствором при регистрации полярограммы кадмия в хлорной кислоте. В этом случае нужно отделить исследуемый раствор «инертным» солевым мостиком или использовать, скажем, электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{NaCl})$. Кроме того, все еще часто используют водный нас. КЭ при регистрации полярограмм в неводных растворителях, а это потенциально опасно. KCl часто нерастворим в неводных растворителях, и могут возникнуть нежелательные явления (а именно, изменяющиеся во времени потенциалы жидкостного соединения) на границе раздела водный — неводный растворы. Кроме того, может быть нежелательным попадание воды в неводный растворитель. Трехэлектродный потенциостат открыл возможность использования в полярографическом анализе большинства растворителей, но это не значит, что традиционно используемый водный нас. КЭ сохраняется как неизменная часть полярографического эксперимента.

Вспомогательный электрод, через который протекает ток и на котором происходит электродный процесс, противоположный тому процессу, который используют в полярографическом анализе, не должен иметь постоянный или воспроизводимый потенциал, и обычно он может быть изготовлен из любого металла или другого подходящего материала. Используют слой ртути, платиновую проволоку, графит и множество других вспомога-

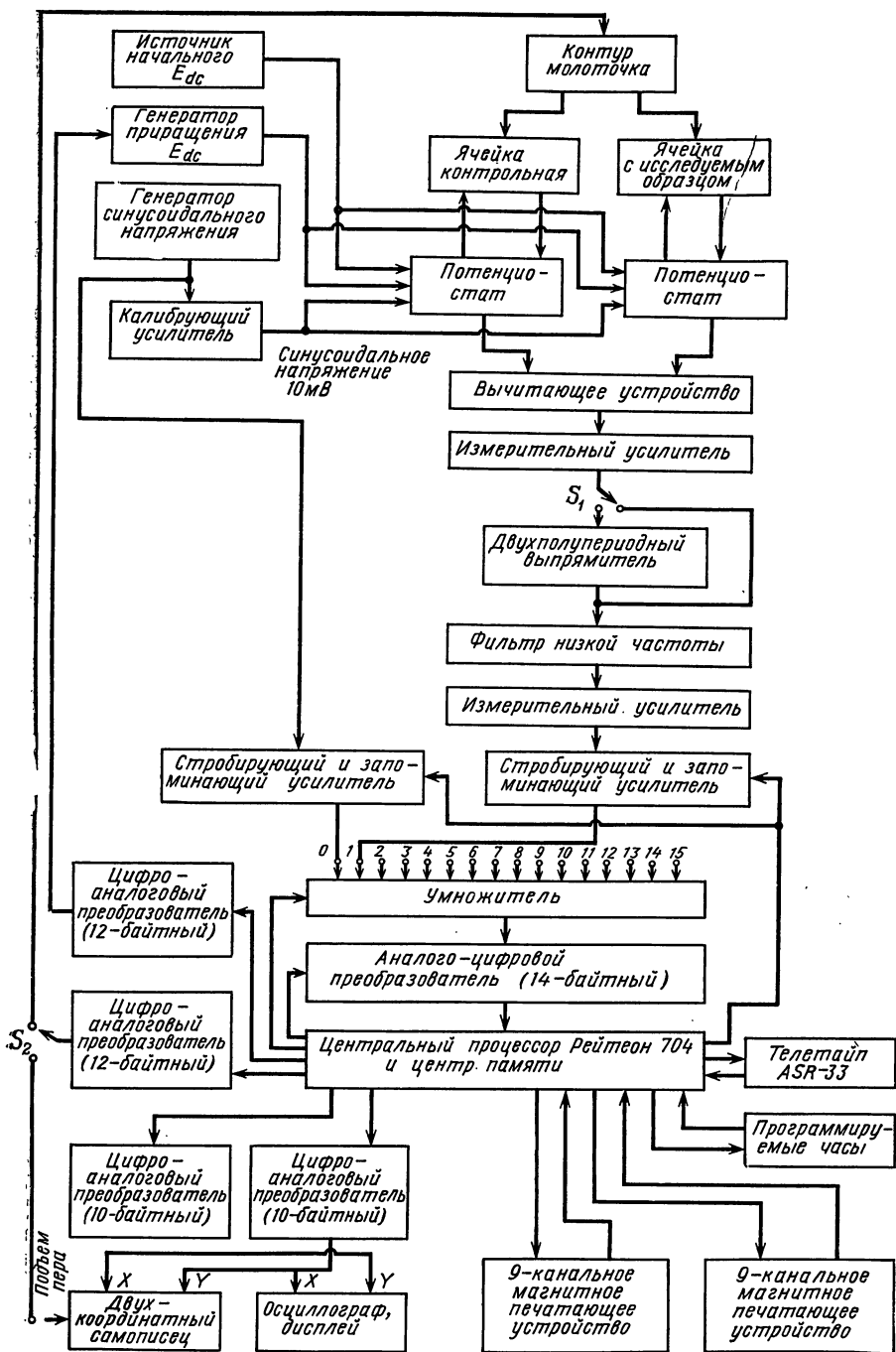


РИС. 2.19. Структурная схема полярографа с компьютером, в котором предусмотрены функции разностей (с двумя ячейками) постоянноточковой полярографии и переменноточковой полярографии основной частоты и второй гармоники [80].

тельных электродов. В полярографической практике количество продуктов, возникающих на вспомогательном электроде (например, продукты окисления или восстановления растворителя) слишком мало, чтобы с этим были связаны какие-нибудь трудности. Вспомогательный электрод обычно помещают непосредственно в исследуемый раствор и не отделяют его солевым мостиком. Кроме того, продолжительность эксперимента обычно не настолько велика, чтобы продукты, возникающие на вспомогательном электроде, успели продиффундировать к рабочему электроду и осложнили процесс на нем. Однако в эксперименте с препаративным электролизом при контролируемом потенциале, конечно же, следует считаться с возможным взаимодействием или загрязнением продуктами электролиза на вспомогательном электроде. В таком эксперименте, в котором может возникнуть помеха, вспомогательный электрод обычно отделяют от исследуемого раствора [42].

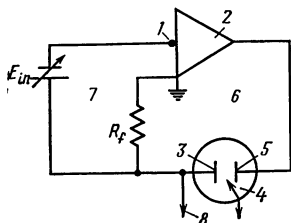
В качестве последнего предостережения в связи с выбором и применением электродов сравнения (как рабочего, так и вспомогательного) приведем такой пример из литературы. Несколько лет тому назад [85] для применения в полярографии в качестве электрода сравнения был предложен молибден. Позднее появилось описание методики определения серебра с использованием молибденового электрода сравнения [86]. Однако позднее было показано [87], что ионы серебра цементируются молибденом электрода сравнения и описанные полярографические волны были обусловлены присутствующим в растворе молибденом. Поэтому, сами того не зная, авторы в действительности определяли молибден, а не серебро. Очевидно, молибден во многих условиях является идеальным вспомогательным электродом сравнения, но авторы не учли мешающее влияние серебра.

Использование трехэлектродного потенциостата, очевидно, ослабляет также ограничения, накладываемые на положение рабочего электрода и вспомогательного электрода по сравнению с принятым в двухэлектродном варианте, и, в общем, это уже не является критическим в полярографической аналитической работе. Однако все еще нежелательно располагать электроды слишком далеко друг от друга, особенно в неводных растворителях. Обычно вспомогательный электрод и электрод сравнения располагают приблизительно на одинаковом расстоянии от КРЭ, причем все три электрода находятся в одной плоскости.

Гальваностатический контроль. В большинстве разновидностей полярографии требуется контролировать потенциал. Однако в некоторых электрохимических экспериментах, таких как хронопотенциометрия, нужно контролировать ток или создавать гальваностатические условия. Назначение и функционирование трехэлектродного гальваностата в ходе контролирования тока полностью аналогичны назначению и функционированию трехэлектродного потенциостата в ходе контролирования потенциала. В самом деле, некоторые фирмы, выпускающие многоцелевые электрохимические приборы, включают в свои приборы и потенциостатический, и гальваностатический контроль, так как основные электронные компоненты обоих устройств одинаковы.

На рис. 2.20 показана схема трехэлектродного гальваностата, которую нужно сравнить со схемой потенциостата на рис. 2.16. Аналогия и сходство очевидны. В этом случае E_{in} генерируется регулируемым источником напря-

РИС. 2.20. Гальваностатическая система [43]:



1 — общая точка; 2 — усилитель; 3 — рабочий электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — вспомогательный электрод; 6 — контур обратной связи; 7 — суммирующий контур; 8 — к самописцу.

жения и все электроды находятся в контуре обратной связи. E_{in} в общем контуре побуждает систему усилителя генерировать ток i_F в контуре обратной связи, причем i_F протекает и по этому контуру. Далее, если E_{in} и R_F постоянны, то постоянен и i_F и через ячейку протекает постоянный ток. Полярность и значение контролируемого тока можно варьировать путем изменения E_{in} и R_F . Наконец, ток не будет зависеть от сопротивления ячейки R_c при условии, что произведение $i_F(R_c + R_F)$ не больше мощности усилителя. Напряжение на поверхности рабочего электрода измеряется (в хронопотенциометрии как функция времени) путем расположения электрода сравнения вблизи его поверхности.

2.3.3. Общие рекомендации по аппаратуре

Автор настоятельно рекомендует пользоваться трехэлектродной системой в текущем полярографическом анализе. Без потенциостатического и гальваностатического контроля соответствие эксперимента теории получить нелегко. Кроме того, установлено, что многие приборные и другие дефекты наряду с теми, которые обусловлены хорошо известным омическим падением напряжения, также сводятся к минимуму или даже полностью устраняются трехэлектродной системой. Исследование постоянноточковых максимумов, выполненное Хаукриджем и Бауэром [88, 89], является прекрасным примером такого рода возможностей, как это видно на рис. 2.21. С двухэлектродной системой максимум на волне восстановления меди в некоторых средах наблюдается в очень широком интервале потенциалов. Если попытаться определить другой элемент, восстанавливающийся при более отрицательных потенциалах, чем медь, в присутствии высоких концентраций меди двухэлектродным полярографом, то возникнет ряд трудностей, так что определение вообще может стать невозможным. Однако при определении на трехэлектродном потенциостатическом приборе максимум меди ограничен небольшим интервалом потенциалов, и определение более катодно восстанавливающихся ионов теперь не составляет труда. Опыт автора показывает, что значительное число помех в полярографии, особенно в современных полярографических методах, являются не чем иным, как приборными дефектами, обусловленными влиянием омического падения напряжения в двухэлектродной полярографии. В последующих главах будет подразумеваться использование трехэлектродной системы.

Для регистрации $i-E$, $i-t$ или $E-t$ -кривых чаще всего используют двухкоординатный самописец. Во многих совре-

менных полярографических методах часто нужен скоростной самописец. Кроме того, самописец используют либо с небольшим демпфированием, либо совсем без демпфирования, если только не требуется вариант, который был обычным в постоянно-токовой полярографии в прошлом. Теперь используют самописцы с временем полного отклонения 0,5—1 с или меньше. Это позволяет измерять непосредственно максимальные токи в постоянно-токовой полярографии, а не средние величины токов, как с помощью медленно срабатывающих или сильно задемпфированных самописцев, которыми комплектовались постоянно-токовые полярографы прежде. В современных видах полярографии наблюдается тенденция, обусловленная теоретическими и практическими соображениями, измерять токи в конце жизни капли, как это будет видно из последующих глав. Для некоторых разновидностей полярографии требуется высокоскоростное получение данных, поэтому следует рассмотреть возможность использования осциллографического дисплея или цифрового отсчета. Однако в полярографе с потенциостатическим и гальваностатическим контролем чаще всего используют высокоскоростной двухкоординатный самописец и катодно-лучевой осциллограф с длительным послесвечением. С помощью этих двух регистрирующих устройств можно получать различные $i-E$, $i-t$ и $E-t$ -кривые в удобной форме.

Реальные ячейки, содержащие растворы, которые исследуются современными полярографическими методами, по-существу такие же, как в постоянно-токовой полярографии, и об этой области полярографического анализа мало что можно сказать в дополнение к тому, что уже содержится в литературе по постоянно-токовой полярографии, процитированной в гл. 1. В ссылках [90, 91] имеется дополнительная информация. Объемы растворов составляют от 1 до 50 мл, а устройство ячеек чрезвычайно разнообразно, применительно к потребностям конкретных определений и применений. Многие приборы укомплектовываются стандартными полярографическими ячейками и вспомогательными устройствами для удобства и простоты полярографи-

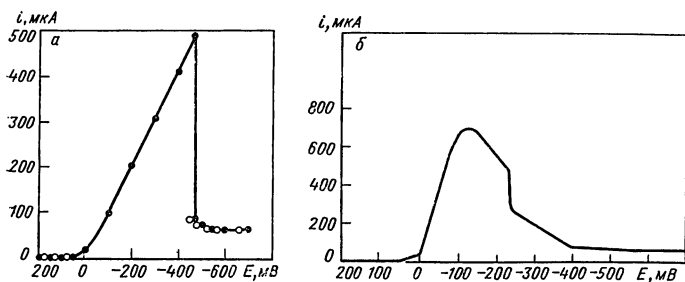


РИС. 2.21. Постоянноточковые полярограммы $8 \cdot 10^{-3}$ М меди в 1 М Na_2SO_4 , записанные двухэлектродной (а) и трехэлектродной (б) системами (электрод сравнения нас. КЭ) [88].

ческого определения. Доступны также специальные ячейки для автоматических анализаторов, для работы с малыми объемами, анодной вольтамперометрии с накоплением, для работы с неводными растворителями и других специальных применений. Если известны экспериментальные условия, то улучшить конструкцию ячейки не составляет труда.

Наконец, некоторые вопросы, которые здесь могут возникнуть, например, нужно ли, и как удалять кислород из раствора перед проведением полярографического анализа, здесь рассматриваться не будут. В книгах, посвященных постоянноточковой полярографии, кислород рекомендуется удалять, и это хорошо аргументировано. Однако в случае более современных полярографических методов это нужно пересмотреть после изложения теории. Другие области полярографической методологии также лучше рассмотреть одновременно с теорией разных методов.

2.4. ФАРАДЕЕВСКИЕ И НЕФАРАДЕЕВСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2.4.1. Фарадеевский ток

На электродах протекают процессы двух принципиально различных типов. Процессы первого типа — пересечение электронами границы раздела электрод — раствор. В этих процессах происходит окисление или восстановление, и так как они подчиняются закону Фарадея, их называют фарадеевскими процессами. Фарадеевский ток (как это уже было показано) определяется механизмом электродного процесса или процессом массопереноса, используемым видом полярографии и зависит от того, чем ограничена скорость электролиза: диффузией, переносом электрона, кинетикой химических реакций, адсорбцией и т. д. За редким исключением, в аналитических приложениях полярографии мы будем иметь дело с применением фарадеевских процессов. Предыдущее обсуждение касалось процессов только этого класса, и обычно подразумевалось, что весь ток, протекающий через электрохимическую ячейку, получается от редокс-пары. Однако в действительности это не так, и одна из главных проблем в полярографии связана с процессами второго типа — нефарадеевский ток.

Во всей области потенциалов, включая ту, в которой реакции переноса заряда не протекают, так как они невозможны термодинамически или кинетически, строение границы раздела электрод — раствор может изменяться при изменении потенциала или концентрации раствора и могут происходить процессы без электролиза, такие, как адсорбция или десорбция. Так как в них электроны не переносятся, то эти процессы называют нефарадеевскими, однако они могут давать свой вклад в ток, протекающий через электрохимическую ячейку, как и фарадеевские процессы. При наличии фарадеевских процессов нефарадеевские процессы тоже протекают, хотя иногда и измененные,

но обычно полагают, что они независимы. Таким образом, общий ток i_T , протекающий через ячейку, можно рассматривать как сумму фарадеевского i_F и нефарадеевского тока i_{NF} :

$$i_T = i_F + i_{NF} \quad (2.54)$$

Аналитическое применение большинства полярографических методов фактически требует построения графика зависимости i_F от концентрации, а не i_T от концентрации. Следовательно, доля нефарадеевского тока должна быть вычтена из общего тока или, лучше, элиминирована прибором.

За последние 20 лет большое внимание уделялось сведению к минимуму или устранению доли так называемого тока заряжения из показания прибора, как наиболее существенной нефарадеевской компоненты. В самом деле, большинство новых полярографических методов было создано, чтобы добиться этого. Возможность конкретного метода отделить ток заряжения фактически определяет нижний предел обнаружения или чувствительность метода. Это следует из того, что при электрохимическом восстановлении или окислении небольших концентраций электрохимически активного вещества ток заряжения может оказаться больше, чем фарадеевский ток, и полностью замаскировать необходимый параметр i_F . Кроме того, при использовании теоретических соотношений подразумевается возможность точно вычесть или элиминировать i_{NF} , и систематическое применение современной полярографии исходит из того, что это можно сделать. Поэтому роль нефарадеевской части суммарного электродного процесса не может быть преувеличена.

2.4.2. Заряд и емкость электрода, ток заряжения

В отсутствие электрохимически активных веществ заряд не может пересечь границы раздела путем переноса электрона, и поведение границы раздела электрод — раствор должно быть аналогичным поведению конденсатора.

Конденсатор — элемент электрической цепи, поведение которого описывается уравнением

$$q/V = C \quad (2.55)$$

где q — заряд конденсатора, К; E — напряжение на конденсаторе, В; C — емкость, Ф.

Если на конденсатор подавать напряжение, то он будет заряжаться до тех пор, пока q не достигнет значения, определяемого уравнением (2.55). В ходе этого процесса заряжения протекает ток (ток заряжения).

Заряд конденсатора определяется избытком электронов на одной обкладке и недостатком электронов на другой. Границу раздела электрод — раствор можно описать точно так же. При данном потенциале на электроде имеется заряд q_E , а в растворе q_S . Заряд в растворе характеризуется определенной ориен-

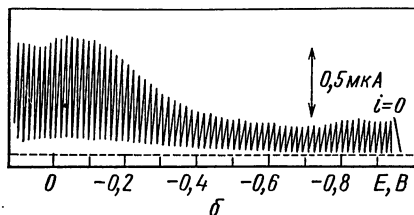
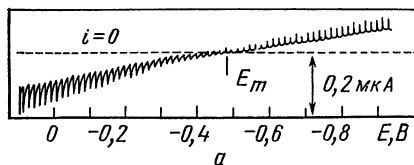


РИС. 2.22. Постоянноточковая (а) и переменноточковая (б) полярограммы 1 М раствора NaF (электрод сравнения нас.КЭ).

трическим слоем [92]. Однако для целей, поставленных автором в книге, непосредственно требуются лишь результаты рассмотрения границы раздела, как конденсатора.

На рис. 2.22 показаны постоянноточковая и переменноточковая полярограммы фонового электролита (тока заряжения). Эти два полярографических метода используют для того, чтобы показать способ вычисления приблизительного значения тока заряжения.

Для электрода с площадью поверхности A , растущей во времени t , заряд q , необходимый для придания двойному слою потенциала E , определяется уравнением

$$q = C'_{f(E)} A (E_m - E) \quad (2.56)$$

где $C'_{f(E)}$ — емкость двойного слоя на единице площади поверхности; E_m — потенциал, при котором $q=0$.

За время жизни любой отдельной ртутной капли изменение потенциала в постоянноточковой полярографии даже при использовании современной аппаратуры настолько мало, что потенциал можно считать постоянным. Так как $i = dq/dt$, то величина тока заряжения в момент t определяется уравнением

$$i_C = C'_{f(E)} (dA/dt) (E_m - E) \quad (2.57)$$

Из этого уравнения можно видеть, что i_C положителен, когда E более отрицателен, чем E_m , равен нулю, когда $E = E_m$, и отрицателен, когда E менее отрицателен, чем E_m , как это видно и на рис. 2.22, а. Однако $C'_{f(E)}$ зависит от потенциала, так что график зависимости i_C от E не является линейным. Детальный разбор этих уравнений содержится в литературе [93, 94].

тацией катионов и анионов [1, 14]. Отрицательно заряжен электрод или положительно, это зависит от потенциала, но $q_E = -q_S$.

Емкость границы раздела электрод — раствор является функцией потенциала. Заряд на электроде — это избыток или недостаток электронов, и он локализован в тонком слое поверхности электрода. Заряд в растворе состоит из избытка катионов или анионов вблизи электрода. Весь набор заряженных частиц и ориентированных ионов, имеющих на границе раздела металл — раствор, называют двойным элект-

В переменнотокном эксперименте E является функцией времени (см. гл. 7):

$$E = E_{dC} - \Delta E \sin \omega t$$

где E_{dC} — постояннотокный потенциал; ΔE и ω — амплитуда и частота переменного потенциала.

Общий ток заряжения можно представить как сумму постояннотокной и переменнотокной компонент и с учетом соотношения $dE/dt = -\Delta E \cos \omega t$ можно показать, что

$$i_C \sim AC_{dl} \Delta E \omega \cos \omega t \quad (2.58)$$

где i_C — переменный ток заряжения; C_{dl} — дифференциальная емкость двойного слоя на единице площади поверхности, равная $dq'/d(E_m - E)$; q' — плотность заряда или заряд на единице площади поверхности.

Уравнения типа (2.57) и (2.58) можно написать для всех полярографических методов, и, хотя приближенно, они дают возможность понять, как в конкретном полярографическом варианте достигается необходимое отделение тока заряжения.

Из рис. 2.22, *a* следует, что зависимость постоянного тока заряжения от потенциала имеет два разных наклона в зависимости от потенциала относительно E_m . При менее отрицательных потенциалах, чем E_m , часть двойного электрического слоя со стороны раствора образуется анионами, а при более отрицательных потенциалах, чем E_m , — катионами. Значение $C'_{f(E)}$ для анионов больше, чем для катионов, так что изменение наклона вблизи E_m качественно объяснимо. Однако рис. 2.22 и предшествующее обсуждение подразумевают, что адсорбция отсутствует, так как при адсорбции или десорбции поверхностно-активных веществ $C'_{f(E)}$ изменяется значительно сильнее и не единообразно.

Адсорбция электрохимически активных веществ может повлиять не только на фарадеевский электродный процесс, но и на нефарадеевский процесс, причем более сложно и часто не очень понятным образом. При потенциалах адсорбции и десорбции происходят изменения дифференциальной емкости и возникают острые пики [94]. В интервале потенциалов, в котором вещество адсорбируется на поверхности электрода, емкость двойного слоя понижается. В полярографии адсорбция может привести еще к изменению периода капания КРЭ. В переменнотокной полярографии (см. гл. 7) при потенциалах адсорбции или десорбции могут возникнуть так называемые тенсаметрические волны, имеющие вид пиков.

При обсуждении способов отделения нефарадеевского тока заряжения в разных методах нужно иметь в виду, что при использовании таких уравнений, как (2.57) и (2.58), предполагается отсутствие адсорбции (и омического падения напряжения). Часто это бывает не так, поэтому невозможность точно скомпенсировать ток заряжения с помощью приемов, реализованных в современных полярографических методах, можно приписать явлениям адсорбции.

2.4.3. Миграционный ток

Фарадеевский ток определяется массопереносом, как это уже было показано при обсуждении электродных процессов. В ходе электролиза снижением концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода могут препятствовать диффузия (в сочетании с кинетикой электродных процессов), конвекция (перемешивание раствора или вращение электрода) и миграция. Эти три основных механизма массопереноса влияют как на потенциал электролиза, так и на ток. Диффузионную и конвекционную компоненты обычно включают в математическое описание фарадеевского электродного процесса, и это такие явления, из которых следуют фундаментальные понятия полярографического анализа. Поэтому в большинстве описаний электродных процессов предполагается, что миграционный ток равен нулю или ничтожно мал, и при выполнении полярографического эксперимента важно знать, что это предположение выполняется. Чтобы это условие выполнялось, в полярографии обычно в раствор сознательно вводят инертный фоновый электролит.

До изобретения трехэлектродного потенциостата фоновый электролит добавляли также, чтобы увеличить электропроводность раствора и свести к минимуму эффекты от омического падения напряжения. Это обстоятельство теперь в некоторых случаях не является существенным, но устранять миграционный ток все еще нужно, так что присутствие фонового электролита остается составной частью большинства полярографических экспериментов. В любом электролитическом эксперименте, как в полярографии, на рабочем электроде электрохимически активное вещество восстанавливается или окисляется, одновременно на электроде сравнения (или вспомогательном) также протекает соответствующая редокс-реакция. Наблюдаемый в итоге ток является результатом того, что ток проводится через раствор благодаря миграции ионов. Катионы движутся по направлению к катоду, а анионы — к аноду и тем обеспечивают протекание тока и если восстанавливающиеся или окисляющиеся частицы также заряжены, то перенос или движение этих ионов происходит не только путем диффузии или конвекции. Иначе говоря, процесс массопереноса электрохимически активных частиц будет дополнен миграцией, причем миграционный ток может быть положительным, равным нулю или отрицательным в зависимости от заряда электрохимически активных частиц.

Миграционный ток зависит от числа переноса T восстанавливающейся или окисляющейся частицы: чем больше число переноса, тем большую долю тока переносит ион. В частности:

$$T_j = c_j \lambda_j / \left(\sum_i c_i \lambda_i \right) \quad (2.59)$$

где c_i и λ_i — концентрация и эквивалентная электропроводность электрохимически активной частицы j .

Индекс i относится к любой заряженной частице, имеющейся в растворе. Введение фонового электролита, ионы которого не увеличивают тока, так как они не могут ни окисляться, ни восстанавливаться, уменьшает число переноса электрохимически активной частицы. Если концентрация фонового электролита высока, например в 100 раз выше, чем концентрация электрохимически активного вещества, то число переноса вещества, окисляющегося или восстанавливающегося, становится равным нулю. Поэтому большинство полярографических определений в интервале 10^{-3} — 10^{-5} M выполняется в присутствии 0,1 M или более высокой концентрации фонового электролита. Однако многие современные методы имеют предел обнаружения ниже 10^{-7} M , и для анализа следов можно использовать концентрацию фонового электролита до 10^{-3} M , но при условии, что омическое падение напряжения мало.

В постоянноточковой полярографии концентрация фонового электролита, необходимая для выполнения этого условия, экспериментально устанавливается как такая концентрация, при которой измеряемый предельный ток от концентрации фонового электролита не зависит. Ниже приведены некоторые

данные для восстановления $9,5 \cdot 10^{-4}$ М Pb^{II} в растворе KNO₃ [95]:

[KNO ₃], М	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,005	0,01	1,0
Предельный ток, мкА	17,6	16,2	15,0	13,4	12,0	9,8	8,45	8,45

Аналогичные результаты получаются в переменноточковом, импульсном и других полярографических методах. В работе [1] можно найти подробности общей теории миграционного тока в постоянноточковой полярографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meites L. Polarographic techniques, 2nd ed., Interscience, New York, 1965.
2. Lingane J. J., J. Amer. Chem. Soc., 68, 2448 (1946); L. Meites, Anal. Chem., 20, 895 (1948).
3. Parry E. P., Anderson D. P. Anal. Chem., 45, 458 (1973).
4. Butler J. A. V., Frans. Faraday Soc., 19, 729 (1924); 28, 379 (1932).
5. Conway B. E. Theory and principles of electrode processes, Ronald Press, New York, 1965.
6. К. Феттер. Электрохимическая кинетика, изд. «Химия», М., 1967.
7. И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. Электрохимия, «Мир», М., 1976.
8. J. O' M. Bockris, Reddy A. K. N. Modern electrochemistry, Plenum Press, New York, 1970.
9. Bauer H., Electrodis, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
10. Delahay P., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1430 (1953); Advan polarogr., 1, 26 (1960).
11. Matsuda H., Ayabe Y. Z. Elektrochem., 63, 1164 (1959).
12. Zuman P. Chem. Eng. News., 46, 94 (1968).
13. Zuman P. Topics in organic polarography, Plenum Press, New York, 1970.
14. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, «Мир», М., 1965.
15. Zuman P., Tang S. Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 1524 (1963).
16. Schaap W. B., Davis J. A., Nebergall W. H. J. Amer. Chem. Soc., 76, 5226 (1954).
17. Testa A. C., Reinmuth W. H. Anal. Chem., 33, 132 (1961).
18. См. 14, стр. 319.
19. Vesely K., Brdicka R. Collect. Czech. Chem. Commun., 12, 313 (1947).
20. Biegler R., Trümpler C. Helv. Chim. Acta, 30, 706, 791, 1109, 1286, 1534, 2000 (1947).
21. См. 14, стр. 230.
22. Wimmer T. R. Snow M. R., Bond A. M. Inorg. Chem., 13, 1617 (1974).
23. Booman G. L., Rein J. E. Treatise on analytical chemistry, Interscience, New York, 1962, vol. 9, part II, pp. 115—128.
24. O'Shea T. A., Parker G. A. Anal. Chem., 44, 184 (1972).
25. Blazek A., Koryta J. Collect. Czech. Chem. Commun., 18, 326 (1953).
26. Koryta J. Chem. Zvesti, 8, 723 (1954).
27. Sour H., Wienhold K. J. Electroanal. Chem., 35, 219 (1972).
28. См. 14, стр. 357.
29. Adams R. N. Current Accounts Chem. Res., 2, 175 (1969).
30. Adams R. N. Electrochemistry at solid electrodes, Dekker, New York, 1969.
31. Canterford D. R., Buchanan A. S., Bond A. M. Anal. Chem., 45, 1327 (1973).
32. Kolthoff I. M., Miller C. S. J. Amer. Chem. Soc., 63, 1405 (1941).
33. Kalvoda R., Anstine W., Heyrovský M. Anal. Chim. Acta, 50, 93 (1970).
34. Reilley C. N., Stumm W. Progress in polarography, Interscience, New York, 1962, vol. 1, chap. 5.
35. Kolthoff I. M., Okinaka Y. A. J. Amer. Chem. Soc., 82, 3528 (1960).
36. Kuta J. Modern aspects of polarography, Plenum Press, New York, 1966, p. 62—79.
37. Tsuji K. Modern aspects of polarography, Plenum Press, New York, 1966, p. 233—242.
38. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий и В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. «Наука», М., 1968.

39. Ewing G. W. *Chemtech.*, June 1973, p. 326—330.
40. Hickling A. *Trans. Faraday Soc.*, 38, 27 (1942).
41. Some aspects of modern polarography, цитируется с разрешения Melabs, Palo Alto, Calif.
42. Harrar J. E. in *Electroanalytical chemistry* (A. J. Bard, ed.) Dekker, New York, 1975, vol. 8, chap. I.
43. Joyce R. J. *An introduction to electroanalytical chemistry*, Beckman Instruments, Inc., Fullerton, Calif., 1966.
44. Smith D. E. C. R. C. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2, 247 (1971).
45. Smith D. E. in *Electroanalytical chemistry* (A. J. Bard, ed.). Dekker, New York, 1966, vol. 1, chap. 1.
46. Smith D. E. in *Computers in chemistry and instrumentation*, (H. B. Mark, Jr. J. S. Mattson, H. C. MacDonald, eds.), Dekker, New York, 1972, vol. 2, chap. 12.
47. Reinmuth W. H. *Anal. Chem.*, 36, 211R (1964).
48. Underkofler W. L., Shain I. *Anal. Chem.*, 37, 218 (1965).
49. Walker D. E., Adams R. N., Alden J. R. *Anal. Chem.*, 33, 308 (1961).
50. Brown E. R., McCord T. G., Smith D. E., Deford D. D. *Anal. Chem.*, 38, 1119 (1966).
51. Booman G. L., Holbrook W. B. *Anal. Chem.*, 35, 1793 (1963).
52. Booman G. L., Holbrook W. B. *Anal. Chem.*, 37, 795 (1965).
53. Hayes J. W., Reilley C. N. *Anal. Chem.*, 37, 1322 (1965).
54. Pouli D., Huff J. R., Pearson J. C. *Anal. Chem.*, 38, 382 (1966).
55. Lauer G., Osteryoung R. A. *Anal. Chem.*, 38, 1106 (1966).
56. Hayes J. W., Bauer H. H. J. *Electroanal. Chem.*, 3, 336 (1962).
57. Peover M. E., Powell J. S. J. *Polarogr. Soc.*, 12, 64 (1966).
58. Gerischer H., Staubach K. E. *Elektrochem. Z.*, 61, 789 (1957).
59. Valenta P., Vogel J. *Chem. Listy*, 54, 1279 (1960).
60. Brown E. R., Smith D. E., Booman G. L. *Anal. Chem.*, 40, 1411 (1968).
61. Brown E. R., Hung H. L., McCord T. G., Smith D. E., Booman G. L. *Anal. Chem.*, 40, 1424 (1968).
62. Bezman R., McKinney P. S. *Anal. Chem.*, 41, 1560 (1969).
63. Tacussel J. R. *Electrochim. Acta*, 11, 449 (1966).
64. Thomas W. E., Jr., Schaap W. B. *Anal. Chem.*, 41, 136 (1969).
65. Jones H. C., Belew W. L., Stelzner R. M., Mueller T. R., Fisher D. J. *Anal. Chem.*, 41, 772 (1969).
66. Schaap W. B., McKinney P. S. *Anal. Chem.*, 36, 29 (1964).
67. Smith D. E. *Anal. Chem.*, 35, 1811 (1963).
68. Booman G. L. *Anal. Chem.*, 29, 213 (1957).
69. Kelley M. T., Fisher D. J., Jones H. C. *Anal. Chem.*, 31, 1475 (1959); 32, 1262 (1960).
70. Namee L. J. *Electroanal. Chem.*, 9, 166 (1964).
71. Bond A. M. *Anal. Chem.*, 44, 315 (1972).
72. Lamy C., Herrmann C. C. J. *Electroanal. Chem.*, 59, 113 (1975).
73. Yarnitzky C., Friedman Y. *Anal. Chem.*, 47, 876 (1975).
74. Yarnitzky C., Klein N. *Anal. Chem.*, 47, 880 (1975).
75. Bewick A., *Electrochim. Acta*, 13, 825 (1968).
76. J. Dévay, B. Lehghel, L. Mezarus. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 66, 269 (1970).
77. W. W. Goldsworthy, R. G. Clem. *Anal. Chem.*, 44, 1360 (1972).
78. R. Bezman, *Anal. Chem.*, 44, 1781 (1972).
79. J. R. Tacussel. The Voctan: an apparatus for electrochemical techniques involving voltage (current) time relationships, S.O.L.E.A., Villeurbanne, France.
80. D. E. Glover, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, 45, 1869 (1973).
81. J. B. Flato, *Amer. Lab.*, February 1969, p. 10.
82. G. G. Willems, R. Neeb. *Z. anal. Chem.*, 269, 1, (1974).
83. D. J. G. Ives, G. J. Janz (eds). *Reference electrodes*, Academic Press, New York, 1961.
84. R. D. Caton, Jr., *J. Chem. Educ.*, 50, A571 (1973); 51, A7 (1974).

85. V. T. Athavale, S. V. Burangey, R. G. Dhaneshwar. Proc. SAC conf., Nottingham, 1965, p. 446—454.
86. V. T. Athavale, M. R. Dhaneshwar, R. G. Dhaneshwar. Analyst, 94, 855 (1969).
87. D. S. Allan, B. Lamb, D. Teasdale. Analyst, 97, 409 (1972).
88. F. M. Hawkridge, H. H. Bauer. Anal. Chim. Acta, 58, 203 (1972).
89. F. M. Hawkridge, H. H. Bauer. Anal. Chem., 43, 768 (1971).
90. Z. P. Zagorski. Progress in polarography, Interscience, New York, 1962, vol. II, chap. 27.
91. D. R. Crow. Polarography of metal complexes, Academic Press, New York, 1969, chap. 6.
92. П. Делахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», М., 1967.
93. См. 1, chap. 3.
94. См. 14, стр. 46.
95. J. J. Lingane, I. M. Kolthoff. J. Amer. Chem. Soc., 61, 1045 (1939).

Глава 3

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Большой успех в аналитическом применении полярографии достигнут в результате преодоления или сведения к минимуму недостатков и ограничений, характерных для классической постояннотокковой полярографии. На рис. 3.1—3.5 показаны некоторые нежелательные особенности классических постояннотокковых полярограмм.

Видно, что в постояннотокковой полярографии встречаются максимумы, минимумы и другие нерегулярности, затрудняющие определение полярографических параметров, так как область предельного тока получается нелинейной (рис. 3.1). Полярограммы часто не имеют идеальной S-образной формы. На рис. 3.2 приведен пример, в котором форма волны и участок предельного тока сильно изменяются при изменении состава раствора. При отсутствии легче восстанавливающегося вещества (меди на рис. 3.3) в большой концентрации в постояннотокковой поля-

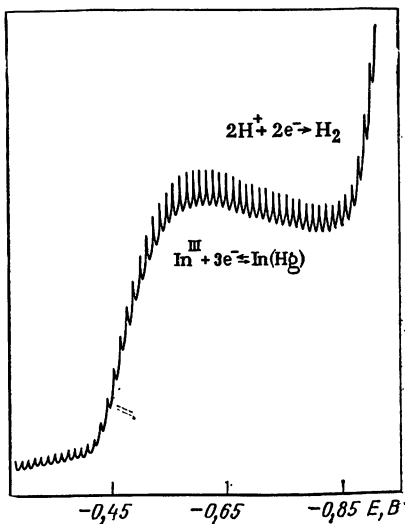


РИС. 3.1. Постояннотокковая полярограмма $4,6 \cdot 10^{-4}$ М In^{III} в 0,8 М $\text{HClO}_4 + 0,5$ М NaCl (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

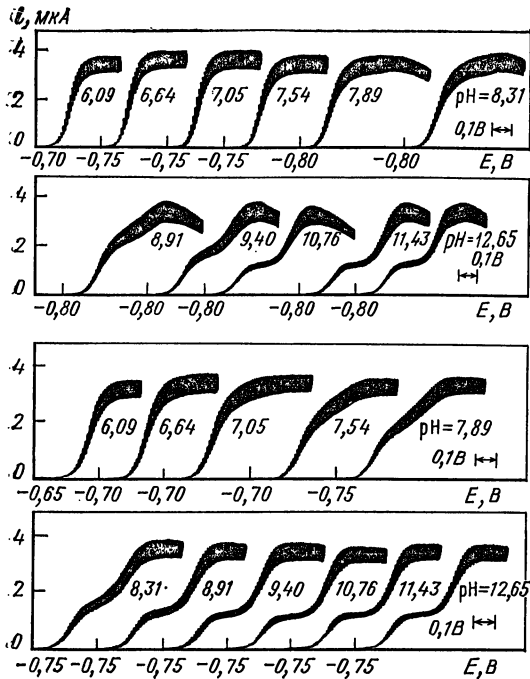


РИС. 3.2. Полярографические волны восстановления в водных буферных растворах при указанных значениях pH $2,8 \cdot 10^{-4}$ М раствора 3-диазоамфары (а) и $2,8 \times 10^{-4}$ М 3-диазоамфары в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М фенилтриметиламмонийбромида (б) [J. Electroanal. Chem., 23, 399 (1969)].

рографии всегда затрудняет определение более трудно восстанавливающегося вещества (например, кадмия на рис. 3.3). Если в постоянноточковой полярографии скорость развертки потенциала слишком велика, то получается недостаточное число точек для точного воспроизведения полярограммы и нарушается условие постоянства потенциала (рис. 3.4). При очень низкой концентрации восстанавливающегося вещества фоновая линия, обусловленная током заряжения, получается наклонной (рис. 3.5) и это тоже затрудняет определение i_l и $E_{1/2}$.

3.1. ТРУДНОСТИ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В КЛАССИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

3.1.1. Разрешающая способность, форма волны и отсчет

Даже в случае идеальной полярограммы S-образной формы (например, рис. 2.2), встречающейся во многих публикациях, в аналитическом аспекте имеются трудности. Для вычисления среднего предельного тока и $E_{1/2}$ нужно определить средний ток в широком интервале потенциалов. С учетом трудности вычитания тока заряжения при каждом потенциале, что необходимо при определении низких концентраций, процедура полной обработки полярограммы становится нетривиальной. Поэтому получение из постоянноточковой полярограммы нужных параметров длительно и трудоемко по сравнению, например, с обычным отсчетом поглощения в ультрафиолетовой или видимой спектрофотометрии. Кроме того, кривая идеальной формы получается далеко не всегда. В классической постоянноточковой полярографии часто наблюдаются максимумы и другие иска-

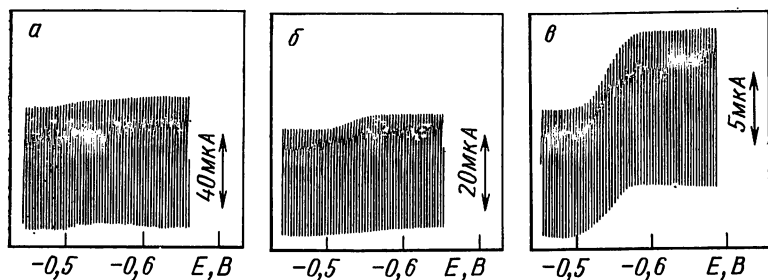


РИС. 3.3. Постояннотокковые полярограммы $0,013 \text{ M Cd}^{II}$ в $0,5 \text{ M NaClO}_4$ в присутствии высокой концентрации легче восстанавливающейся меди:
 $a - [\text{Cu}^{2+}] = 7,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $b - [\text{Cu}^{2+}] = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c - [\text{Cu}^{2+}] = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (электрод сравнения Ag/AgCl).

жения (см. рис. 3.1 и 3.2), которые вынуждают пользоваться при измерении волны полуэмпирическими или даже произвольными приемами. Иногда эти искажения можно устранить подбором состава раствора, но это отнюдь не всегда удается.

Очевидно, во многих ситуациях было бы предпочтительным получать кривую в виде пика и непосредственно измерять ток и потенциал пика, а не i_l и $E_{1/2}$. Если получить гладкую кривую без осцилляций, появляющихся из-за периодического роста и отрыва ртутной капли, то можно облегчить операции с i — E -кривой. Это легко реализуется с помощью современной электроники (см. гл. 4).

Перечисленные недостатки, порожденные формой волны и измерением, влияют и на разрешающую способность. Например, на рис. 3.3 видно, что определение предельного тока вто-

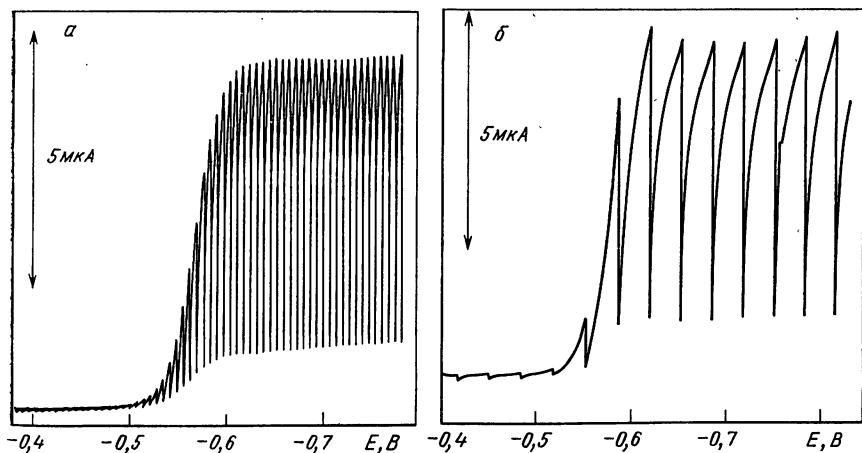
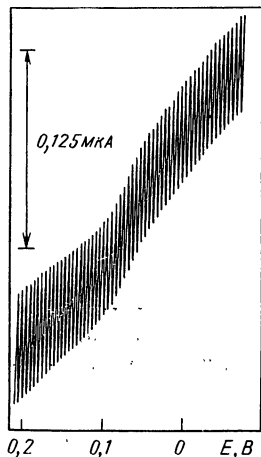


РИС. 3.4. Постояннотокковые полярограммы $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Cd}^{II}$ в 1 M HCl при двух скоростях развертки потенциала:

a — скорость развертки выбрана правильно; b — скорость развертки слишком велика (электрод сравнения Ag/AgCl).

РИС. 3.5. Постоянноточковая полярограмма $5 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{II}$ на фоне 1 M NaNO_3 (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [Anal. Chem., 44, 721 (1972)].



рого электродного процесса, протекающего при потенциалах предельного тока другого электродного процесса, представляет значительные трудности. Очевидно, во многих случаях обработка двух пиков на обычной фоновой линии (например, производная постоянноточковая полярограмма) должна обеспечить лучшую разрешающую способность. Большинство современных полярографических методов имеет значительно лучшую разрешающую способность, чем постоянноточковая полярография.

3.1.2. Время, затрачиваемое на регистрацию постоянноточковой полярограммы

Длительность определения данного компонента — одна из основных характеристик метода в современной аналитической химии. Классическая постоянноточковая полярография является относительно медленным методом, так как длительность регистрации полярограммы определяется малой скоростью развертки. На рис. 3.4 показано, что произойдет, если скорость развертки поднять выше допустимого уровня. Более подробное обсуждение этого аспекта полярографии содержится в гл. 4, в которой рассматривается скоростная полярография. На регистрацию полярограммы с периодами капания от 2 до 10 с обычно затрачивается от 5 до 15 мин, поэтому любой современный полярографический метод, который существенно уменьшает это время, вероятно, будет очень полезен.

3.1.3. Чувствительность и ток заряжения

В классической постоянноточковой полярографии с диффузионными предельными токами в водных средах ток заряжения обычно маскирует фарадеевский ток при концентрации электрохимически активного вещества порядка 10^{-5} — 10^{-6} M , так что и предел обнаружения находится на этом уровне. Однако и в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-4} M ток заряжения еще велик, поэтому в постоянноточковой полярографии получаются кривые с наклонными фоновыми линиями (см. рис. 3.5), а не идеальной S-образной формы. Любой полярографический метод, в котором ток заряжения отделяется, при прочих равных условиях будет иметь более высокую точность определения и более низкий предел обнаружения. Конечно, любой

метод, в котором ток заряжения автоматически компенсируется или вычитается, также предпочтителен. В неводных средах ток заряжения может быть несколько больше, так что в некоторых растворителях предел обнаружения увеличен. Для кинетических предельных токов предел обнаружения может быть выше или ниже, чем для диффузионного предельного тока, в зависимости от механизма электродного процесса (см. разд. 3.2).

3.1.4. Автоматизация аппаратуры и отсчет

С изобретением цифровой электроники, микрокомпьютеров и т. д. большинство современных инструментальных методов анализа достигло высокой степени автоматизации. Полярография в этом отношении не составляет исключения, хотя продвижение в этой области было более медленным, чем в других областях инструментального анализа. Автоматизация на всех стадиях, в том числе на стадии подготовки пробы, эксперимента, регистрации данных и их интерпретации, если еще и не стала стандартной, то доступна в большинстве современных приборов, имеющих в продаже. Некоторые полярографические методы легче поддаются автоматизации, чем постоянноточковый метод полярографии, и это, конечно же, с позиций современной аналитической химии следует рассматривать как достоинство.

3.1.5. Зависимость периода капания от потенциала

В классической постоянноточковой полярографии зависимость периода капания от потенциала затрудняет использование метода, особенно при очень отрицательных потенциалах. Как будет показано ниже, предельный ток является функцией периода капания, и в некоторых вариантах классической постоянноточковой полярографии зависимость периода капания от потенциала необходимо учитывать. На зависимость периода капания от потенциала часто не обращают внимания, но ею ни в коем случае нельзя пренебрегать. Использование механического регулирования периода капания, которое предусмотрено во всех современных полярографических приборах, ликвидирует эту трудность.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Наибольшим преимуществом постоянноточковой полярографии, по-видимому, является относительная простота теории. Как было сформулировано в гл. 2, понимание природы электродного процесса необходимо для систематического применения любого аналитического полярографического метода. Поэтому даже при разработке квадратно-волновой полярографической методики аналитического определения конкретного вещества,

вероятно, следует выполнить предварительную работу методом постоянноточковой полярографии, чтобы установить, обратим или необратим электродный процесс в постоянноточковых условиях. Фактически основное применение в будущем классическая постоянноточковая полярография может найти для этой цели, а не в практическом аналитическом аспекте. Установлению тонких особенностей электродного процесса и расширению временного интервала в методе, который используется, способствует применение закономерностей, полученных в постоянноточковом эксперименте.

В данном разделе приводится сводка хорошо известных выводов теории постоянноточковой полярографии, полезных в аналитической работе. Изложенное в гл. 2 предположение, что для устранения миграционного тока вводится фоновый электролит, остается в силе, так как теоретические результаты справедливы только при этом условии.

3.2.1. Предельные токи, контролируемые диффузией

Если потенциал КРЭ соответствует области предельного тока на постоянноточковой полярограмме и все электрохимически активные частицы, попадая на поверхность электрода, немедленно восстанавливаются или окисляются, то предельный ток будет определяться только диффузией, а не скоростью гетерогенной стадии переноса электрона или гомогенной реакции в растворе. Так как предполагается, что при наложении потенциала, соответствующего области предельного тока, немедленно начинается электролиз, то концентрация электрохимически активных частиц в очень тонком слое раствора вблизи поверхности электрода снизится до нуля. Градиент концентрации, устанавливающийся в растворе между слоем у поверхности электрода и глубинным слоем, вынуждает ионы или молекулы диффундировать к поверхности электрода. Так как ток, протекающий через ячейку, пропорционален количеству вещества, которое может быть подвергнуто электролизу, то предельный ток пропорционален скорости, с которой электрохимически активное вещество может диффундировать к поверхности электрода. Поэтому при этом условии предельный ток i_l является диффузионным предельным током i_d .

Математическое описание процесса массопереноса на КРЭ представляет собой чрезвычайно сложную задачу, чтобы ее можно было решить точно. Для этого требуется решение частных дифференциальных уравнений (задачи граница раздела — объем), учитывающих геометрию задачи (плоская, цилиндрическая, сферическая диффузия и т. д.).

Диффузионный ток определяется градиентом концентрации у поверхности электрода, т. е. $(\partial c / \partial x)_{x=0}$, который зависит от времени (как и градиенты концентрации на всех расстояниях).

К диффузионным процессам применимы законы Фика [1], поэтому:

$$i = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.1)$$

где D — коэффициент диффузии (остальные символы такие же, как в гл. 2).

Для линейной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

Можно воспользоваться начальными и граничными условиями:

$$c_{x,t} = \begin{cases} c & \text{при } t = 0 \\ c_{x=0} & \text{при } t > 0 \end{cases}$$

где c — концентрация в объеме раствора; $c_{x=0}$ — концентрация у поверхности электрода.

Для сферической диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

где r — радиус сферического электрода.

Для растущего капающего электрода эта модель нуждается в поправках. В случае линейной диффузии к растущему электроду, согласно модели Ильковича

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.4)$$

Для сферической диффузии к растущему электроду:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (3.5)$$

В принципе следовало бы внести поправку на перемешивание от падения предыдущей капли, на точную геометрию электрода, включая эффекты экранирования, и т. д. [2—4]. Для модели, основанной на линейной диффузии к растущему капающему электроду [2—6], уравнение для максимального тока в конце периода капания имеет вид

$$i = 0,732nF(c - c_{x=0})D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (3.6)$$

где i — диффузионный ток в конце периода капания, А; n — число электронов в процессе переноса заряда; F — Фарадей; c — концентрация электрохимически активного вещества в объеме раствора, моль·см⁻³; $c_{x=0}$ — концентрация электрохимически активного вещества у поверхности электрода, моль·см⁻³; D — коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; m — скорость истечения ртути, г·с⁻¹; t — период капания, с.

В области предельного тока $c_{x=0}=0$ и $i=i_d$, и получается уравнение

$$i_d = 0,732nFcD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.7)$$

которое обычно называют уравнением Ильковича. В этом уравнении использована не принятая обычно единица концентрации моль/л, а моль/см³, так как при выводе уравнения в качестве единицы длины использован сантиметр.

Уравнение Ильковича в форме уравнения (3.6) определяет ток при всех потенциалах обратимой полярографической волны, поскольку член $c_{x=0}$ подчиняется уравнению Нернста.

Современные электронные методы хорошо приспособлены для прямого измерения максимальных токов в конце периода капания, и это все чаще используют в современной полярографии вместо измерения средних токов, как это обычно делалось раньше посредством долгопериодных гальванометров или сильно задемпфированных (инерционных) двухкоординатных самописцев [3—4]. Если измеряют средние токи, то числовой коэффициент 0,732 в уравнениях (3.6) и (3.7) заменяют на 0,627 [2—4].

Уравнение Ильковича было подробно рассмотрено Мейтесом [3], который установил, что оно случайно относительно хорошо согласуется с экспериментом (разные факторы взаимно компенсируются), а не потому, что при выводе уравнения использована строгая модель. К уравнению Ильковича было предложено много поправок, как, например, на сферичность диффузии, и результат (для среднего тока) представляли в таком виде:

$$i = 0,627nF \{(c - c_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [1 + f(D, m, t)]\} \quad (3.8)$$

Несмотря на то, что эти уравнения, может быть, более строгие, в аналитической работе уравнение Ильковича вполне приемлемо, потому что оно правильно объясняет экспериментальные результаты, а от использования более строгих выражений существенных улучшений не получают. Все уравнения предсказывают прямолинейную зависимость i_d от c , и, с точки зрения аналитической химии, это один из наиболее важных результатов. Характерной чертой полярографического анализа, в общем, является линейность графиков токовый параметр — c в очень широком интервале концентраций. Этого нельзя сказать о многих других инструментальных методах анализа.

Уравнения (3.6)—(3.8) предсказывают также, что i_d зависит от n , D и характеристик капилляра (m и t) [2—4]. Так как D является функцией температуры, то в полярографии обычно прибегают к термостатированию.

В постоянноточковой полярографии, очевидно, важно устанавливать, является ли предельный ток диффузионным или, например, кинетическим. Помимо линейной зависимости предельного тока от концентрации другим диагностическим крите-

рием, который обычно используют в аналитической работе, чтобы убедиться, что предельный ток определяется диффузией, является линейная зависимость тока от корня квадратного из высоты ртутного столба. Высота ртутного столба h — это расстояние между верхним уровнем ртути в резервуаре и кончиком КРЭ. Эту величину, если требуется, нужно исправлять на обратное давление [4].

Так как $t \sim 1/h$, а $m \sim h$, то

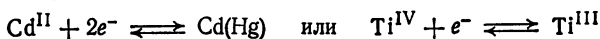
$$i_d \sim m^{2/3} t^{1/6} \sim h^{1/2} \quad (3.9)$$

Так что если предельный ток определяется диффузией, то график зависимости i_d от $h^{1/2}$ должен представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат.

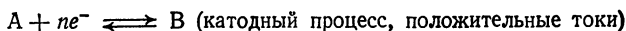
3.2.2. Уравнение постоянноточковой полярограммы с диффузионным предельным током

Если электродный процесс обратим, то, комбинируя уравнения Нернста и Ильковича, можно вывести уравнение для формы i — E -кривой во всем интервале потенциалов.

Если, например, А обратимо восстанавливается в В



или в общем виде



то

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}]_{x=0}}{[\text{B}]_{x=0}} \quad (3.10)$$

А диффундирует к электроду, и из уравнения Ильковича

$$i = 0,732nF ([\text{A}] - [\text{A}]_{x=0}) D_{\text{A}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$i = i_d - 0,732nF ([\text{A}]_{x=0}) D_{\text{A}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Отсюда

$$[\text{A}]_{x=0} = \frac{i_d - i}{0,732nF D_{\text{A}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.11)$$

После электролиза В может диффундировать либо в объем раствора, либо в ртуть с образованием амальгамы. Во всяком случае

$$i = 0,732nF ([\text{B}]_{x=0} - [\text{B}]) D_{\text{B}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Но $[\text{B}] = 0$, так что

$$[\text{B}]_{x=0} = \frac{i}{0,732nF D_{\text{B}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.12)$$

Подставив уравнения (3.11) и (3.12) в уравнение (3.10), получим:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Поскольку коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм часто почти одинаковы, да к тому же они входят в уравнение в виде отношения квадратных корней, то можно положить, что $(D_B/D_A)^{1/2} = 1$, и уравнение можно записать так:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.14)$$

Если $i = i_d/2$, то $E = E_{1/2}$, следовательно, $E_{1/2} = E^\circ$ и

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.15)$$

Уравнение волны восстановления впервые было выведено Гейровским и Ильковичем [7], и уравнение (3.15) часто называют уравнением Гейровского — Ильковича.

Из уравнения (3.15) следует, что график зависимости E от $\lg[(i_d - i)/i]$ должен представлять собой прямую линию с наклоном $2,303 RT/nF$. Когда $i = i_d/2$, $\lg[(i_d - i)/i] = 0$ и $E = E_{1/2}$. Поэтому такого рода графики часто используют для определения обратимости постоянного электродного процесса и величины $E_{1/2}$. Обратите внимание, что для этого класса электродных процессов $E_{1/2}$ можно считать постоянным, независимым от концентрации электрохимически активного вещества.

При исследовании неизвестного раствора, например, кадмия, кроме простого измерения предельного тока и определения концентрации в идеале следовало бы проверить, являются ли $E_{1/2}$ и наклон «логарифмического» графика $E - \lg[(i_d - i)/i]$ такими же, как для известного раствора кадмия. Однако построение большого числа логарифмических графиков — это трудоемкий и длительный процесс. Приемлемым выходом из положения является нахождение из полярограмм просто разности $E_{1/4} - E_{3/4}$, где $E_{1/4}$ и $E_{3/4}$ — это значения E соответственно при $(1/4) i_d$ и $(3/4) i_d$.

Так как

$$E = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_d - i}{i}$$

$$E_{1/4} = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg 3$$

$$E_{3/4} = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{1}{3}$$

то

$$E_{1/4} - E_{3/4} = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg 9 = 0,95 \left(2,303 \frac{RT}{nF} \right) \quad (3.16)$$

почти равна наклону логарифмического графика. Многие авторы табулируют величины $E_{1/4} - E_{3/4}$, а не наклоны логарифмического графика.

Легко показать, что для обратимого процесса окисления

$$B \rightleftharpoons A + ne^-$$

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d' - i}{i} \quad (3.17)$$

где i и i_d' — ток и предельный ток анодной волны.

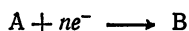
К этому процессу применимы такие же критерии обратимости на основе логарифмических графиков и величин $E_{1/4} - E_{3/4}$.

Если в объеме раствора имеются и A и B , то

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i - i_d'} \quad (3.18)$$

Уравнение (3.18) объединяет два частных случая, представленных уравнениями (3.15) и (3.17). Если в растворе нет B , то $i_d' = 0$ и уравнение (3.18) трансформируется в уравнение (3.15). Если же отсутствует A , то $i_d = 0$ и уравнение (3.18) сводится к уравнению (3.17). В этих рассуждениях содержится определение обратимости. А именно, при исследовании процессов как окисления, так и восстановления получается одна и та же величина $E_{1/2} \approx E^\circ$, а если в растворе присутствуют одновременно оба компонента, то появляется только одна волна.

К необратимым процессам уравнение Нернста неприменимо, и нужно пользоваться теорией скоростей. Возможно несколько путей решения задачи [8]. Для необратимого восстановления:



с использованием средних токов получается уравнение

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,886k_s \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \quad (3.19a)$$

так что

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,886k_s \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \quad (3.20a)$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.21a)$$

В уравнениях (3.19a) — (3.21a) i контролируется уже не диффузией, а скоростью переноса электрона. Однако предельный ток по-прежнему определяется диффузией.

Если α от потенциала не зависит, то логарифмический график и в этом случае является линейным, но наклон его больше, чем в случае обратимого процесса, потому что значение α заключено между 0 и 1. Величины $E_{1/4} - E_{3/4}$ также больше, чем для обратимого процесса. Величина $E_{1/2}$ теперь является функцией периода капания и константы скорости. Поэтому на осно-

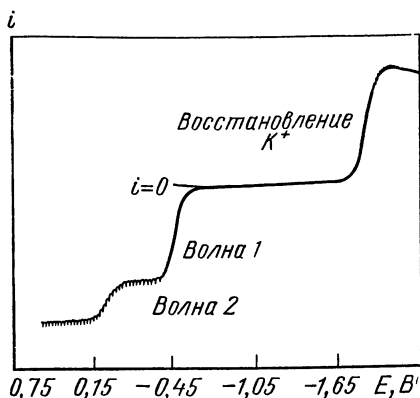
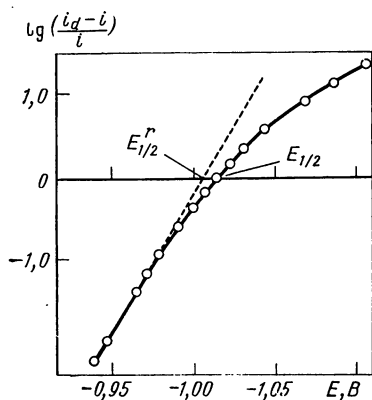


РИС. 3.6. Полулогарифмическая кривая волны квазиобратимого восстановления Zn^{II} $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ на фоне $0,3 \text{ M NaF}$ (электрод сравнения нас.КЭ) [9].

РИС. 3.7. Постоянноточковая полярограмма 10^{-2} M раствора бутилксантогената калия в ацетоне (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [13].

ве формы волны, ее положения и влияния периода капания можно установить, обратим процесс или нет.

В отличие от ситуации для обратимого электродного процесса, когда варианты и среднего и максимального тока приводят к аналогичным $i-E$ -кривым, здесь для преобразования вышеприведенных уравнений на основе средних токов в уравнения, основанные на рассмотрении токов в конце периода капания, необходимо изменить основные выражения. В случае максимальных токов:

$$E = E^\circ + 0,916 \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 1,359 k_s \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \quad (3.196)$$

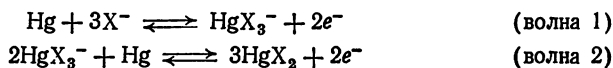
$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 1,359 k_s \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \quad (3.206)$$

$$E = E_{1/2} + 0,916 \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.216)$$

Для квазиобратимого электродного процесса, соответствующего промежуточным значениям констант скорости переноса заряда, простого решения нет, но можно догадаться, что график $E - \lg[(i_d - i)/i]$ в подходящих условиях может быть криволинейным с предельными $2,303 RT/nF$ и $2,303 RT/\alpha n F$.

На рис. 3.6 в качестве примера показано восстановление цинка во фторидной среде [9]. Видно, что путем экстраполяции участка с обратимым наклоном можно определить $E_{1/2}^r$. Логарифмические графики широко используют для того, чтобы установить, какими являются электродные процессы — обратимыми, квазиобратимыми или необратимыми.

Необходимо отметить, что, хотя наиболее обратимыми системами являются системы типа $A \xrightleftharpoons[+ne-]{-ne-} B$, в которых А и В растворимы в растворе или в ртути, встречается стехиометрия, отличающаяся от 1:1, так что возможны логарифмические графики не только вида $E - \lg[(i_d - i)/i]$. Когда стадия переноса заряда имеет другую стехиометрию, уравнение Нернста изменяется, и это сказывается на форме постоянноточковой полярографической волны, как это видно из предыдущих уравнений. Слишком шаблонное использование графиков $E - \lg[(i_d - i)/i]$ привело к тому, что некоторые авторы получили ошибочную информацию об обратимости электродного процесса. Различие в стехиометрии особенно часто встречается тогда, когда в стадии переноса заряда участвует сам ртутный электрод. Например, окисление ртути в неводных растворителях в присутствии хлорида, бромиды, иодида, ксантогената и др. анионов может протекать в две стадии [10—14], как это показано на рис. 3.7:



Вещество X диффундирует к электроду, и при написании уравнения Нернста для волны 1 необходимо учитывать тот факт, что активность ртути равна единице и что в реакции участвуют 3 моля X. Такие же соображения применимы к волне 2.

Потенциал КРЭ для волны 1 (E_1) определяется уравнением

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HgX}_3^-]_{x=0}}{[\text{X}^-]^3_{x=0}} \quad (3.22a)$$

для волны 2 (E_2) — уравнением

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HgX}_2]_{x=0}^3}{[\text{HgX}_3^-]_{x=0}^2} \quad (3.22b)$$

Поэтому уравнения для этих двух волн можно записать так:

$$E_1 = C_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{(i_d - i)^3} \quad (3.23a)$$

$$E_2 = C_2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^3}{(i_d - i)^2} \quad (3.23b)$$

где C_1 и C_2 — константы.

Решая их для $E = E_{1/2}$ при $i = i_d/2$ и комбинируя полученный результат с уравнением Ильковича, увидим, что $E_{1/2}$ является

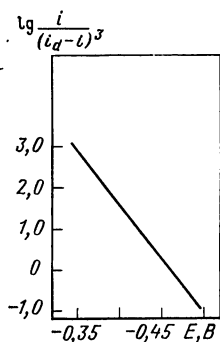
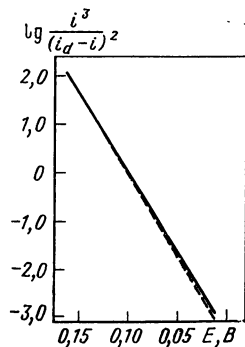


РИС. 3.8. Полулогарифмическая кривая волны 1 (см. рис. 3.7) для 10^{-2} М раствора этил(бутил)ксантогената калия в ацетоне (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [13].

РИС. 3.9. Полулогарифмические кривые волны 2 (см. рис. 3.7) для 10^{-2} М раствора этил(бутил)ксантогената калия в ацетоне (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [13].



функцией концентрации:

$$(E_{1/2})_1 = K_1 - \frac{RT}{F} \ln [X^-] \quad (3.24a)$$

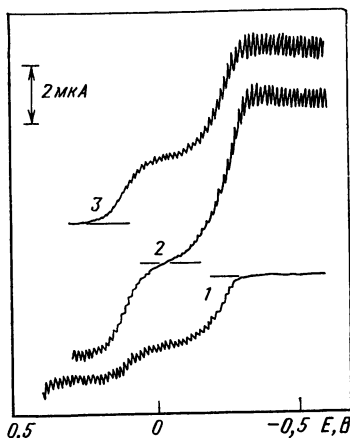
$$(E_{1/2})_2 = K_2 + \frac{RT}{2F} \ln [X^-] \quad (3.24б)$$

где K_1 и K_2 — константы.

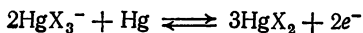
Поэтому графики $E - \lg[i/(i_d-i)^3]$ и $E - \lg[i^3/(i_d-i)^2]$, показанные на рис. 3.8 и 3.9, прямолинейны и имеют наклон соответственно $2,303 RT/2F$ и $2,303 RT/F$, и именно эти графики нужно использовать для установления обратимости электродных процессов, а не график $E - \lg[(i_d-i)/i]$. Кроме того, величины $E_{1/4} - E_{3/4}$ здесь должны быть равны $2,303 (RT/2F) \lg 81$ для волны 1 и $2,303 (RT/2F) \lg 243$ для волны 2. Это иллюстрирует положение, что величины $E_{1/4} - E_{3/4}$, превышающие $2,303 (RT/nF) \lg 9$, вовсе не обязательно указывают на необратимость, как это иногда полагали. Наконец, при 10-кратном увеличении концентрации X^- $E_{1/2}$ для волны 1 станет на $(2,303 RT/F)$ В более отрицательной. С другой стороны, волна 2 сдвинется на $(2,303 RT/2F)$ В в противоположное направление. Так что с ростом концентрации X^- дистанция между этими волнами увеличивается, причем зависимость $E_{1/2}$ от концентрации отнюдь не является критерием необратимости, если электродный процесс имеет такую стехиометрию, как в этих двух примерах.

Хотя логарифмические графики и другие диагностические критерии установления обратимости электродного процесса чрезвычайно полезны и широко используются в аналитической работе, все же наиболее однозначным методом исследования обратимости является изучение предполагаемого продукта электродного процесса, как это было отмечено в разд. 2.2.1. В приведенном выше примере комплекс HgX_3^- должен дать

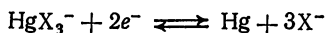
РИС. 3.10. Полярограммы 10^{-3} М растворов $(C_2H_5)_4NCl$ (1), $(C_2H_5)_4NHgCl_3$ (2) и $HgCl_2$ (3) в диметилформамиде, содержащем 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ при $25^\circ C$ [11].



одну волну окисления, соответствующую процессу

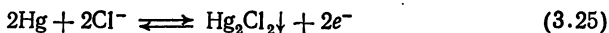


и одну волну восстановления, соответствующую процессу



если только эта система обратима и химически, и электрохимически. С другой стороны, HgX_2 должен дать две волны восстановления, причем они обратны волнам 1 и 2. При одинаковых концентрациях значения $E_{1/2}$ для X^- , HgX_3^- и HgX_2 должны быть одинаковыми. Рис. 3.10 подтверждает, что критерии такого рода удовлетворяются.

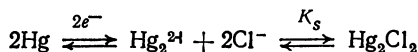
Другим примером обратимых электродных процессов, значения $E_{1/2}$ для которых зависят от концентрации, являются такие, в которых продукт электродного процесса нерастворим [15—18]. В водных средах окисление ртути в присутствии хлорида приводит к образованию нерастворимой каломели:



Так как активность Hg_2Cl_2 можно принять равной единице, то

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_{x=0} \quad (3.26)$$

Этот электродный процесс можно записать и как ступенчатый:



Здесь K_S — это произведение растворимости. Так что уравнение (3.26) эквивалентно уравнению

$$E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{F} \ln K_S - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_{x=0} \quad (3.27)$$

для потенциала каломельного электрода.

Подстановка уравнения Ильковича дает:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln (i - i_d) \quad (3.28)$$

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{2} \quad (3.29)$$

Поэтому потенциал полувольты является функцией концентрации хлорида, но здесь он не зависит от периода капания, скорости истечения ртути и высоты ртутного столба.

3.2.3. Кинетические предельные токи

Основное аналитическое применение в постоянноточковой полярографии находят электродные процессы с диффузионными предельными токами. Однако во многих случаях высота волны частично или полностью определяется скоростью химической реакции образования электрохимически активного вещества в слое раствора у электрода. Такие электродные процессы часто неудобны для аналитического применения (см. гл. 2). Поэтому при разработке любой полярографической методики нужно установить природу тока, и это легко выполняется для области предельного тока в постоянноточковой полярографии, так как свойства кинетического и диффузионного токов различны.

Предшествующая реакция — СЕ-механизм. В простейшей форме СЕ-механизм, используя терминологию из гл. 2, можно записать так:



где k_1 и k_2 — константы скорости реакции первого порядка или псевдопервого порядка, c^{-1} (в других случаях k_1 и k_2 могут иметь второй или более высокий порядок).

Предельный ток электродного процесса, определяемый кинетикой химической реакции, очевидно, будет зависеть от отношения равновесных концентраций Y и A в объеме раствора и величин k_1 и k_2 . В таких условиях, когда равновесная концентрация A и k_1 малы, предельный ток будет чисто кинетическим и

$$i_l = i_k \quad (3.30)$$

Если же равновесная концентрация большая, наблюдающаяся высота волны приблизительно будет равна сумме диффузионного тока, который пропорционален концентрации A , и кинетического тока, обусловленного превращением Y в A у поверхности электрода:

$$i_l = i_d + i_k \quad (3.31)$$

И последняя возможность: k_1 настолько большая, что предельный ток составляет заметную долю гипотетического диффузионного предельного тока A . В предельном случае, в котором превращение Y в A происходит со скоростью, определяемой диффузией:

$$i_l = i_d \quad (3.32)$$

Для случая СЕ-механизма следует решить граничную задачу, модифицированную по сравнению с граничной задачей для диффузионного предельного тока [2, 3, 19—29].

Для среднего тока Коутецкий вывел уравнение

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0,886 \frac{k_1}{k_2^{1/2}} t^{1/2} \quad (3.33)$$

где i_d — диффузионный ток, который получился бы в случае полного восстановления Y ; i_k — наблюдающийся кинетический ток.

В случае, когда предельный ток является чисто кинетическим [28], т. е. $i_k \ll i_d$ (токи средние):

$$i_l = i_k = 0,493nD^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} \quad (3.34)$$

Согласно уравнению (3.34) кинетический ток легко распознать по независимости его от высоты ртутного столба. Действительно, так как $m \sim h$, $t \sim 1/h$, величина $m^{2/3} t^{2/3}$ не зависит от h . Выше было показано, что диффузионные предельные токи зависят от высоты ртутного столба $h^{1/2}$, так что исследование зависимости i_l от высоты ртутного столба позволяет легко различить эти два типа предельных токов.

Если справедливо уравнение (3.31), то

$$\frac{i_l}{m^{2/3} t^{1/6}} = 0,607nD^{1/2} [A] + 0,493nD^{1/2} [Y] t^{1/2} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} \quad (3.35)$$

Из уравнений (3.34) и (3.35) видно, что для кинетических токов предельный ток может быть линейной функцией концентрации Y . Высота кинетической волны может зависеть также от экспериментальных условий, которые влияют на k_1 и k_2 , т. е. от температуры, рН или ионной силы. Эти математические результаты подтверждают выводы, которые были получены в гл. 2 на основе качественных оценок.

Последующая реакция — ЕС-механизм. Предельный ток в постоянноточковой полярографии для ЕС-механизма не зависит от скорости последующей реакции, так что остаются справедливыми уравнения для диффузионного тока. В гл. 2 постоянноточковая полярография в случае механизма ЕС-типа обсуждена достаточно обстоятельно, и электродные процессы этого типа наиболее удобны для полярографического анализа. Однако вывод этот применим не ко всем методам, а при обсуждении других полярографических методов ЕС-механизм будет рассматриваться подробно.

Каталитический механизм. Теоретическое описание постоянноточковой полярографии этого класса электродных процессов количественно иллюстрирует выводы гл. 2.

В отличие от СЕ-механизма, когда $i_l = i_k \ll i_d$, или ЕС-механизма, когда $i_l = i_d$, при каталитическом механизме предельный ток i_{cat} часто значительно больше, чем i_d , а очень большой ток

на единицу концентрации оправдывает использование электродного процесса этого класса.

Если катализатор находится в большом избытке, то скорость каталитической стадии можно выразить константой скорости псевдопервого порядка $k_1[Z]_{x=0}$. Это упрощает математическое описание каталитических волн типа



Если $k_1[Z]_{x=0}$ мало, то окисляться будет лишь небольшое количество В и высота волны будет почти равна диффузионному току А в отсутствие Z. Однако по мере роста $k_1[Z]_{x=0}$ химическая реакция начинает генерировать гораздо больше восстанавливающегося вещества на поверхности электрода, чем диффундирует из глубины раствора, так что $i_{cat} \gg i_d$.

Средний каталитический ток [19, 30, 31] описывается уравнением

$$i_{cat} = 0,493nD^{1/2}[A]m^{2/3}t^{2/3}\{(k_1 + k_2)[Z]_{x=0}\}^{1/2} \quad (3.36)$$

Как и кинетические токи, этот тип тока можно идентифицировать по тому признаку, что он не зависит от высоты ртутного столба, и хотя величины предельных каталитических и кинетических токов различны, они имеют много одинаковых характеристик. Предельный ток каталитической волны равен сумме $i_{cat} + i_d$, и если диффузионный ток А большой, то его можно измерить отдельно (в отсутствие Z), а каталитический ток получить по разности. Из уравнения (3.36) следует линейная зависимость i_{cat} от концентрации. Однако механизм, который в конкретных условиях был использован при выводе этого уравнения, — это только один из многих механизмов, возмож-

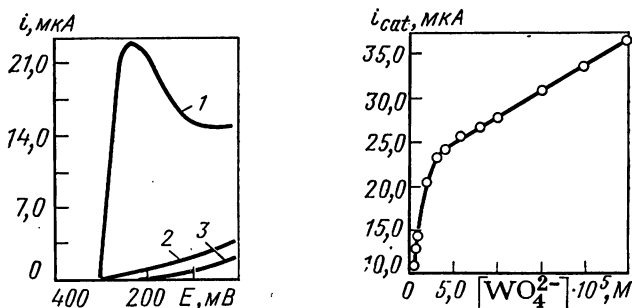


РИС. 3.11. Каталитическая волна вольфрама в пероксидно-оксалатных средах при концентрациях растворов $3,0 \cdot 10^{-5}$ M $WO_4^{2-} + 0,08$ M $H_2O_2 + 0,01$ M $H_2C_2O_4$ (1); $0,08$ M $H_2O_2 + 0,01$ M $H_2C_2O_4$ (2); $3,0 \cdot 10^{-5}$ M $WO_4^{2-} + 0,01$ M $H_2C_2O_4$ (3) (электрод сравнения нас.КЭ).

РИС. 3.12. Зависимость каталитического предельного тока от концентрации вольфрама в $0,08$ M $H_2O_2 + 0,01$ M $H_2C_2O_4$ растворе [Anal. Chem., 44, 184 (1972)].

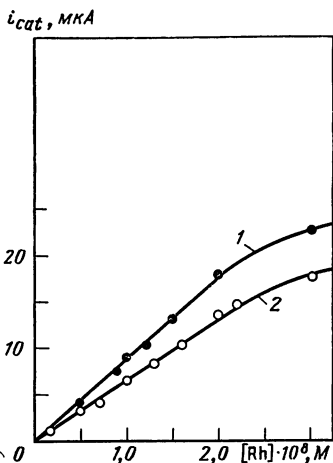
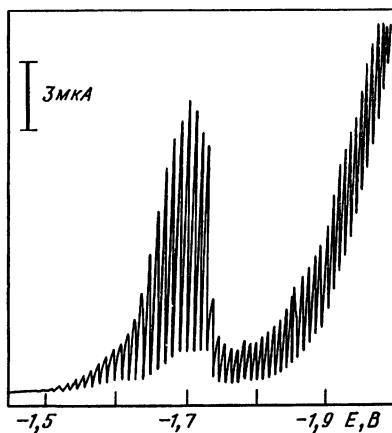


РИС. 3.13. Каталитическая волна $2 \cdot 10^{-8}$ M Rh^{III} в аммиачном буферном растворе ($\text{pH}=10$), содержащем 10^{-7} M цистеина и 0,002% тритона X при 15°C (электрод сравнения нас.КЭ) [J. Electroanal. Chem., 31, App. 3 (1971)].

РИС. 3.14. Зависимость высоты каталитической волны от концентрации Rh^{III} (в тех же условиях, что и на рис. 3.13):

1 — $\text{pH}=9,3$; 2 — $\text{pH}=10,0$ [J. Electroanal. Chem., 31, App. 3 (1971)].

ных для каталитических процессов, и как в случае СЕ-механизма может получиться как линейная, так и нелинейная зависимость предельного тока от концентрации [32]. На рис. 3.11 и 3.12 показаны полярограммы и калибровочные кривые для вольфрама [34]. Заметим, что предельные токи и форма волн часто далеки от идеальных, и для этого класса электродных процессов получать точные полярографические параметры затруднительно. При использовании каталитической волны следует помнить также о неспецифичности и других трудностях, которые обсуждались в гл. 2.

Аналогичные рассуждения применимы к механизмам с диспропорционированием и к другим механизмам частичной регенерации, а также к каталитическим волнам водорода [34]. Каталитические волны водорода — это волны, которые обычно получаются в результате смещения к менее отрицательным потенциалам необратимых и сильно катодных волн восстановления

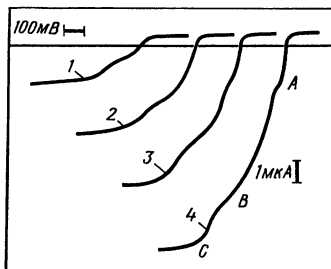


РИС. 3.15. Полярограммы окисления ртути в присутствии Na_2S в 0,1 M растворе KCl. Волны зарегистрированы от $-0,9$ В (отн. нас.КЭ) в анодном направлении.

Концентрация Na_2S равна $2 \cdot 10^{-4}$ (1); $4 \cdot 10^{-4}$ (2); $6 \cdot 10^{-4}$ (3); $8 \cdot 10^{-4}$ M (4); [Polarography, 1964, 1, 473 (1966)].

ния ионов водорода в присутствии катализатора. Предельный ток волны восстановления иона водорода является функцией концентрации катализатора. Такие волны очень часто используют для анализа неорганических и органических соединений методом постоянноточковой полярографии (см., например, [34—37]). На рис. 3.13 показан пример волны процесса, катализируемого родием, а на рис. 3.14 — калибровочные кривые при двух значениях рН. Из представленных данных следует, что при использовании этих волн необходимо тщательно контролировать условия.

3.2.4. Предельные токи, контролируемые адсорбцией или другими поверхностными явлениями

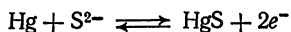
Электроды могут адсорбировать некоторые компоненты из растворов. Как было показано в гл. 2, адсорбция на капаящем ртутном электроде изменяет емкостный ток. Она может влиять и на фарадеевский ток нежелательным образом.

Если адсорбция влияет на полярографические токи, то возможны два варианта.

1. Адсорбируется электрохимически активное вещество или продукт электродной реакции. В этом случае образуется отдельная волна, которую обычно называют адсорбционной волной. Помимо адсорбционных волн могут наблюдаться максимумы, минимумы и другие нерегулярности в области предельного тока.

2. Адсорбируется какой-то иной компонент раствора, который тем самым влияет на электродный процесс и может, например, сдвигать, деформировать или раздваивать волну.

Другое явление, приводящее к такому же эффекту в полярографии, что и адсорбция, — образование нерастворимых продуктов в ходе электродного процесса (образование пленки). На рис. 3.15 показаны полярограммы окисления ртути в присутствии сульфида. Суммарный электродный процесс:

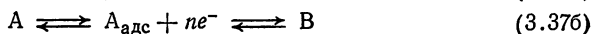


и, как полагают, возникновение по крайней мере трех волн обусловлено образованием пленки нерастворимого сульфида ртути.

Теоретическое рассмотрение адсорбции и других поверхностных явлений довольно сложно [38], так как существует множество вариаций природы изотермы адсорбции, кинетики адсорбции и переноса электрона при наличии адсорбции. Для наших целей главное из того, что можно извлечь из теории, — это способы обнаружения поверхностных явлений и сведения к минимуму вредных эффектов.

Адсорбция обусловлена поверхностными силами, сфера действия которых обычно не превышает размеров молекул, так что теория явлений адсорбции рассматривает последствия образования мономолекулярного адсорбционного слоя.

Рассмотрим электродные процессы:



В уравнении (3.37 б) адсорбция А понижает свободную энергию системы, так что $A_{\text{адс}}$ восстанавливается труднее, чем А в отсутствие адсорбции, т. е. по реакции, описываемой уравнением (3.37а). Поэтому значение $E_{1/2}$ волны, контролируемой адсорбцией электрохимически активного вещества, более отрицательно, чем у нормальной волны. И наоборот, адсорбция продукта облегчает процесс, и значение $E_{1/2}$ процесса (3.37в) менее отрицательно, чем значение $E_{1/2}$ нормальной волны. На рис. 3.16 эта ситуация изображена схематически.

Если осуществляется механизм, описываемый уравнением (3.37в), то при очень низкой концентрации А на полярограмме возникает единственная волна, предельный ток которой лимитируется диффузией, т. е. он пропорционален концентрации А и $h^{1/2}$ и соответствует уравнению Ильковича. По мере роста концентрации А достигается такое состояние, при котором за время жизни капли образуется такое количество $B_{\text{адс}}$, которого достаточно, чтобы покрыть всю поверхность. Избыточное количество А может восстанавливаться посредством «нормального» процесса, при котором избыток В диффундирует в раствор. Так как А восстанавливается в растворенный В труднее, чем в адсорбированный В, то восстановлению избытка А соответствует вторая волна, расположенная при более отрицательном потенциале. Теперь исходная волна, которая появлялась при низких концентрациях, уже является адсорбционной, а не диффузионной, и ее предельный ток i_a перестает зависеть от концентрации А как раз при такой концентрации, при которой появляется вторая, или нормальная, волна. Общая высота двух волн соответствует восстановлению всего количества А, которое попадает на электрод путем диффузии, поэтому она лимитируется диффузией и пропорциональна концентрации А и $h^{1/2}$. Однако порознь ни одна из двух волн не является диффузионной. Аналогичные аргументы применимы к случаю восстановления

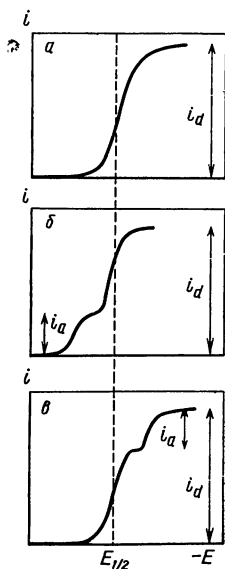


РИС. 3.16. Форма волн в отсутствие адсорбции (а), при адсорбции восстановленной формы (б) и при адсорбции окисленной формы (в) на постоянноточковой полярограмме.

$A_{\text{адс}}$. Но в этом случае единственная волна, которая наблюдается при низких концентрациях A , расположена при более отрицательных потенциалах, чем нормальная волна, появляющаяся только при высокой концентрации A .

Если адсорбируется окисленная форма, которая обратимо восстанавливается, то на основе изотермы Лэнгмюра число молей, адсорбированных единицей площади поверхности КРЭ (a), составляет:

$$a = \frac{zw [O]_{x=0}}{1 + w [O]_{x=0}} \quad (3.38)$$

где z — максимальное число молей, адсорбированных на единице площади поверхности электрода; w — коэффициент адсорбции; $[O]_{x=0}$ — равновесная концентрация окисленной формы у поверхности электрода.

Если адсорбционное равновесие устанавливается быстро и площадь поверхности электрода [39] $A = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$, то по закону Фарадея:

$$i = nFa \frac{dA}{dt} = nF \frac{dA}{dt} \frac{zw [O]_{x=0}}{1 + w [O]_{x=0}} \quad (3.39)$$

Если поверхность капли полностью покрывается по мере формирования капли (т. е. если $w [O]_{x=0} \gg 1$), то $i = i_{\text{адс}}$ и

$$i_{\text{адс}} = nFz \cdot \frac{2}{3} \cdot 0,85 m^{2/3} t^{-1/3} \quad (3.40)$$

Для среднего адсорбционного тока получим:

$$(i_{\text{адс}})_{\text{ср}} = nFz \cdot 0,85 m^{2/3} t^{-1/3} \quad (3.41)$$

Из уравнения (3.41) следует, что адсорбционный предельный ток

$$i_{\text{адс}} = \text{const} \cdot h \quad (3.42)$$

Пропорциональная зависимость от высоты ртутного столба и независимость от концентрации — важные критерии, характеризующие адсорбционные токи.

Аналогичные результаты получаются для случаев адсорбции восстановленной формы и образования пленки нерастворимого продукта. В аналитической работе концентрации пропорциональна суммарная высота всех волн, так что для построения

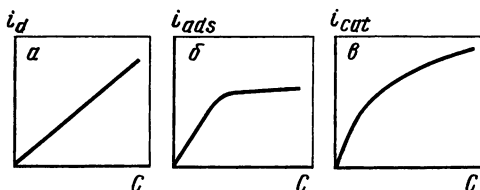


РИС. 3.17. Типы графиков зависимости предельного тока от концентрации:

a — диффузионные и большинство кинетических предельных токов; b — адсорбционные предельные токи; c — каталитические предельные токи.

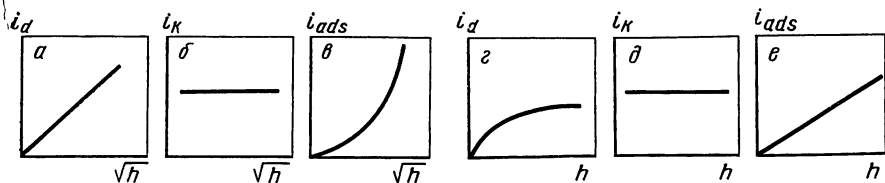


РИС. 3.18. Графики зависимости предельного тока от высоты ртутного столба: *а, г* — для диффузионных предельных токов; *б, д* — для кинетических предельных токов; *в, е* — для адсорбционных предельных токов.

калибровочной кривой можно пользоваться этой величиной, а не высотой адсорбционной волны.

На рис. 3.17 и 3.18 суммированы характеристики предельных токов разных типов, а именно зависимости от концентрации и от высоты ртутного столба. Этими двумя критериями проще всего пользоваться при исследовании природы предельного тока.

3.2.5. Ток заряжения в постоянноточковой полярографии

В гл. 2 было показано, что для тока заряжения справедливо уравнение

$$i_C = C'_f(E) \frac{dA}{dt} (E_m - E)$$

Так как для сферической капли $A = 0,85 m^{2/3} t^{2/3}$ [39], то для постоянноточковой полярографии получается:

$$i_C = C'_f(E) (2/3 \cdot 0,85 m^{2/3} t^{-1/3}) (E_m - E) \quad (3.43)$$

Из этого уравнения следует, что мгновенный ток заряжения при постоянном потенциале максимален в начале жизни капли и минимален в конце. Это важный результат, так как одно из усовершенствований постоянноточковой полярографии, как это будет показано в гл. 4, основано на разной временной зависимости фарадеевского тока ($t^{1/6}$) и тока заряжения ($t^{-1/3}$).

3.3. ПОСТЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ КАК АБСОЛЮТНЫЙ ИЛИ СРАВНИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Полярография как абсолютный метод анализа не получила широкого распространения даже в случае диффузионных предельных токов в постоянноточковой полярографии, несмотря на то что развитие теории полярографии достигло высокой степени совершенства.

Преобразование уравнения Ильковича дает:

$$K_I = \frac{i_d}{cm^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.44)$$

Здесь K_I — это так называемая константа диффузионного тока. В постоянно-

токовой полярографии часто используют величины K_I , основанные на средних токах, которые в принципе могут быть положены в основу абсолютного метода. К сожалению, значение K_I зависит от характеристик капилляра [3, 4]. Из предшествующего обсуждения следует, что это не является неожиданным, так что абсолютный метод можно использовать для получения аналитических данных с уровнем достоверности лишь около $\pm 5\%$. Использование полярографии как абсолютного метода анализа предполагает строгий контроль скорости истечения ртути из капилляра и периода капания. Теоретическая база непостоянноточковых полярографических методов менее совершенна, поэтому уровень достоверности еще хуже. На практике, как и во многих других инструментальных методах анализа, здесь почти всегда используют сравнительные определения, основанные на применении стандартных растворов. По мнению автора, этот подход, конечно, следует рекомендовать, так как он обладает еще дополнительными преимуществами при систематическом использовании любого полярографического метода. Так, полезно проверять, не искаженными ли получаются полярографические данные; для этого нужно сравнить форму волны (в частности, $E_{1/4} - E_{3/4}$ в постоянноточковой полярографии) и $E_{1/2}$ анализируемого и стандартного растворов и убедиться, что они одинаковы. Кроме того, случайные изменения состава раствора, наклона капилляра и т. п. могут заметно изменить i_d на единицу концентрации, а тщательное сопоставление анализируемого и стандартного растворов ликвидирует потенциальные источники ошибок, вполне вероятные при использовании величин I , особенно полученных в другой лаборатории и с помощью капилляра неизвестной природы.

Наконец, но это не менее важно, автор подозревает, что попытки развить постоянноточковую полярографию как абсолютный метод анализа привели к излишнему консерватизму мышления. Например, на ранних стадиях развития постоянноточковой полярографии было установлено, что уравнение Ильковича при коротких периодах капания не выполняется, и это на многие годы исключило из применения периоды капания меньше приблизительно 2 с. Однако, как это будет показано в гл. 4, теперь в аналитической работе успешно используют периоды капания до 5 мс. Если i_d пропорционален концентрации и используются калибровочные кривые, то тем самым снимаются все ограничения по периоду капания, по использованию вертикальных или горизонтальных капилляров, по скорости истечения ртути из капилляра и т. п. и возможна полная свобода выбора экспериментальных условий. Это, в общем, более привлекательная альтернатива, чем пытаться выполнять строгие ограничения, которые нужно применить к эксперименту при использовании полярографии как абсолютного метода анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fick, Pogg. Ann., 94, 59 (1855).
2. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, «Мир», М., 1965, с. 65.
3. L. Meites, Polarographic techniques, 2nd ed., Interscience, New York, 1965, pp. 95—202.
4. I. M. Kolthoff J. J. Lingane, Polarography, 2nd, ed., Interscience, New York, 1952.
5. D. Ilkovič, Collect. Czech. Chem. Commun., 6, 498 (1934).
6. D. Ilkovič, J. Chim. Phys., 35, 129 (1938).
7. J. Heyrovský, D. Ilkovič, Collect. Czech. Chem. Commun., 7, 198 (1935).
8. См. 2, с. 182 и 3, p. 203.
9. S. Vavříčka, J. Koryta, Collect. Czech. Chem. Commun., 32, 2346 (1967).
10. Y. Matsui, R. Kawakado, Y. Date, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 2914 (1968).
11. Y. Matsui, Y. Kurosaki, Y. Date, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 1707, 2046 (1970).
12. Y. Matsui, Y. Date, Bull. Chem. Soc. Japan., 43, 2052 (1970).
13. A. M. Bond, A. T. Casey, J. R. Thackeray, J. Electroanal. Chem., 48, 71 (1973).

14. A. M. Bond, A. T. Casey, J. R. Thackeray, J. Electrochem. Soc., **120**, 1502 (1973).
15. J. Revenda, Collect. Czech. Chem. Commun., **6**, 453 (1934).
16. I. M. Kolthoff, C. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1405 (1941).
17. R. Haul, E. Scholz, Z. Elektrochem., **52**, 226 (1948).
18. A. A. Vlček, Collect. Czech. Chem. Commun., **19**, 221 (1954).
19. R. Brdička, V. Hanuš, J. Koutecký, in Progress in polarography (P. Zuman, I. M. Kolthoff, eds.), Interscience, New York, 1962, vol. I, p. 145.
20. R. Brdička, K. Wiesner, Collect. Czech. Chem. Commun., **12**, 138 (1947).
21. J. Koutecký, R. Brdička, Collect. Czech. Chem. Commun., **12**, 337 (1947); J. Amer. Chem. Soc., **76**, 907 (1954).
22. J. Koutecký, Collect. Czech. Chem. Commun., **18**, 11, 183, 311, 597 (1953); **19**, 857, 1045, 1093 (1954); **20**, 116 (1958).
23. R. Brdička, Z. Elektrochem., **64**, 16 (1960).
24. W. Hans, Z. Elektrochem., **59**, 807 (1955).
25. J. Koryta, J. Koutecký, Collect. Czech. Chem. Commun., **20**, 423 (1955).
26. P. Rüetschi, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, **35**, 1957 (1952).
27. P. Delahay, Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 229 (1957).
28. P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3506 (1952).
29. D. R. Crow, Polarography of metal complexes, Academic Press, New York, 1969.
30. P. Delahay, G. L. Stiehl, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3500 (1952).
31. J. Koutecký, Collect. Czech. Chem. Commun., **18**, 311 (1953).
32. См. 2, с. 357.
33. I. M. Kolthoff, E. P. Parry, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5315 (1951); К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Ж. неорганич. химии, **7**, 1824 (1962); Т. А. О' Shea, G. A. Parker, Anal. Chem., **44**, 184 (1972).
34. См. 2, с. 381.
35. М. Brezina, P. Zuman, Polarography in medicine, biochemistry and pharmacy, Interscience, New York, 1956.
36. S. G. Mairanovskii, J. Electroanal. Chem., **6**, 277 (1963).
37. См., например, R. A. F. Bullerwell, J. Polarogr. Soc., **12**, 12 (1966); P. W. Alexander, G. L. Orth, J. Electroanal. Chem., **31**, App. 3 (1971).
38. См. 2, с. 262.
39. См. 2, с. 29.

Глава 4

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

За время существования полярографии было сделано много усовершенствований в постоянноточковом варианте метода. Вместо того, чтобы обсуждать методы в хронологической последовательности их появления, они будут представлены здесь в той последовательности, которая необходима для систематического изложения способов преодоления ограничений, имеющих в классической постоянноточковой полярографии (см. гл. 3). Однако важно отметить, что в некоторых методах улучшения в одном направлении достигаются ценой потерь в другом, и это нужно учитывать при определении эффективности каждого конкретного метода.

4.1. СКОРОСТНАЯ ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ С ПРИНУДИТЕЛЬНО РЕГУЛИРУЕМЫМИ КОРОТКИМИ ПЕРИОДАМИ КАПАНИЯ

Один из недостатков классической полярографии по сравнению с другими аналитическими методами заключается в том, что при естественных периодах капания КРЭ — обычно от 2 до 8 с — необходимы довольно медленные развертки потенциала. Поэтому и время, необходимое для регистрации полярограммы, соответственно получается большим. Скорости развертки потенциала должны быть малыми по двум основным причинам: чтобы сохранить постоянные условия записи кривой потенциал — ток и чтобы обеспечить высокую точность измерения. Одна капля соответствует одной точке на кривой ток — напряжение, и в особенности на круто восходящей части постоянно-токовой полярограммы нужно большое число точек. Очевидно, чем выше скорость развертки, тем меньше получится точек на кривой и, следовательно, тем ниже точность.

В электроаналитических методах со стационарными электродами (вольтамперометрия), такими, как висящий капельный ртутный электрод, платиновый электрод, стеклоуглеродный электрод и т. д. (которые будут обсуждаться в гл. 5), обычно используют высокие скорости развертки потенциала. В уравнения для вольтамперометрии со стационарным электродом входит как параметр скорость развертки потенциала, так что медленность развертки потенциала, характерная для полярографии, отпадает, и точность измерения получается высокой, поскольку кривая ток — напряжение непрерывна. При использовании струйчатых ртутных электродов скорость развертки также не ограничивается. Однако хотя вольтамперометрические методы обеспечивают значительную экономию времени, тем не менее их использование сопряжено с хорошо известными трудностями и недостатками по сравнению с полярографическими методами, так что сочетание высоких скоростей развертки потенциала с методами, основанными на применении КРЭ, заслуживает рассмотрения.

Если в полярографии требуется достигнуть экономии времени путем ускорения развертки потенциала, то единственной реальной возможностью является уменьшение периода капания. В принципе это можно осуществить, используя подходящие стеклянные капилляры или увеличивая высоту ртутного столба, но значительно удобнее механически сбивать или удалять ртутную каплю через выбранный интервал времени и тем самым контролировать и уменьшать период капания. Этот прием предпочтителен, и здесь будет обсуждаться только он. В большинстве приборов, имеющих в продаже, теперь предусмотрена такая возможность (см. гл. 2).

Теоретически период капания можно уменьшать до тех пор, пока частота капания не окажется настолько большой, что ка-

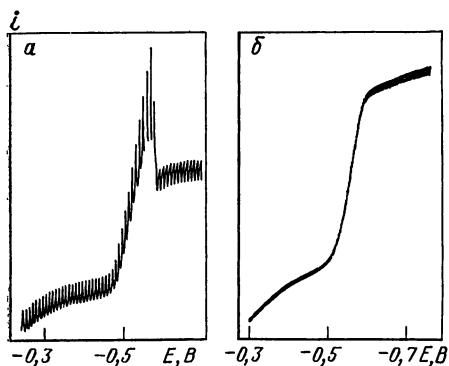


РИС. 4.1. Классическая постоянноточевая полярограмма с максимумом (а) и полярограмма, полученная при периоде капания 0,16 с (б) для $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M Sn}^{IV}$ в 5 M HCl (электрод сравнения Ag|AgCl).

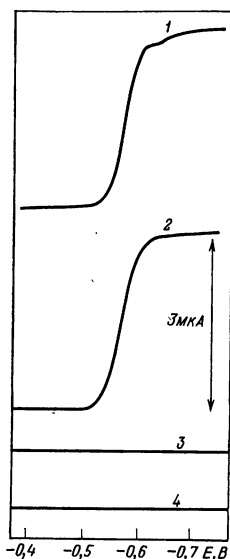


РИС. 4.2. Скоростные постоянноточевые полярограммы раствора 2,5 M HCl + $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd}^{II}$ + $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ трибензиламина (ТБА) при периодах капания 0,05 с (1), 0,1 с (2), 0,2 с (3) и 0,5 с (4) (электрод сравнения Ag|AgCl).

пающий ртутный электрод превратится в струйчатый. По мере уменьшения периода капания неизбежно должны несколько изменяться природа электродных процессов и физические характеристики КРЭ.

Были исследованы разнообразные особенности постоянно-токовой полярографии с малыми регулируемыми периодами капания (см., например, [1—16]). Использование малых регулируемых периодов капания позволяет применять скорости изменения потенциала до нескольких сот милливольт в 1 с. В обычном аналитическом применении полярографии при выполнении большого числа анализов уменьшение длительности регистрации может оказаться существенным достоинством. Однако высокая скорость наложения потенциала является отнюдь не единственным достоинством скоростного метода, как это отмечалось в последних обзорах [9, 13]. Ковер и Коннери [5] использовали капающий ртутный электрод с периодами капания до 5 мс, который они назвали вибрирующим капающим ртутным электродом (ВКРЭ). При этом максимумы не возникают и в отсутствие поверхностно-активных веществ (рис. 4.1), каталитические и кинетические волны можно сильно понизить или устранить полностью. Это является общей особенностью скоростной постоянно-токовой полярографии, так что плохо выраженные кривые, получающиеся с естественными периодами капания, часто значительно улучшаются [8].

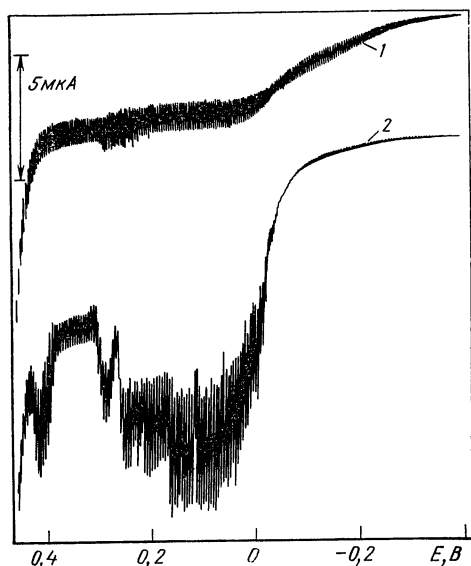


РИС. 4.3. Полярограммы $1,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора иодида на фоне 1 М раствора NaClO_4 , при $t=0,16$ с (1) и 2,9 с (2) [16] (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

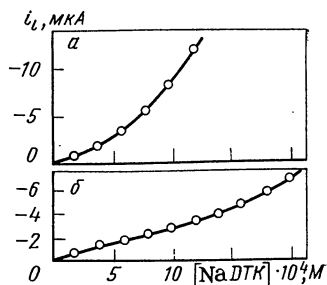


РИС. 4.4. Зависимость общего предельного тока от концентрации диэтилдитиокарбамата натрия (NaDTK) на фоне 1 М раствора NaClO_4 в условиях классической при $t=2,9$ с (а) и скоростной при $t=0,16$ с (б) полярографии [16].

Нарушение работы КРЭ при адсорбции компонентов раствора на поверхности электрода оказывает мешающее влияние. Оно может выразиться в нарушении линейной зависимости сигнала от концентрации электрохимически активного вещества, в аномальном поведении капли или в таком искажении полярографических волн, что удовлетворительное измерение тока становится невозможным. Очевидно, желательно было бы свести эти эффекты к минимуму, а еще лучше — устранить их полностью. Коннери и Ковер [6] исследовали системы, в которых наблюдались адсорбционные явления. Они рассмотрели несколько случаев адсорбции электрохимически неактивных веществ и два примера с адсорбцией продукта электродной реакции и показали, что для этих систем как аналитическое средство ВКРЭ превосходит КРЭ (рис. 4.2).

Другое явление, которое нарушает отклик КРЭ, — это появление на поверхности электрода нерастворимых продуктов реакции, особенно в случае анодных полярографических волн, соответствующих образованию соединений ртути. Аномальное поведение КРЭ, связанное с этим важным классом электродных процессов, было исследовано Кантерфордом и др. [16]. При уменьшении периода капания аномалии и в этом случае исчезают или ослабевают (рис. 4.3 и 4.4).

Рассматривая очевидные достоинства скоростных полярограмм в связи с ускорением анализа и упрощением электродных процессов, приходится удивляться, что скоростной поляро-

графический метод не используется более широко. Однако сообщения и рекомендации, данные в литературе по использованию методов с короткими периодами капания не вдохновляли, и это, вероятно, привело к инертности в их исследовании. Так, в ранней работе Мааса [17] и других авторов [18, 19] сообщается, что уравнение Ильковича для предельного тока при малых периодах капания не всегда соблюдается. Эта работа побудила многих авторов обзоров и учебников сформулировать рекомендацию о том, что полярографические методы следует использовать только при больших периодах капания. Например, Гейровский и Кута [20] пишут, что «период капания должен быть не менее 2 с, так как при меньших периодах капания возникают вихревые движения, которые нарушают диффузионный слой, и ток увеличивается. Наиболее подходят периоды капания с 3 до 5 с». Мейтес в своем учебнике [21] сообщает данные, аналогичные данным Кольтгофа и Лингейна [22].

Однако недавно Ковер и Коннери [7], работая с периодами капания до миллисекундного уровня, установили хорошие корреляции данных со многими теоретическими результатами. Они подчеркнули, что не обнаружили сильного увеличения константы диффузионного тока, найденного другими авторами при периодах капания ниже 2 с. Ковер и Коннери предположили, что отчасти это обусловлено тем, что упомянутые авторы не располагали данными для периодов капания в интервале 0,01—1,0 с, но они отмечают, что имеющиеся для этого интервала другие результаты [3] также соответствуют теории, как это затем было установлено [9, 14].

4.1.1. Быстро капающие ртутные электроды

Разные авторы использовали различные способы получения малых периодов капания. Во многих ранних работах период капания варьировали, изменяя высоту ртутного столба или конструируя капилляры с изменяющейся геометрией. В настоящее время наиболее удобным способом получения коротких периодов капания является механическое встряхивание КРЭ через заданные интервалы времени; таким способом получают более короткие периоды капания, чем при естественном капании. Кажется очевидным, что при разных способах регулирования периода капания и неидентичности выполняемых экспериментов должны наблюдаться аномалии. Фишер и др. [23] сделали такое замечание: «Почему-то сложилось мнение, что КРЭ должен работать при периодах капания между 2 и 6 с; это излишнее упрощение. В случае свободно капающего КРЭ существенно сочетание периода капания со скоростью истечения ртути, а не только периода капания, тогда как в случае регулирования периода капания механическим молоточком более важна величина скорости истечения ртути, чем тот факт, что контролируемый период капания < 2 с».

Эта идея, видимо, получила частичную поддержку в работе Бонда и Охэллорэна [14], которые сознательно исследовали аномалии, встречающиеся в литературе. Оказалось, что если период капания регулировать механически, то уравнение Ильковича (или более сложные его варианты), а также другие полярографические теории остаются справедливыми по крайней мере качественно и при коротких периодах капания. Важно, что в этих условиях получаются прямолинейные графики i_d — концентрация, а для химика-аналитика этот результат является, вероятно, наиболее значительным. Теперь вряд ли есть разумное теоретическое соображение для того, чтобы не пользоваться короткими периодами капания, которые получаются с помощью механического устройства. Некоторое влияние конструкции устройства для сбивания капель может сказаться, но мы здесь этим пренебрежем.

4.1.2. Регистрация, демпфирование и максимальные скорости изменения потенциала

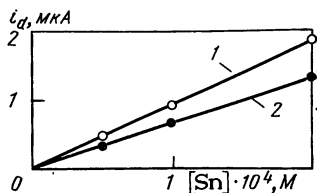
В классической постояннотоковой полярографии скорости развертки потенциала обычно находятся в интервале от 5 до 15 мин·В⁻¹ в зависимости от периода капания и требуемой точности измерения. Так как в случае длительных периодов капания наблюдаются большие колебания тока, то часто приходится демпфировать двухкоординатный самописец, в особенности при низких концентрациях.

В случае скоростной полярографии с чрезвычайно короткими периодами капания рост одной капли занимает очень мало времени. Поэтому колебания тока малы, и необходимость демпфирования полностью отпадает даже при самых низких определяемых концентрациях. Исключение демпфирования — это весьма положительная особенность скоростной полярографии, благодаря которой возможны быстрые измерения с минимальными искажениями при регистрации. Это означает, конечно, что в скоростной полярографии используют максимальные токи, так как средние токи незадемпфированным самописцем непосредственно измерить невозможно. Если скорость срабатывания самописца достаточно велика [24], то единственным ограничением скорости развертки потенциала будет максимально допустимое изменение потенциала за время формирования одной капли — около 5 мВ.

4.1.3. Воспроизводимость

Для любого метода воспроизводимость и точность результатов всегда имеют большое значение. Опыт показывает, что существенная экономия времени в скоростной полярографии достигается не за счет ухудшения этих факторов, как это часто

РИС. 4.5. Зависимость i_d от концентрации олова в условиях классической (1) и скоростной (2) постоянноточковой полярографии при $t=0,16$ с, полученная для электродного процесса $\text{Sn}^{II} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^0$ в 5 М НСl.



случается, когда пытаются ускорить измерение. На деле же иногда наблюдают даже улучшение воспроизводимости [9], что делает этот метод особенно привлекательным.

4.1.4. Зависимость i_d от различных параметров

Зависимость от высоты ртутного столба и периода капания. Как уже отмечалось, при работе с хорошим ударным устройством уравнение Ильковича и его варианты выполняются, по крайней мере качественно, в интервале периодов капания от того значения, которое имеет обычный КРЭ, вплоть до миллисекундного уровня.

Если уравнение Ильковича выполняется, то при увеличении высоты ртутного столба и поддержании периода капания постоянным скорость истечения ртути, а значит, и i_d будут увеличиваться.

Зависимость i_d от $t^{1/6}$, предсказываемая уравнением Ильковича, показывает, что уменьшение i_d при переходе от периода капания 3 с, характерного для обычного метода, к периоду капания 0,16 с, как в скоростном методе, не будет очень большим, так как, например, при $t=3$ с $t^{1/6}=1,2$ с^{1/6}, а при $t=0,16$ с $t^{1/6}=0,74$ с^{1/6}. Другие соображения, такие, как изменение скорости истечения ртути, в этих расчетах не учитывались.

Зависимость от концентрации и пределы обнаружения. На рис. 4.5 показаны графики зависимости i_d от концентрации для скоростной и обычной полярографии. В общем, когда обычным методом получают линейные графики, то и метод скоростной полярографии дает линейные графики. Следует отметить, однако, что если короткие периоды капания в скоростном полярографическом методе влияют на электродный процесс, то эта аналогия между скоростным и обычным методами не обязательно будет соблюдаться. Например, когда путем использования коротких периодов капания устраняются адсорбция или другие поверхностные явления (см. рис. 4.2—4.4), то скоростной метод может дать линейный график, а обычная постоянноточковая полярография — нелинейный. Рис. 4.5 четко иллюстрирует то положение, что в скоростном постоянноточковом методе получаются меньшие фарадеевские токи.

Предел обнаружения в скоростной постоянноточковой полярографии во многих случаях оказался равным приблизительно 10^{-5} М, т. е. несколько выше, чем в классической постоянноточ-

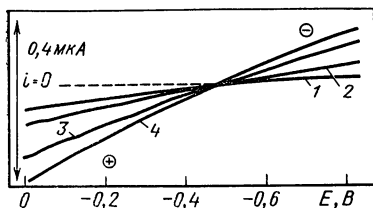


РИС. 4.6. Полярограмма 0,25 М раствора $K_2C_2O_4$ (фона) при периоде капания 2 с (1), 0,4 с (2), 0,1 с (3), 0,05 с (4) (электрод сравнения $Ag|AgCl$) [46].

ковой полярографии. Этот предел обнаружения, естественно, менее благоприятен, чем в классической постоянноточковой полярографии, и это потому, что при уменьшении периода капания отношение фарадеевского тока к току заряжения уменьшается. На рис. 4.6 показана зависимость тока заряжения от периода капания; можно видеть, что при уменьшении периода капания он возрастает. На рис. 4.5 уже было показано, что при уменьшении периода капания уменьшается и фарадеевский ток. В первом приближении для диффузионного процесса фарадеевский ток i_F пропорционален $ct^{1/2}$. Ток заряжения i_C пропорционален $t^{-1/2}$ и не зависит от c . Поэтому

$$\frac{i_F}{i_C} = k \frac{ct^{1/2}}{t^{-1/2}} = kct^{1/2} \quad (4.1)$$

где k — константа при данном потенциале; c — концентрация; t — период капания.

Следовательно, при нормальных периодах капания, например, 4 с:

$$\left(\frac{i_F}{i_C} \right)_{\text{класс}} = 2kc \quad (4.2)$$

Для коротких, регулируемых периодов капания, например, 0,16 с:

$$\left(\frac{i_F}{i_C} \right)_{\text{скор}} = 0,4kc \quad (4.3)$$

Поэтому при любой данной концентрации отношение фарадеевского тока к току заряжения в условиях скоростной полярографии менее благоприятно.

Таким образом, скоростную полярографию можно выразить через кривую ток — время на ранней стадии жизни капли, и полученные на этой основе уравнения дают приемлемое описание этой разновидности постоянноточковой полярографии. Устранение влияния адсорбции и кинетики химических стадий, таким образом, можно понять, если учесть, что кривые ток — время, порою очень сложные на позднем этапе жизни капли, как правило, более нормальны на ранних стадиях, т. е. в условиях эффективной регистрации скоростных полярограмм.

Поскольку доступны периоды капания вплоть до миллисекундного уровня, в постоянноточковой полярографии можно ис-

пользовать временную шкалу в четыре и больше порядка величины, так что осложнения от кинетики стадии $B \xrightarrow{k} C$ электродного процесса $A \xrightarrow{e^-} B \xrightarrow{k} C$ можно устранить (см., например, [5, 9, 13]). Кинетические и каталитические процессы часто характеризуются сложными предельными токами, нелинейными функциями концентрации, и так как такие процессы аналитически нежелательны, то возможность устранять эти стадии при сохранении полезного уровня сигнала от диффузионного процесса является весьма ценной. На рис. 4.7 представлены графики зависимости предельного тока от периода капания для трех систем [5]. Кинетическая (формальдегид) и каталитическая (восстановление нитрата, катализируемое ураном) волны снижаются значительно быстрее, чем диффузионная волна кадмия.

Для систем, электродные процессы в которых заторможены адсорбцией, улучшение полярографических показателей в скоростных условиях было приписано уменьшению периода капания и ускорению образования поверхности электрода, что в сумме уменьшает степень заполнения поверхности [6, 13]. По всем признакам, адсорбция электрохимически неактивных веществ протекает довольно медленно [13], так что применением очень коротких периодов капания можно эффективно устранять ингибирующее действие даже сильно поверхностно-активных веществ. Если адсорбируются продукты электродных процессов, то сигнал (зависимость i_l от концентрации) при коротком периоде капания получается прямолинейным в значительно более широком интервале. Это было продемонстрировано на

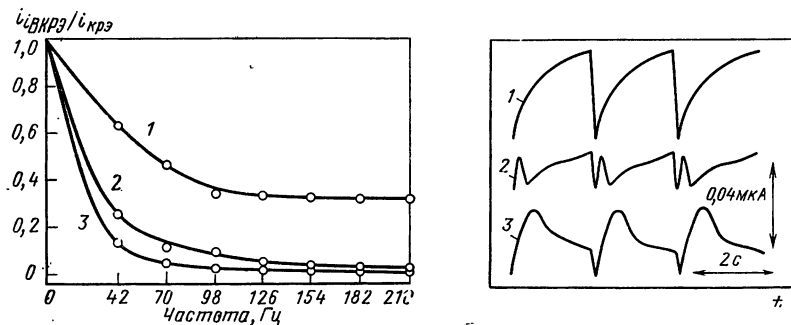


Рис. 4.7. Зависимость предельного тока от периода капания ВКРЭ для диффузионной и кинетических волн при составе растворов:

1 — 4,0 мМ $\text{Cd}^{II} + 0,1 \text{ M KNO}_3$; 2 — 4,0 мМ + формальдегид + 0,102 М NaOH ; 3 — 0,02 мМ $\text{U}^{VI} + 0,100 \text{ M KCl} + 0,01 \text{ M HCl} + 1,00 \text{ мМ KNO}_3$ [13].

РИС. 4.8. Кривые ток — время для $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ сульфида в 1 М растворе NaClO_4 при периоде капания 2,0 с и потенциалах —0,250 В (1), —0,625 В (2) и —0,675 В (3) (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [16].

метиленовой голубой, мышьяке (III), хинине, хинолине и 3-аминохинолине [6, 15].

Эти же рассуждения справедливы для случая образования пленки. Появление второй постоянноточковой волны указывает на ингибирование электродного процесса, когда поверхность электрода полностью покрывается пленкой продукта реакции. Так как при коротких периодах капания скорость образования поверхности выше, то концентрация продукта реакции, при которой поверхность электрода покрывается полностью, должна быть выше в скоростных условиях. Это положение подтверждено на ряде систем путем определения концентрации в зависимости от периода капания, при которой появляется вторая волна [16]. Например, для сульфида в классических условиях ($t = 2,9$ с) вторая волна появляется при концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М, а при периоде капания 0,16 с ее не видно до концентрации $7 \cdot 10^{-4}$ М (ср. рис. 5, а и 5, в в [16]).

Конечно, если периоды капания достаточно короткие, то во всем интервале концентраций наблюдается только одна волна. На рис. 4.8 показаны кривые ток — время, полученные для анодной волны сульфид-ионов. Когда суммарный электродный процесс является диффузионным, ток пропорционален $t^{1/2}$ (рис. 4.8, кривая 1), но в той области потенциалов, в которой пленки продукта реакции ингибируют электродный процесс, кривые имеют существенно иную форму (кривые 2 и 3). Однако четко видно, что на очень ранней стадии жизни капли, когда эффективно выполняются скоростные полярографические измерения, наблюдается почти нормальная форма (т. е. $i \sim t^{1/2}$) независимо от поведения на более поздней стадии жизни капли.

4.1.5. Определение чисел электронов для ступенчатых электродных процессов

Если с участием одного комплекса протекает несколько электродных процессов при разных потенциалах и все предельные токи диффузионные то, согласно уравнению Ильковича, отношение разных значений i_d должно быть близким к отношению чисел электронов, участвующих в электродных процессах. Однако в условиях классического метода период капания, как это хорошо известно, заметно зависит от потенциала, что следует из так называемых электрокапиллярных кривых, обычно используемых для исследования пограничных явлений. Следовательно, $m^{2/3}t^{1/6}$ в уравнении Ильковича зависит от потенциала, и отношение значений i_d двух последовательных электродных процессов при существенно различающихся потенциалах может привести к ошибочным представлениям о числах электронов в соответствующих электродных процессах. Напротив, в скоростном полярографическом методе период капания регу-

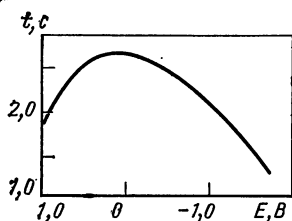


РИС. 4.9. Зависимость периода капания от потенциала в 0,1 М растворе перхлората тетраэтиламмония в ацетоне [9] (электрод сравнения Ag|AgCl) [9].

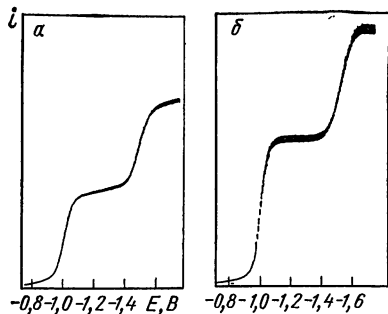


РИС. 4.10. Скоростная (а) и классическая (б) постоянноточковые полярограммы Pt(Дтацац)₂ в ацетоне на фоне 0,1 М раствора перхлората тетраэтиламмония (электрод сравнения Ag|AgCl) [9, 26].

лируется, и поэтому не зависит от потенциала. Это устраняет переменную, характерную для полярографии.

На рис. 4.9 показан график зависимости периода капания от потенциала, построенный по данным, полученным классическим методом. На рис. 4.10 сопоставляются скоростная и классическая постоянноточковые полярограммы [26] восстановления Pt(Дтацац)₂ в ацетоне (Дтацац⁻ — дитиоацетилацетонат). На классической полярограмме i_d для двух электродных процессов $\text{Pt}^{II} \xrightarrow{e^-} \text{Pt}^I \xrightarrow{e^-} \text{Pt}^0$ получаются разными, а на скоростной полярограмме, как и ожидалось, они почти одинаковы, а это показывает, что в двух электродных процессах участвуют одинаковые числа электронов.

То, что это применение скоростного полярографического метода возможно, опять-таки подтверждают ранние наблюдения, согласно которым уравнением Ильковича можно успешно пользоваться и при коротких периодах капания.

4.1.6. Возможности применения метода

Высокие скорости развертки потенциала в скоростном полярографическом методе используют при исследовании в среде фтористоводородной кислоты [27], при исследовании комплексов [28] и с целью расширения интервала потенциалов, когда конечный подъем тока в кислых растворах обусловлен восстановлением ионов водорода [29].

Применение этого метода при анализе протекающих или перемешиваемых растворов также, видимо, представляет интерес [13] (см. также разд. 4.2).

Резюмируя, можно отметить, что основным преимуществом скоростной полярографии является сокращение длительности регистрации полярограмм до секунд. Единственный недостаток

метода — увеличение предела обнаружения вследствие менее благоприятного отношения фарадеевского тока к току заряжения. Вообще же автор полагает, что скоростная полярография — наиболее значительное усовершенствование постоянно-токовой полярографии [9, 13].

4.2. ВРАЩАЮЩИЕСЯ КАПАЮЩИЕ РТУТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Много усилий было затрачено на то, чтобы приспособить КРЭ для непрерывного анализа перемешиваемых или протекающих растворов [30]. Вибрирующий капающий ртутный электрод, описанный Коннери и Ковером [13], и рассмотренные выше электроды с короткими регулируемыми периодами капания успешно применяют в анализе перемешиваемых растворов. Однако получение коротких периодов капания путем вибрации или периодических механических ударов по электроду исключает герметичность системы. Мортко и Ковер [31, 32] сконструировали устройство для вращения капающего ртутного электрода с частотой до 7000 оборот/мин и получения коротких периодов капания. Они установили, что предельные токи восстановления кадмия в 0,1 М растворе KNO_3 не зависят от скорости протекания раствора в интервале 0,001—0,5 л/мин при частоте вращения 7000 оборот/мин с использованием специальной ячейки. В условиях классической постоянно-токовой полярографии в протекающих растворах сигнал искажается конвективными потоками, так что этот метод не годится для непрерывного контроля растворов, которые могут быть и неподвижными, и сильно турбулентными в разных точках и в разные моменты времени. Кроме того, короткие периоды капания вращающегося КРЭ позволяют устранить или сильно ослабить кинетические и адсорбционные эффекты, и это в сочетании с нечувствительностью к случайным конвективным токам, возникающим от движения раствора, делает метод идеальным для непрерывного анализа протекающих растворов.

Помимо эффектов коротких периодов капания в случае вращающегося КРЭ необходимо рассмотреть также влияние вращения электрода на процесс массопереноса. Это влияние значительно сильнее влияния вибрации электрода, вызванной механическими ударами по электроду в скоростной постоянно-токовой полярографии. Кольтгоф и Окинака нашли, что чувствительность определения с вращающимся капающим ртутным электродом [33—36] выше чувствительности определения с невращающимся капилляром вследствие увеличения отношения фарадеевского тока к току заряжения. Ясно, что в дополнение к положительному эффекту от уменьшения периода капания вращение электрода ослабляет некоторые нежелательные явления [31, 32].

4.3. ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИЕМА СРАВНЕНИЯ ТОКОВ

В методе скоростной полярографии имеется один недостаток, заключающийся в том, что с уменьшением периода капания снижается отношение фарадеевского тока к току заряжения. Если же ток измерять в конце жизни капли, то, напротив, чем больше период капания, тем благоприятнее отношение фарадеевского тока к току заряжения и тем ниже предел определяемых концентраций.

Следовательно, если регистрировать ток, протекающий через ячейку, только в конце жизни капли, например в течение последних 5—20 мс 5-секундного периода капания, а не в течение всего периода капания, то чувствительность в постоянно-токовой полярографии станет оптимальной. С помощью схемы «сравнение и запоминание» и современной электронной техники такого рода измерения не составляют труда. На рис. 4.11 показана кривая, полученная методом постоянно-токовой полярографии с использованием приема сравнения токов; видно, что эта кривая происходит от i — E -кривой в классической постоянно-токовой полярографии.

Подобное измерение предусмотрено во многих доступных приборах, и оно стало составной частью современных схем, используемых в полярографии. Этот метод известен также под названиями стробированной или таст-полярографии. Однако термин «полярография с использованием приема сравнения токов» предпочтителен и используется здесь потому, что он точно отражает принцип этого метода. Кроме того, сравнение токов в конце периода капания играет доминирующую роль во многих современных полярографических методах и в дальнейшем оно, вероятно, будет принято как нормальный метод регистрации полярографических i — E -кривых даже при использовании коротких периодов капания, как в скоростной полярографии.

Увеличение чувствительности этого метода измерений по сравнению с чувствительностью классической постоянно-токовой полярографии является лишь символическим (особенно по сравнению с постоянно-токовыми полярограммами, полученными на незадемпфирован-

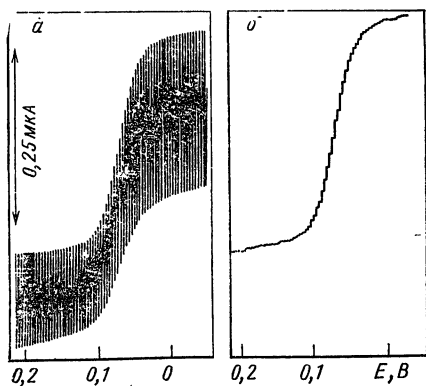


РИС. 4.11. Классическая постоянно-токовая полярограмма (а) и постоянно-токовая полярограмма с использованием приема сравнения токов (б) при том же периоде капания (2 с), полученные для $1 \cdot 10^{-4}$ М Си в 1 М растворе NaNO_3 (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [25].

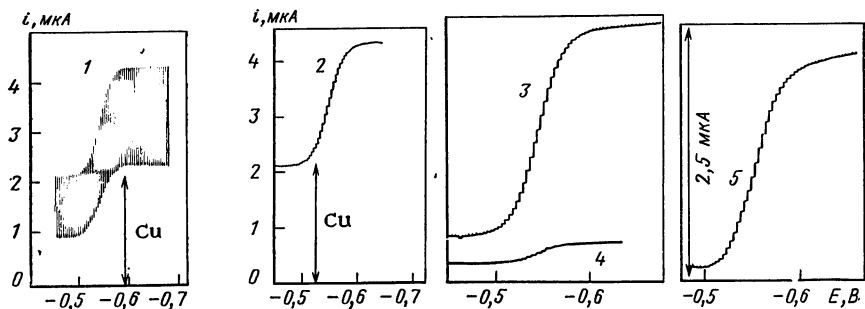


РИС. 4.12. Постоянноточковые полярограммы Cd^{II} и Cu^{II} на фоне $0,5 \text{ M NaClO}_4$, полученные методом классической полярографии с естественным капанием (1), с использованием регулирования периода капания (2–5), приема сравнения токов (2–5) и растяжения шкалы в 10 раз (3, 5):

1, 2 — $[\text{Cd}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}] = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3, 4 — $[\text{Cd}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}] = 6,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5 — $[\text{Cd}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}] = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [45].

ном приборе, зарегистрированными малоинерционными двухкоординатными самописцами) и, как будет видно из дальнейшего, есть несколько значительно лучших методов устранения тока заряжения. Реальное улучшение заключается в форме получающейся записи. Эффективное устранение осцилляций, обусловленных непрерывным ростом и падением ртутных капель, обеспечивает получение гладких i – E -кривых. Отпадает необходимость демпфирования аппаратуры: так как при обычных периодах капания за период сравнения токов площадь поверхности электрода изменяется мало, то и осцилляции ничтожны. Этим методом получают более простые полярограммы, которые можно точнее обработать, чем в нормальной постоянноточковой полярографии, в которой излишние осцилляции сильно затрудняют измерения. Эти кривые легко описать с помощью аппроксимационных формул, которые используют при обработке на ЭВМ и для компенсации емкостного тока [37].

Изучение литературы [37–48] показало, что большинство выявленных достоинств измерения с использованием приема сравнения токов обусловлено скорее «сглаженной» формой записи, а не увеличением чувствительности. Рис. 4.12 иллюстрирует преимущество такого рода измерений для анализа смесей. Скоростной полярографический метод был применен в сочетании с приемом сравнения токов с периодом капания 50 мс [46]. Дальнейшее увеличение чувствительности при очень больших периодах капания, к сожалению, сопровождается увеличением вероятности возникновения максимумов, адсорбционных проблем и необходимостью применения малых скоростей развертки. Поэтому метод с использованием приема сравнения токов обычно применяют при периодах капания $0,5$ – 5 с , а не при очень больших периодах капания.

В этом эксперименте применяют механическое регулирование периода капания, так что точно известен период капания,

и он не зависит от потенциала. Последовательность операций при регистрации полярограмм с использованием приема сравнения токов у разных приборов несколько различна, но в основном она такова. В определенный период времени, обычно за 5—20 мс до падения капли, ток сравнивают и измеряют. Затем эту точку наносят на i — E -кривую. В момент падения капли запускают схему сравнения и запоминания, которая удерживает кажущееся значение тока по оси Y самописца постоянным на уровне, считанном в период сравнения, в то время как потенциал, или ось X , смещается нормально, с заданной скоростью развертки. За период капания следующей капли на кривую наносят новое значение тока, соответствующее новому потенциалу. Поэтому постояннотоковую полярограмму с использованием приема сравнения токов строят из ряда ступенек, причем восходящая часть соответствует временному интервалу, в течение которого ток сравнивается, а горизонтальная часть соответствует временному интервалу, в течение которого значение тока удерживается на уровне, соответствующем отсчету максимального тока в конце периода капания предшествующей капли. Естественно, если ступеньки очень близки друг к другу, что достигается при коротких периодах капания или медленной развертке потенциала, то получается гладкая i — E -кривая, свободная от осцилляций.

4.4. ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ С УСРЕДНЕННЫМИ ТОКАМИ

В полярографии с использованием приема сравнения токов эффективно применяют максимальные токи и устраняют большие флуктуации тока, обусловленные ростом и падением капель КРЭ. Чтобы получить сигнал, пропорциональный среднему, а не максимальному току, проходящему через ячейку, можно использовать фильтр низкой частоты, который обеспечивает линейное демпфирование. Это можно осуществить параллельным T -фильтром [49—54]. Важно устранить нелинейность преобразований самописцем [53, 55]. Для КРЭ, имеющих период капания до 5 с, был сконструирован квадрупольный T -, RC -фильтр, оканчивающийся RC -цепочкой с малой константой времени. Было показано, что для КРЭ, имеющих более короткие периоды капания (около 0,5 с), наиболее подходит сдвоенный параллельный T -, RC -фильтр. С помощью фильтров низкой частоты, усредняющих ток, получается сигнал напряжения, который хорошо воспроизводится, пропорционален среднему току и удобен для ввода в двухкоординатный самописец или в компьютер для взятия производных, как это будет описано в разд. 4.5. На рис. 4.13, б показана полярограмма с усреднением тока; сразу же видны достоинства i — E -кривой такой формы. Можно отметить, что как и для многих других методов, в этом способе

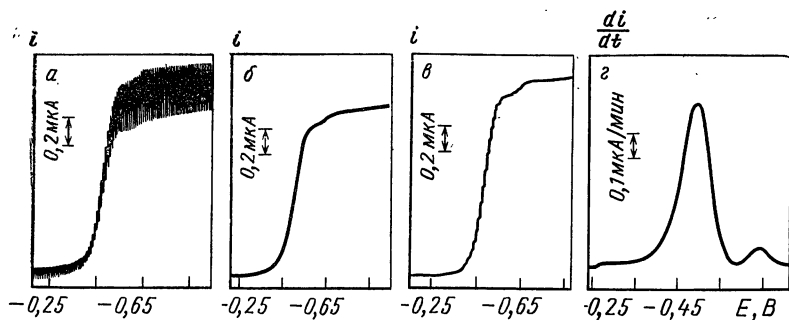


РИС. 4.13. Примеры разных способов регистрации в постоянноточковой полярографии для раствора $2,5 \cdot 10^{-4}$ М $Tl^{+} + 1 \cdot 10^{-5}$ М $Cd^{2+} + 0,1$ М $KCl + 0,001$ М HCl :

а — незадемпфированная регулярная полярограмма; б — средний ток, регулярная полярограмма (квадрупольный параллельный T -, RC -фильтр); в — максимальный ток, регулярная полярограмма (контроль пика); г — первая производная полярограмма (квадрупольный параллельный T -, RC -фильтр и производный компьютер) (электрод сравнения нас. КЭ) [53].

измерения тока также, в общем, предпочтительно использовать короткие регулируемые периоды капания [50].

Применение параллельных T -фильтров для регистрации постоянноточковых полярограмм с усреднением токов во многих отношениях превосходит использование обычного RC -демпфирования, так как данные в конечной форме, если это необходимо, очень удобны для аналого-цифровой обработки. Кроме того, при таком методе измерения средних токов меньше искажается регистрируемая волна. Были записаны полярограммы растворов почти такого же состава, как на рис. 4.13, методами сравнения токов, T -фильтра и RC -демпфирования [41, 42, 47, 53]. Волны таллия и кадмия не разрешались при обычном RC -демпфировании, но разрешались в обоих остальных методах регистрации постоянноточковых полярограмм.

Можно сказать, что методы с использованием приема сравнения токов или T -фильтра по характеристикам во многих отношениях эквивалентны. В одном методе для регистрации максимальных токов используют схему сравнения и запоминания, а в другом регистрируют средние токи с помощью параллельных T -фильтров, так что в настоящее время для регистрации этих двух типов токов имеются прекрасные электронные устройства. В будущем предпочтение может быть отдано первому методу, так как в ряде других важных полярографических методов, таких, как импульсная полярография, также нужно использовать максимальные токи. Поэтому современные тенденции к конструированию полифункциональных приборов могут привести к тому, что этот способ измерения станет непременной частью полярографической аппаратуры, а новая схема для усреднения токов будет вводиться не часто. Однако автор полагает, что оба эти варианта должны стать «нормальными»

способами измерения в аналитическом применении постоянно-токовой полярографии, а использование сильно демпфирующих RC -цепей для измерения средних токов со временем должно быть полностью заменено этими двумя значительно лучшими способами измерений.

4.5. ПРОИЗВОДНАЯ ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

В этом методе регистрируют зависимости di/dE или $(\Delta i/\Delta E)_{\Delta E \rightarrow 0}$ от E и получают кривые в виде пиков, а не волн. На рис. 4.14 показана производная полярограмма, зарегистрированная с помощью RC -цепи. Описано одновременное определение феназин-1-карбоновой кислоты и 2-гидроксифеназина в упаренном хлороформном экстракте *Pseudomonas aureofaciens* в щелочном фосфатном буферном растворе с помощью схемы такого рода [57]. Развитие производной постоянно-токовой полярографии задержалось в связи с тем, что она вносит нежелательные приборные погрешности и дает результаты, не согласующиеся с теоретическими [58]. Поэтому, несмотря на то что регистрация кривых зависимости di/dE от E сулит значительные преимущества, авторы обзоров, посвященных этому методу, до недавнего времени полагали, что вследствие приборных характеристик для количественных измерений она непригодна [58]. Оригинальные методы, основанные на использовании двух синхронизированных КРЭ, дифференцирующих RC -цепей [59—64] и других приемов, были критически рассмотрены Шмидтом и Штакельбергом [58]; эти методы вряд ли займут место в современной аналитической практике.

Однако с помощью совершенной аппаратуры и при внимательном оформлении эксперимента получают прекрасные производные постоянно-токовые полярограммы. Этот метод конкурирует со многими более сложными методами, такими, как импульсная, переменноточковая и квадратно-волновая полярография, в простоте аппаратуры и ее использования [54]. Для обратимых электродных процессов можно зарегистрировать удовлетворительные первую и вторую

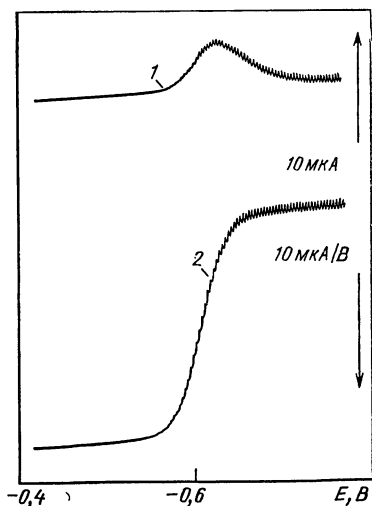


РИС. 4.14. Производная полярограмма, зарегистрированная с помощью RC -цепи (1) и классическая постоянно-токовая полярограмма (2) $1 \cdot 10^{-3} M$ раствора кадмия в $1 M$ HCl (электрод сравнения $Ag|AgCl$).

производные постоянноточковые полярограммы при концентрации до 10^{-7} М [56].

Возможный способ получения хороших производных можно предложить, если рассмотреть саму природу полярографического метода. При использовании нормального постоянноточкового полярографического метода любое дифференцирование будет давать производную от $i-t$ -кривой каждой капли, что ведет к чрезвычайно большим осцилляциям. Чтобы устранить это нежелательное явление, необходимо очень сильное демпфирование детектирующей системы, и тогда получится такая кривая, как на рис. 4.14. Но такое демпфирование может привести к серьезному нарушению работы прибора. Таким образом, в классической постоянноточковой полярографии именно вид $i-t$ -кривой каждой капли уменьшает надежду на успешное использование производной постоянноточковой полярографии, поскольку трудно получить хорошую производную от полного отклика ячейки.

Очевидным решением проблемы получения хороших производных постоянноточковых полярограмм и преодоления отмеченной трудности является взятие производной после того, как данные получены либо методом, в котором используется прием сравнения токов, либо методом усреднения токов во времени

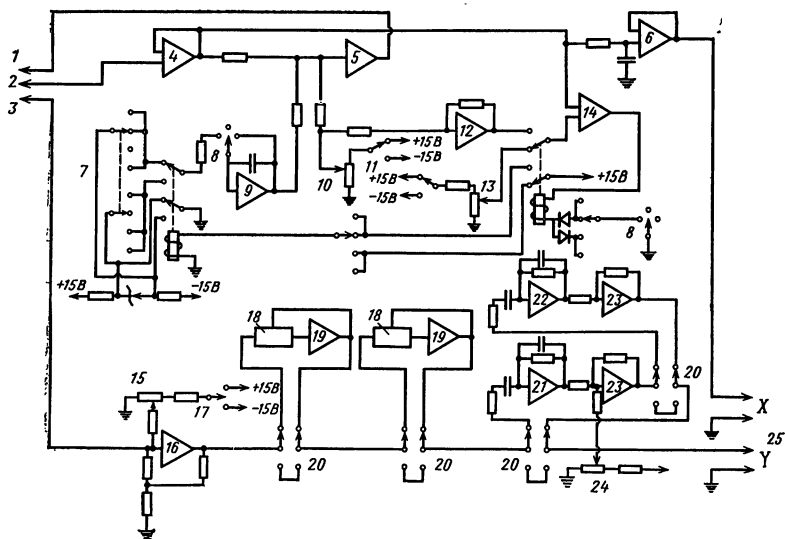
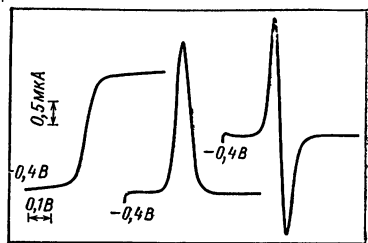


РИС. 4.15. Схема полярографа для производной постоянноточковой полярографии [54]:

1 — вспомогательный электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — рабочий электрод; 4 — потенциостат; 5 — управляющий усилитель; 6 — узел для коррекции оси потенциалов; 7 — переключатель направления и кратности развертки; 8 — переключатель для запуска установки начального потенциала; 9 — генератор развертки; 10 — переменное сопротивление для установки начального потенциала; 11 — переключатели инвертора начального потенциала; 12 — инвертор начального потенциала; 13 — переменное сопротивление для установки предела развертки; 14 — детектор предела развертки; 15 — узел установки начального тока; 16 — усилитель тока; 17 — переключатель направления тока; 18 — фильтр; 19 — усилитель; 20 — выключатель; 21 — блок первой производной; 22 — блок второй производной; 23 — инвертор; 24 — узел установки производной цепи; 25 — самописец.

РИС. 4.16. Постоянноточковая, первая и вторая производные полярограммы при регулируемом периоде капания 0,5 с для раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М Cd^{II} + 1 М KCl + +0,001 М HCl (каждая полярограмма записана трижды) [54].



(параллельный T -фильтр), т. е. применить схему нахождения производной для двух ранее описанных постоянноточковых полярографических методов, в каждом из которых осцилляции тока от роста и падения ртутных капель эффективно устранены.

На рис. 4.15 показана схема полярографа для производной полярографии [54]. В этой модели использован трехэлектродный потенциостат, электронный генератор линейной развертки потенциала ячейки, эффективное отфильтровывание флуктуаций сигнала (параллельный T - и RC -фильтры), схема усреднения по времени, а для получения первой и второй производных полярограмм — производная компьютерная цепь. Эта аппаратура в течение некоторого периода времени интенсивно использовалась в Окриджских национальных лабораториях [49—54, 56], и согласно имеющимся в литературе данным, характеристики прибора очень хорошие (особенно при коротких периодах капания около 0,5 с): он обеспечивает почти теоретический

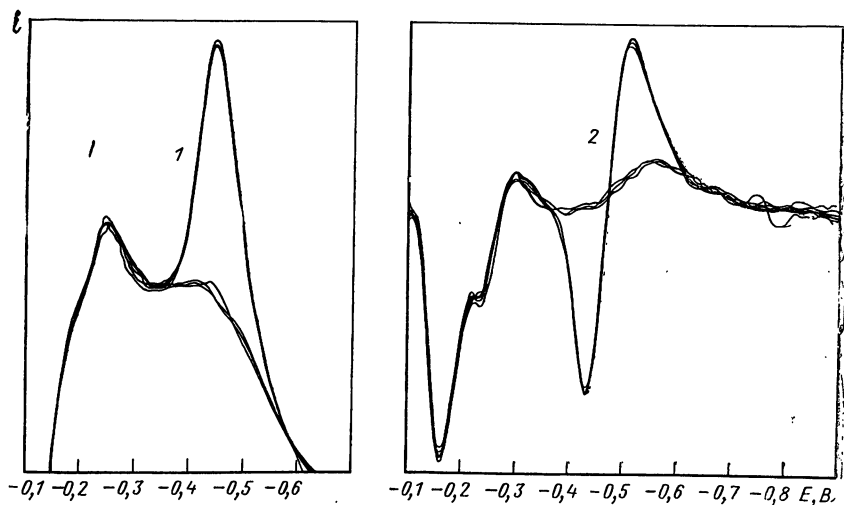


РИС. 4.17. Полярограммы первой (1) и второй (2) производных, полученные на потенциостатическом производном полярографе в Окриджских национальных лабораториях; КРЭ по Смолеру, $t = 0,5$ с, скорость развертки 3 В/мин; растворы: 0,1 М HCl и 0,1 М HCl + $5 \cdot 10^{-6}$ М Pb (электрод сравнения нас.КЭ)..

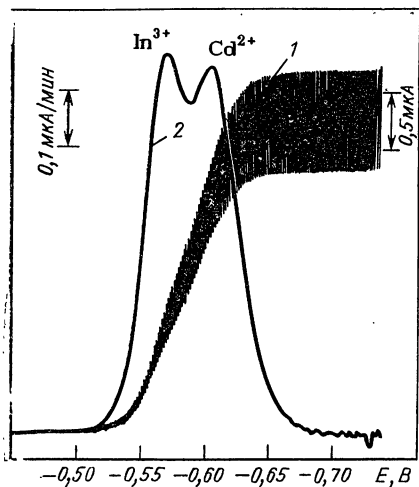


РИС. 4.18. Классическая (1) и производная (2) постояннотокковые полярограммы, полученные для раствора $1 \cdot 10^{-4} \text{ M In}^{3+} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd}^{2+}$ в $0,1 \text{ M KCl}$ (классическая — незадемпфировано; производная — квадрупольный параллельный T-, RC-фильтр, усредняющий ток; электрод сравнения нас. КЭ) [53].

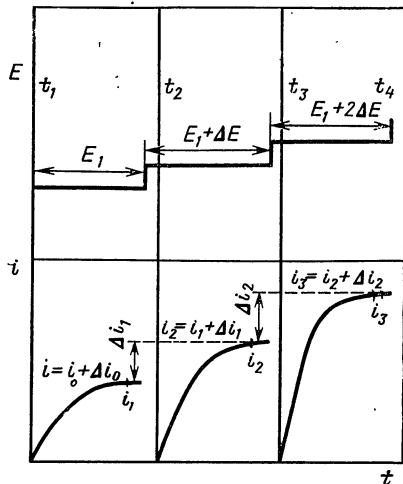
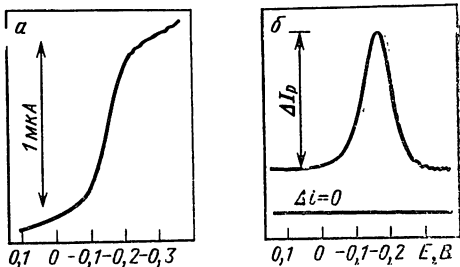


РИС. 4.19. Принцип производных методов, основанных на измерении разностей токов на следующих друг за другом каплях.

сигнал, высокую воспроизводимость и чувствительность, существенно лучшую, чем в методе постояннотокковой полярографии [54, 56]. Из рис. 4.16 видно, что воспроизводимость трехкратных записей полярограмм при умеренных чувствительностях определяется толщиной пера самописца. Рис. 4.17 показывает, что и при высоких чувствительностях прибор работает превосходно. Вклад остаточного тока или тока заряжения в этом методе, в общем, меньше, чем при использовании нормальной постояннотокковой полярографии [46]. Разрешающая способность при взятии производной, т. е. при использовании пиков, а не кривых S-образной формы, конечно, тоже улучшается, и рис. 4.18 демонстрирует это. В литературе появились сообщения о применении этого метода [53, 65], которые подтверждают, что производная постояннотокковая полярография в таком виде «достигла совершеннолетия» и может рассматриваться как значительное усовершенствование постояннотокковой полярографии.

Метод производной с использованием сравнения токов [66, 67] привлек значительно меньше внимания, хотя в принципе он, по-видимому, имеет те же достоинства. В постояннотокковой полярографии с использованием приема сравнения токов приращение потенциала составляет, например, 5 мВ на каждую каплю. Ток измеряют периодически, но каждый раз незадолго до отрыва капли. В производной полярографии с использовани-

РИС. 4.20. Постоянноточковая (а) и псевдопроизводная (б) полярограммы, полученные с использованием приема сравнения токов для $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Fe}^{\text{III}}$ в $0,25 \text{ M}$ растворе $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $t=0,5 \text{ с}$ (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$).



ем приема сравнения токов регистрируется разность (Δi) между двумя последовательными значениями тока (или $\Delta i/\Delta E$) в зависимости от потенциала. Так как ΔE постоянна, то график $\Delta i-t$ или $\Delta E-t$ представляет собой кривую, имеющую форму производной. Рис. 4.19 иллюстрирует принцип этого метода, а на рис. 4.20 показан пример псевдопроизводной полярограммы с использованием приема сравнения токов. Конечно, чем меньше величина ΔE , тем ближе кривая к математической производной di/dE .

Было установлено [46], что как и в методе производной с усреднением токов лучшие результаты получаются при коротких периодах капания и при умеренно больших скоростях развертки. Эти условия соответствуют методу, который можно назвать скоростной производной постоянноточковой полярографией, и при оптимальной настройке прибора и высоких скоростях развертки в нем будут сведены к нулю и максимумы, и адсорбционные явления.

Следует отметить, что если ΔE не стремится к нулю, то измеряемая высота пика I_p , будучи линейной функцией концентрации, зависит от скорости развертки и периода капания. Поэтому полярограммы анализируемого и стандартного растворов нужно регистрировать при одной и той же скорости развертки. Даже если это условие и не имеет теоретического основания, его все равно рекомендуется выполнять, поскольку риск внесения приборных ошибок при записи производных велик. Многие приборы, выпускаемые серийно, в которых предусмотрен режим регистрации производных полярограмм, вносят небольшую зависимость от скорости развертки. Причина этого заключается, главным образом, в низком качестве электронных устройств, используемых для получения производных.

Здесь особенно уместно подчеркнуть то положение, которое должно быть очевидным для большинства специалистов, использующих инструментальный анализ. А именно: в качестве общей меры предосторожности настоятельно рекомендуется регистрировать полярограммы и стандартного, и анализируемого растворов настолько это возможно в идентичных условиях.

Теория истинной производной постоянноточковой полярографии очень проста. Для обратимого электродного процесса, в

котором окисленная и восстановленная формы растворимы, в гл. 3 было показано, что

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (4.4)$$

или

$$i = \frac{i_d}{1 + e^x} \quad (4.5)$$

где $x = (nF/RT) (E - E'_{1/2})$.

Дифференцируя уравнение (4.5), получаем:

$$\frac{di}{dE} = -i_d e^x (1 + e^x)^{-2} \frac{nF}{RT} \quad (4.6)$$

Максимальная величина di/dE — это пиковый ток I_p , и он определяется условием $d^2i/dE^2 = 0$. Так как

$$\frac{d^2i}{dE^2} = i_d \left(\frac{nF}{RT} \right)^2 \frac{e^x (e^x - 1)}{(1 + e^x)^3} \quad (4.7)$$

это условие выполняется при $e^x = 1$; это значит, что $di/dE = I_p$, когда $x = 0$ или $E = E'_{1/2}$, так что

$$I_p = -\frac{i_d}{4} \left(\frac{nF}{RT} \right) \quad (4.8)$$

Так как i_d является линейной функцией концентрации, то и I_p пропорционален концентрации для обратимого электродного процесса. Подставляя уравнение (4.8) в уравнение (4.6) и положив, что di/dE равно I , получим:

$$I = 4I_p \frac{\exp [(nF/RT) (E - E'_{1/2})]}{[1 + \exp (nF/RT) (E - E'_{1/2})]^2} \quad (4.9)$$

или

$$E = E'_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right] \quad (4.10)$$

Таким образом, график зависимости E от $\lg \{ (I_p/I)^{1/2} \pm [(I_p - I)/I]^{1/2} \}$ должен представлять собой прямую линию с наклоном $2(2,303 RT/nF)$, и этот факт можно было бы использовать для определения обратимости в производной постоянно-токовой полярографии. В действительности же для определения обратимости чаще пользуются полушириной производной полярограммы.

Рассмотрение уравнения (4.10) показывает, что E на половине высоты пика равно

$$E = E'_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln (\sqrt{2} - 1) \quad (4.11a)$$

или

$$E = E'_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln (\sqrt{2} + 1) \quad (4.11b)$$

Вычитая уравнение (4.11а) из уравнения (4.11б), для полуширины пика $\Delta E_{p/2}$ получим:

$$\Delta E_{p/2} = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} = \frac{4RT}{nF} \ln (\sqrt{2}+1) = 1,52 \cdot 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (4.12)$$

При 25 °С $\Delta E_{p/2}$ имеет значение, близкое к 90/ n мВ, и этот простой анализ является удобным способом определения обратимости электродного процесса по его постоянноточковой производной полярограмме. Кроме того, по уравнению (4.9) легко можно вычислить величины I/I_p в зависимости от $E-E^r_{1/2}$ и эту зависимость использовать для исследования обратимости по всей волне.

На кривой второй производной имеется максимум $(\Phi_p)_{\max}$ и минимум $(\Phi_p)_{\min}$, как это показано на рис. 4.16. Расчеты, аналогичные приведенным выше для di/dE , приводят к следующим выражениям:

$$(\Phi_p)_{\max} = -(\Phi_p)_{\min} = \frac{\sqrt{3}}{18} i_d \left(\frac{nF}{RT} \right)^2 \quad (4.13)$$

и

$$\Phi = \frac{d^2i}{dE^2} = 6\sqrt{3} (\Phi_p)_{\max} \frac{e^x(e^x-1)}{(1+e^x)^3} \quad (4.14)$$

Отсюда следует, что график зависимости $(\Phi_p)_{\max}$ или $(\Phi_p)_{\min}$ от концентрации должен быть прямолинейным. В аналитической работе более удобно использовать разность между $(\Phi_p)_{\max}$ и $(\Phi_p)_{\min}$ Φ_{p-p} :

$$\Phi_{p-p} = \frac{2\sqrt{3}}{18} i_d \left(\frac{nF}{RT} \right)^2 \quad (4.15)$$

Использование разности избавляет от необходимости вводить нулевой уровень, и это такой параметр, который можно измерить точно. Вероятно, в этом наибольшее достоинство метода второй производной.

Производные более высокого порядка, чем второго, по-видимому, не имеют достоинств, и даже улучшение разрешающей способности, если оно к тому же достигается, вряд ли оправдывает использование таких более высоких производных.

Изложенная теория применима только к обратимым электродным процессам. Следует отметить, что при использовании пиковых величин I_p или Φ_p для построения калибровочных кривых здесь имеют дело с током, который протекает на восходящей части $i-E$ -кривой, а не на плато. Это означает, что I_p будет контролироваться диффузией только в обратимом случае, и часто, когда i_d является диффузионным, производный ток будет кинетическим. Например, для полностью необратимого электродного процесса с $\alpha=0,5$ ток I_p будет кинетическим, и его значение будет равно только примерно половине значения

диффузионного тока. Поэтому чувствительность (I_p на единицу концентрации) слегка понижена. Для сравнения напомним, что в нормальной постоянноточковой полярографии и обратимые и необратимые электродные процессы дают одинаковые предельные диффузионные токи и чувствительность для этих двух классов электродных процессов, по существу, одна и та же. Таким образом, положение о влиянии механизма электродного процесса на чувствительность в действительности впервые встречается в производной постоянноточковой полярографии. Однако мы увидим, что в переменноточковой полярографии и других методах такие явления значительно более важны, и при переходе от обратимого электродного процесса к необратимому чувствительность может измениться в 100 раз и более. В производной полярографии разница в чувствительности для обратимых и необратимых процессов обычно бывает относительно мала.

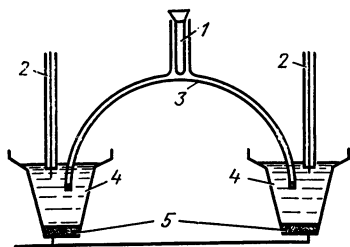
Уравнение для псевдопроизводной кривой зависимости $\Delta i/\Delta E$ от потенциала при использовании приема сравнения токов тоже легко выводится для обратимого случая из уравнения Гейровского — Ильковича [46]. Если ΔE мала, то результаты такие же, как и для истинной производной, и их нет необходимости рассматривать подробнее. Производные кривые для каталитических и других классов электродных процессов тоже не нужно рассматривать, поскольку и к ним применимы обычные правила дифференциального исчисления. Если постоянноточковые волны растянуты, то производная кривая будет не такой четкой, как для крутых волн. Если на постоянноточковой волне есть изломы, перегибы или другие нерегулярности, то на производной кривой может быть более одного пика, и она для аналитической работы неудобна. Однако для систем, дающих четко выраженные постоянноточковые волны, производная постоянноточковая полярография, очевидно, имеет существенные преимущества в отношении предела обнаружения, легкости использования и интерпретации $f(i) — E$ -кривых и разрешающей способности. Имеющиеся данные [46, 54, 56] показывают, что методом производной постоянноточковой полярографии можно определить $10^{-6} — 10^{-7}$ М, т. е. приблизительно на один порядок величины меньшие концентрации, чем методом нормальной постоянноточковой полярографии.

4.6. РАЗНОСТНАЯ ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Применение разностных вариантов широко распространено в инструментальных методах анализа. В ультрафиолетовой и видимой спектроскопии можно регистрировать поглощение ячейки, содержащей растворитель, и ячейки, содержащей анализируемый образец в том же растворителе. После этого электронное устройство вычитает вклад растворителя при всех длинах волн, так что поглощение анализируемого образца автоматически корректируется на вклад растворителя.

РИС. 4.21. Сдвоенная полярографическая ячейка с солевым мостиком:

1 — электрод сравнения; 2 — рабочий электрод;
3 — солевой мостик; 4 — ячейки; 5 — слой ртути.



В постоянноточковой полярографии часто и давно предлагались разностные методы с использованием пары капающих ртутных электродов, помещенных в две ячейки [68—72]. Несмотря на несомненные успехи, все попытки распространить их применение на текущую аналитическую работу обычно наталкивались на существенные трудности, связанные с необходимостью в течение длительного времени поддерживать синхронное капание ртутных электродов. В принципе же этот метод обладает значительными достоинствами. Чувствительность может быть существенно увеличена не только потому, что компенсируется ток заряжения, но и потому, что остаточный ток, обусловленный примесями, которые присутствуют в растворе или вводятся с добавкой фонового электролита, также вычитаются. Разрешающую способность тоже можно улучшить, особенно если в ячейку, содержащую чистый раствор, добавить нужное количество мешающего вещества. Однако, вероятно, только очень опытный полярографист сможет реализовать эти преимущества с помощью обычной аппаратуры, да и то скорее для «уникального» эксперимента, чем в текущем анализе.

Есть несколько способов реализации двухъячеечной разностной полярографии. Одна возможность заключается в использовании пары электродов, погруженных в две ячейки, соединенные солевым мостиком, и с общим электродом сравнения. В каждой ячейке есть свой вспомогательный электрод, например, в виде слоя ртути. На рис. 4.21 показана сдвоенная ячейка для такого эксперимента. Подбор пары капающих ртутных электродов — не тривиальная задача. Она несколько облегчается путем принудительного контролирования периода капания и независимого регулирования скорости истечения ртути изменением высоты ртутного столба до тех пор, пока скорости истечения ртути из обоих капилляров не станут одинаковыми. Так как периоды капания фиксированы, то при выполнении этого условия из капилляров будут вытекать капли одинаковых размеров, и поэтому они будут вести себя идентично. Кроме того, обе ячейки должны быть одинаковыми, т. е. должны быть идентичными оба вспомогательных электрода и все электроды должны быть расположены полностью симметрично. Электрод сравнения должен находиться на одинаковом расстоянии от обоих КРЭ и одинаковым должно быть взаимное расположе-

ние КРЭ и вспомогательного электрода. Ответственной процедурой становится вытеснение кислорода: хотя растворенный кислород и не может повлиять на исследуемую реакцию, но разность концентраций кислорода в двух ячейках может создать большие трудности.

Другой способ реализации разностной техники заключается в использовании двух полностью самостоятельных схем, т. е. двух идентичных потенциостатов, контролирующих одинаковые комплекты электродов: КРЭ, сравнения и вспомогательного. Конечно, теоретически это идеальное решение, но оно, естественно, и более дорогое, так как нужны два одинаковых потенциостата, и его, вероятно, еще труднее использовать для обычных работ. Единственным реальным осуществлением разностной полярографии, несомненно, является выполнение двух отдельных экспериментов одним прибором, т. е. регистрация полярограмм двух растворов — анализируемого и чистого — порознь. Данные для чистого раствора можно хранить в электронной памяти, а затем вычесть из данных для раствора, содержащего анализируемую электрохимически активную примесь. При использовании цифрового компьютера (см. гл. 10) этот вариант становится заманчивым, так как необходимость в паре ячеек отпадает. По мнению автора, разностная полярография эффективна только в полярографической системе в сочетании с ЭВМ с единственной ячейкой, с запоминанием данных для фонового раствора и вычитанием их из результатов измерения анализируемого раствора. Однако и здесь разные уровни концентрации кислорода затрудняют эксперимент. Предполагается, что доступна значительно более дорогая аппаратура, чем та, которую обычно используют в полярографическом анализе. Именно поэтому разностный метод применяют очень редко, несмотря на то, что он, очевидно, перспективен.

Если при помощи компьютерного управления удастся измерить и рассчитать отклонения от идеальности (например, различие площадей поверхности электродов), то возможность практической разностной постоянноточковой полярографии таким способом можно значительно улучшить. Однако надо приспособить условия таких экспериментов для анализа следов, где этот метод и должен быть полезным, но автор не видит преимуществ этого варианта по сравнению с вариантом с раздельным измерением полярограмм фонового и анализируемого растворов с одним капилляром. Во всяком случае, использование двух синхронно работающих КРЭ и соответствующей схемы, обеспечивающей разностные методы, будет вводить дополнительные и значительные приборные и вычислительные сложности, и это само по себе будет препятствовать широкому использованию метода, даже если имеющиеся на сегодня основные трудности и будут в конце концов преодолены. Однако, отвлекаясь от деталей методологии, еще раз подчеркнем, что реальное использование разностной постоянноточковой полярогра-

фии, видимо, останется в сфере деятельности химика-аналитика, имеющего в своем распоряжении полярограф, сопряженный с ЭВМ.

4.7. ЛИНЕЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ТОКА ЗАРЯЖЕНИЯ

При регистрации полярограммы на высокой чувствительности ток, необходимый для заряжения двойного электрического слоя, как это уже обсуждалось, обуславливает большой наклон i — E -кривой, и для нахождения i_d и $E_{1/2}$ нужно делать графические построения. Схемы компенсации тока заряжения, имеющиеся в большинстве доступных серийных полярографов, накладывают на усилитель для измерения тока компенсирующий ток, который увеличивается пропорционально изменению потенциала [73]. В качестве источника компенсирующего тока используют линейную развертку постоянного потенциала. Так как ток заряжения — не строго линейная функция потенциала (см. гл. 2), то при использовании этого типа компенсации требуется большое внимание. На рис. 4.22 показан ток заряжения в 0,1 М раствора КСl без компенсации и с линейной компенсацией. По обе стороны от точки нулевого заряда или электрокапиллярного максимума (ЭКМ) достигается линейная зависимость, однако в разных интервалах потенциалов получаются разные наклоны. Поэтому компенсацию тока заряжения можно успешно использовать только в конкретном интервале потенциалов. Вблизи ЭКМ и на других заведомо нелинейных участ-

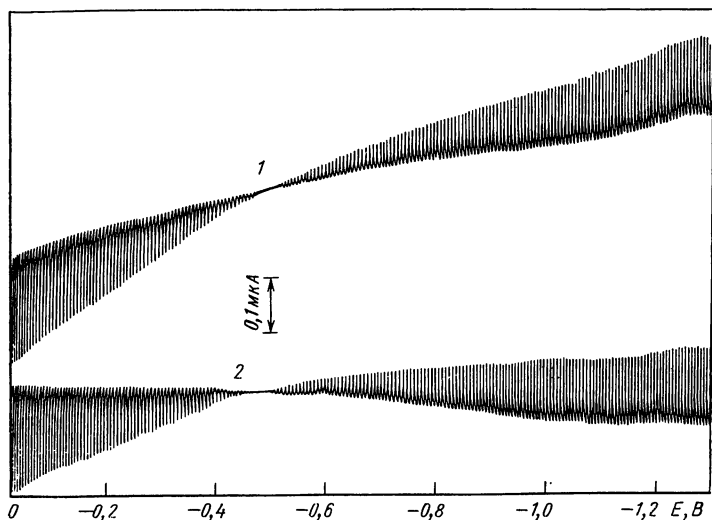


РИС. 4.22. Кривые остаточного тока, или тока заряжения, в 0,1 М растворе КСl (электрод сравнения нас.КЭ) [73]:

1 — нормальная; 2 — с линейной компенсацией тока заряжения.

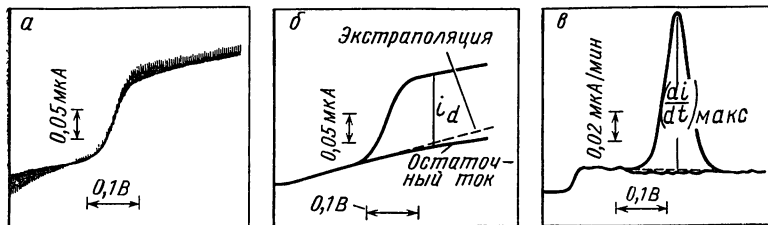


РИС. 4.23. Классическая полярограмма (а), полярограмма с усреднением тока (б) и производная полярограмма с усреднением тока (в), измеренные для $2 \cdot 10^{-5}$ М Cd в 0,1 М растворе KCl+0,001 М HCl [53].

ках этот метод компенсации дает неточные результаты. На рис. 4.23, б видно, что определение кадмия в малой концентрации при использовании линейной компенсации тока заряжения будет ошибочным, потому что кадмий в 0,1 М растворе KCl восстанавливается вблизи ЭКМ и линейная компенсация тока заряжения не точна. Обратите внимание еще и на то, что на производном графике большинство трудностей, связанных с током заряжения, уже не отражено.

Современные полярографические методы с отделением тока заряжения, в общем, несомненно предпочтительнее методов, в которых ток заряжения компенсируется каким-нибудь ограниченным методом. Именно эти варианты, а не более ограниченные методы, подобно линейной компенсации тока заряжения, должны привлечь к себе наибольшее внимание химиков-аналитиков.

4.8. КОМПЕНСАЦИЯ ТОКА ЗАРЯЖЕНИЯ С НАЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Как уже отмечалось, с использованием линейной формы компенсации невозможно полностью устранить ток заряжения. Для осуществления этого нужно знать параметры двойного слоя при всех потенциалах. Баркер [74] предложил использовать наложение переменного напряжения для компенсации тока заряжения. Недавно этот вариант был усовершенствован Пуджари и сотр. [75, 76].

Как было показано в гл. 2, ток заряжения в полярографии можно выразить так:

$$i_c = A \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_A \frac{dE}{dt} + q \frac{dA}{dt} \quad (4.16)$$

или

$$i_c = \left(\frac{\partial q'}{\partial E} \right)_t \frac{dE}{dt} + \left(\frac{\partial q'}{\partial t} \right)_E \quad (4.17)$$

В уравнении (4.17) общий заряд q' выражается произведением плотности заряда q на площадь A .

Предполагается, что в постоянноточковой полярографии $dE/dt=0$, так что

$$i_C^{dc} = \left(\frac{\partial q'}{\partial t} \right)_E \quad (4.18)$$

Из гл. 2 следует, что при наложении синусоидального переменного напряжения с амплитудой ΔE и частотой ω переменный ток заряжения i_C^{ac} будет определяться уравнением

$$i_C^{ac} = \left(\frac{\partial q'}{\partial E} \right)_t \Delta E \omega \cos \omega t \quad (4.19)$$

Сравнение уравнений (4.18) и (4.19) показывает, что переменный ток заряжения содержит информацию о $(\partial q'/\partial E)_t$, а для компенсации постоянного тока заряжения нужно знать $(\partial q'/\partial t)_E$.

Имеется по крайней мере три возможности получения необходимой информации. Во-первых, интегрировать $(\partial q'/\partial E)_t$ по E , чтобы получить $(q')_t$. Затем дифференцировать полученный q' по времени, чтобы получить $(\partial q'/\partial t)_E$. Этот вариант можно назвать дифференциально-интегральным методом (DI), и он самый строгий. В качестве альтернативы для получения $(\partial q'/\partial t)_E$ можно использовать приближения:

$$\frac{\partial q'}{\partial t} = \delta_1 \left(\frac{\bar{q}'}{t} \right) \quad (4.20)$$

где средний заряд

$$\bar{q}' = \frac{1}{t} \int_0^t q' dt \quad (4.21)$$

или

$$\frac{\partial q'}{\partial t} = \delta_2 \left(\frac{q'}{t} \right) \quad (4.22)$$

Для капающего ртутного электрода изменение q' во времени обусловлено A или $t^{2/3}$, так что $\delta_1 = 10/9$ и $\delta_2 = 2/3$, или в общем виде, если

$$A = pt^n \quad (4.23)$$

то

$$\delta_1 = n(n+1) \quad (4.24)$$

и

$$\delta_2 = n \quad (4.25)$$

На рис. 4.24 показана полярограмма, полученная DI -методом на уровне концентраций 10^{-6} М. Можно видеть, что удается добиться почти полной компенсации тока заряжения в широком интервале потенциалов. Хотя такого рода способ нужно оценивать более детально, нет никаких сомнений, что он су-

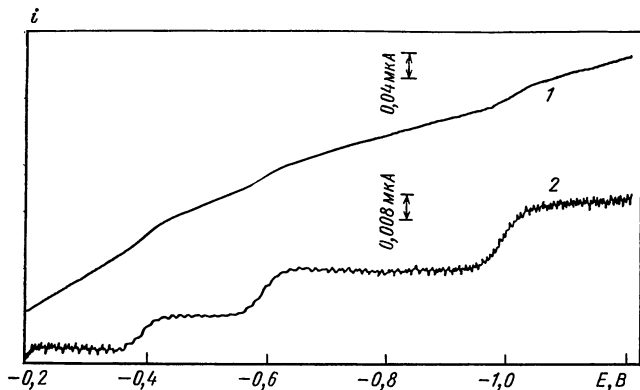


РИС. 4.24. Нескомпенсированная постоянноточковая полярограмма (1) и постоянноточковая полярограмма с компенсацией тока заряжения DI -методом (2), полученная для $3 \cdot 10^{-6} M Pb^{II} + 3 \cdot 10^{-6} M Cd^{II} + 3 \cdot 10^{-6} M Zn^{II}$ в $0,1 M$ растворе KCl :

при $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика), $f = 220$ Гц, периоде капания $0,17$ с (электрод сравнения нас. КЭ) [76].

ущественно улучшает постоянноточковую полярографию, и предел обнаружения в водных средах снижается до $10^{-6} M$ и меньше.

4.9. СТАЦИОНАРНЫЕ РТУТНЫЕ КАПЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ И УМЕНЬШЕНИЕ ТОКА ЗАРЯЖЕНИЯ

Разработан электрод, кардинально отличающийся от КРЭ, который использовали с момента изобретения полярографического метода Гейровским. Новое устройство обеспечивает рост поверхности за первые $50—200$ мс периода капания, а когда осуществляются измерения тока, например, в течение $0,5$ с, площадь поверхности электрода остается постоянной. Это революционное решение, в котором использован так называемый стационарный ртутный капельный электрод, и при измерении тока $dA/dt = 0$.

С помощью этого нового электрода методом постоянноточковой полярографии с коротким периодом капания можно определять до $10^{-7} M$ таких обратимо восстанавливающихся веществ, как кадмий. При использовании этого нового электрода токи заряжения очень малы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, «Мир», М., 1965, с. 35.
2. S. Wolf. *Angew. Chem.*, **72**, 449 (1960).
3. D. Wolf. *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 186 (1963).
4. В. Г. Майрановский. *Заводск. лабор.*, **31**, 1187 (1965).
5. R. E. Cover, J. G. Connery. *Anal. Chem.*, **41**, 918 (1969).
6. J. G. Connery, R. E. Cover. *Anal. Chem.*, **41**, 1191 (1969).

7. R. E. Cover, J. G. Connery. *Anal. Chem.*, **41**, 1797 (1969).
8. A. M. Bond. *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 277 (1969).
9. A. M. Bond. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1588 (1971).
10. D. A. Berman, P. R. Sanders, R. J. Winzler. *Anal. Chem.*, **23**, 1040 (1951).
11. J. G. Connery, R. E. Cover. *Anal. Chem.*, **40**, 87 (1968).
12. P. W. Carr, L. Meites. *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 373 (1966).
13. R. E. Cover. *Rev. Anal. Chem.*, **1**, 141 (1972).
14. A. M. Bond, R. J. O'Halloran. *J. Phys. Chem.*, **77**, 915 (1972).
15. R. E. Cover, J. T. Folliard. *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 143 (1971).
16. D. R. Canterford, A. S. Buchanan, A. M. Bond. *Anal. Chem.*, **45**, 1327 (1973).
17. J. Maas. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **10**, 42 (1938).
18. J. J. Lingane, B. A. Loveridge. *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1425 (1944).
19. F. Buckley, J. K. Taylor. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **34**, 97 (1945).
20. *Chem.*, **1**, c. 89.
21. L. Meites. *Polarographic techniques*, 2nd ed., Interscience, New York, 1965, pp. 111—125.
22. J. M. Kolthoff, J. J. Lingane. *Polarography*, 2nd ed., Interscience, New York, 1952, pp. 63—98.
23. D. J. Fischer, W. L. Belew, M. T. Kelley. in *Polarography 1964*, (G. J. Hills, ed.), MacMillan, London, 1966, vol. I, p. 101.
24. A. M. Bond, J. H. Canterford. *Anal. Chim. Acta*, **70**, 177 (1974).
25. A. M. Bond, D. R. Canterford. *Anal. Chem.*, **44**, 721 (1972).
26. A. M. Bond, G. A. Heath, R. L. Marin. *Inorg. Chem.*, **10**, 2026 (1971).
27. A. M. Bond, T. A. O'Donnell. *Anal. Chem.*, **41**, 1801 (1969).
28. A. M. Bond. *Anal. Chim. Acta*, **53**, 159 (1971).
29. J. T. Folliard, R. E. Cover. *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 463 (1971).
30. J. V. A. Novak. in *Progress in polarography* (P. Zuman, I. M. Kolthoff, eds.), Interscience, New York, 1962, vol. 2, p. 569.
31. H. J. Mortko, R. E. Cover. *Anal. Chem.*, **45**, 1983 (1973).
32. H. J. Mortko, R. E. Cover. *Amer. Lab.*, **7**, 51 (1975).
33. Y. Okinaka, I. M. Kolthoff. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3326 (1957).
34. I. M. Kolthoff, Y. Okinaka, T. Fujinaga. *Anal. Chim. Acta*, **18**, 295 (1958).
35. I. M. Kolthoff, Y. Okinaka. *Anal. Chim. Acta*, **18**, 83 (1958).
36. I. M. Kolthoff, Y. Okinaka. in *Progress in polarography* (P. Zuman, I. M. Kolthoff, eds.), Interscience, New York, 1962, vol. 2, p. 357.
37. H. Schmidt, M. von Stackelberg. *Modern polarographic methods*, Academic Press, New York, 1963, pp. 13—16.
38. E. Wahlin. *Radiometer Polarogr.*, **1**, 113, (1952).
39. E. Wahlin, A. Besle. *Acta Chem. Scand.*, **10**, 935 (1956).
40. K. Kronenberger, H. Strehtow, A. W. Elbel. *Polarogr. Ber.*, **5**, 62 (1957).
41. A. W. Elbel. *Z. anal. Chem.*, **173**, 70 (1960).
42. A. Besle. *Acta Chem. Scand.*, **10**, 943, 947, 951 (1956).
43. P. O. Kane, J. Polarogr. Soc. **8**, 10 (1962).
44. H. B. Mark, Jr. C. N. Reylley. *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 54 (1962).
45. A. M. Bond. *Anal. Chim. Acta*, **62**, 415 (1972).
46. A. M. Bond, R. J. O'Halloran. *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 257 (1976).
47. K. Kronenberger, W. Nickels. *Z. anal. Chem.*, **186**, 79 (1962).
48. Y. Yasumari, Bunseki Kagaku. **7**, 354 (1958).
49. M. T. Kelley, D. J. Fischer. *Anal. Chem.*, **28**, 1130 (1956).
50. M. T. Kelley, D. J. Fischer. *Anal. Chem.*, **30**, 929 (1958).
51. M. T. Kelley, H. C. Jones, D. J. Fischer. *Anal. Chem.*, **31**, 1475 (1959).
52. M. T. Kelley, D. J. Fischer, H. C. Jones. *Anal. Chem.*, **32**, 1262 (1960).
53. D. J. Fischer, W. L. Belew, M. T. Kelley. in *Polarography 1964* (G. J. Hills, ed.), MacMillan, London, 1966, vol. I, pp. 89—134.
54. H. C. Jones, W. L. Belew, R. W. Stelzer, T. R. Mueller, D. J. Fischer. *Anal. Chem.*, **41**, 772 (1969).
55. L. Nemec. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 2085 (1960).
56. W. L. Belew, D. J. Fischer, H. C. Jones, M. T. Kelley. *Anal. Chem.*, **41**, 779 (1969).
57. S. Mann. *Arch. Mikrobiol.*, **71**, 304 (1970).
58. *Chem.*, **37**, pp. 8—13.

59. J. Heyrovský. *Analyst.*, **72**, 229 (1947); *Anal. Chim. Acta*, **2**, 537 (1948).
60. J. Heyrovský. *Chem. Listy*, **43**, 149 (1949).
61. J. Vogel, J. Riha. *J. Chim. Phys.*, **47**, 5 (1950).
62. J. Riha. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **16**, 479 (1951).
63. J. J. Lingane, R. Williams. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 790 (1952).
64. M. P. Leveque, F. Roth. *J. Chim. Phys.*, **46**, 480 (1949).
65. W. L. Belew, D. J. Fischer, M. T. Kelley, J. A. Dean. *Microchim., J.*, **10**, 301 (1966).
66. J. Glickstein, S. Randkowitz, C. Auerbach, H. O. Finston. *Advan Polarogr.*, **1**, 183 (1960).
67. C. Auerbach, H. L. Finston, G. Kissel, J. Glickstein. *Anal. Chem.*, **33**, 1480 (1961).
68. G. Semerano, R. Riccoboni. *Gazz. Chim. Ital.*, **72**, 297 (1942).
69. Е. А. Каневский. *Ж. прикл. химии*, **17**, 514 (1944).
70. K. G. Fowell, G. F. Reynolds. in *Polarography 1964* (G. J. Hills, ed.), MacMillan, London, 1966, vol. 1, pp. 249—259.
71. R. Airey, A. A. Smales. *Analyst*, **75**, 287 (1950).
72. M. T. Kelley, H. H. Miller. *Anal. Chem.*, **24**, 1895 (1952).
73. C. G. Enke, R. A. Baxter. *J. Chem. Educ.*, **41**, 202 (1964).
74. G. C. Barker. *Proc. Congr. Modern Anal. Chem. Ind.*, Univ. St. Andrews (W. Heffer and Sons, Ltd.), Cambridge, 1957, p. 215.
75. A. Poojary, S. R. Rajagopalan. *J. Electroanal. Chem.*, **62**, 51 (1975).
76. S. R. Rajagopalan, A. Poojary, S. K. Rangarajan. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 135 (1977).

Глава 5

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА

5.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ

В этой главе рассматриваются полярографические или, говоря более строго, вольтамперометрические методы, основанные на использовании быстрой линейной (или приблизительно линейной) развертки потенциала. Если это специально не оговорено, то предполагается, что раствор не перемешивается (массоперенос не осуществляется принудительной конвекцией) и миграционные токи устранены добавкой электролита, как в постоянноточковой полярографии. В этом методе наложение всего интервала потенциала осуществляется в течение жизни одной капли, т. е. длительность развертки потенциала меньше периода капания. В постоянноточковой полярографии потенциал на электроды накладывается тоже в форме линейного импульса. Однако в отличие от метода с линейной разверткой потенциала длительность развертки потенциала в постоянноточковой полярографии значительно больше периода капания, и изменение потенциала за время жизни одной капли составляет лишь милливольты, а то и меньше. Более того, в постоянноточковой полярографии регистрируются кривые постоянный потенциал — ток. В методе с линейной разверткой потенциала предположение о постоянстве потенциала неуместно, и теория

создается для условий непрерывного изменения потенциала. Поэтому при катодном направлении развертки

$$E = E_i - vt \quad (5.1)$$

где E_i — начальный потенциал; v — скорость развертки; t — время, прошедшее с начала развертки.

Так как для регистрации i — E -кривой при высоких скоростях развертки первоначально требовался осциллограф, то метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала вошел в историю как осциллографическая полярография или катоднолучевая полярография. В настоящее время для отсчета можно использовать малоинерционные двухкоординатные самописцы или цифровой дисплей. Так как способ измерения в действительности является в этом методе лишь случайным обстоятельством, то устройство для отсчета в классификации лучше не использовать. Точно так же термин полярография с быстрой разверткой, который часто используют как синоним метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с КРЭ, был бы двусмысленным, поскольку рассмотренный в гл. 4 скоростной полярографический метод, в котором используют очень короткие периоды капания, также характеризуется большими скоростями развертки. Следует, однако, отметить, что в этом последнем методе длительность развертки напряжения все еще велика по сравнению с периодом капания, и этот метод правильно относить к полярографическим методам.

Другой синоним — полярография со стационарным электродом — указывает на то, что метод, который в данной книге называют вольтамперометрией с линейной разверткой потенциала с КРЭ, это метод, в котором развертка потенциала длится только часть периода капания. Предполагается, что потенциал накладывается на стационарный электрод, так как за время регистрации i — E -кривой капля вырастает незначительно. Поэтому теория вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с КРЭ может быть применена для любого стационарного электрода (с использованием, если это необходимо, модифицированных уравнений диффузии), и, стало быть, она имеет отношение к ряду твердых электродов, например платине, углероду и золоту, которые используют в аналитической вольтамперометрии в тех случаях, когда ртутные электроды непригодны. Другие названия для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, такие, как пиковая полярография, отвергаются из-за двусмысленности, как это станет очевидным из последующего обсуждения.

Если в какой-то точке на линейной развертке потенциала направление развертки потенциала заменить на обратное и потенциал вернуть к начальному значению, то продукт восстановления, полученный в ходе развертки в прямом направлении, будучи устойчивым, в ходе развертки в обратном направлении может быть окислен в исходное состояние. С помощью тре-

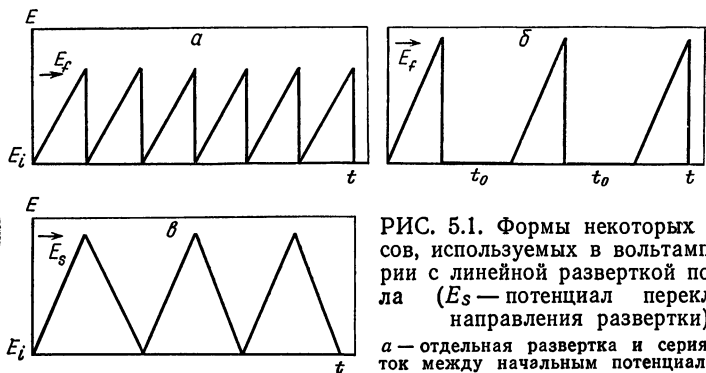


РИС. 5.1. Формы некоторых импульсов, используемых в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (E_s — потенциал переключения направления развертки):

a — отдельная развертка и серия разверток между начальным потенциалом E_i и конечным потенциалом E_f ; $б$ — форма импульсов с линейными развертками потенциала и задержками t_0 между ними; $в$ — циклическая вольтамперометрия (треугольная волна).

угольной волны потенциал можно регулярно переключать между значениями начального потенциала E_i и потенциала переключения E_s , и таким образом получается электрохимический метод — циклическая вольтамперометрия. На рис. 5.1 схематически показаны зависимости потенциала от времени в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в циклической вольтамперометрии. В аналитической работе циклическую вольтамперометрию используют не часто, поскольку уже первая развертка в прямом направлении обычно дает необходимые аналитические данные. Однако для установления механизма электродных процессов использование развертки в обратном направлении чрезвычайно ценно [1]. Поэтому в данной книге метод циклической вольтамперометрии будет рассмотрен несколько более подробно, но не потому, конечно, что его широко применяют как аналитический метод, а потому, что с его помощью можно установить аналитическую применимость метода нормальной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

При рассмотрении обычной формы метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала будет показано, что многие «трюки», описанные в гл. 4, могут быть использованы и для усовершенствования данного метода. Так, производная и ступенчатая (сравнение токов) вольтамперометрия являются составной частью соответствующей методологии.

5.2. СИНХРОНИЗАЦИЯ ВРЕМЕНИ РАЗВЕРТКИ ПОТЕНЦИАЛА КАПАЮЩЕГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Чтобы использовать метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с КРЭ, время развертки нужно синхронизировать с периодом капания. Это значит, что развертка должна начинаться в определенный и точно известный момент

t_0 после начала роста капли. Кроме того, капля не должна падать, пока не закончится развертка. В идеале рост ртутной капли за время развертки должен быть ничтожно малым, чтобы выполнялось условие постоянства площади поверхности электрода. Так как

$$A = 0,85m^{2/3} t^{2/3} \quad (5.2)$$

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} 0,85m^{2/3} t^{-1/3} \quad (5.3)$$

где A — площадь поверхности, m — скорость истечения ртути и t — время.

Из уравнения (5.3) следует, что скорость изменения площади поверхности наименьшая в конце жизни капли. Поэтому в идеале развертку нужно начинать в поздний период жизни капли, например через 2 с или больше после начала роста капли. Поэтому любая временная схема, созданная для использования в методе вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и с КРЭ, должна включаться от падения капли или же с помощью информации о начале периода капания, отрабатывать период задержки t_0 и начинать развертку потенциала и прекращать ее до падения капли.

Так как момент отрыва капли при большинстве значений потенциала характеризуется крайне быстрым изменением сопротивления (импеданса) цепи, то это свойство цепи ячейки легко можно использовать для электронного обнаружения момента падения капли. Исключение составляет потенциал электрокапиллярного максимума или точка нулевого заряда и ее окрестности, где могут возникнуть затруднения из-за крайне малого уровня токов (см. гл. 3). Было предложено [2—9] много способов обнаружения момента падения капли, основанных на электронной технике. Предлагалось [10—14] также исполь-

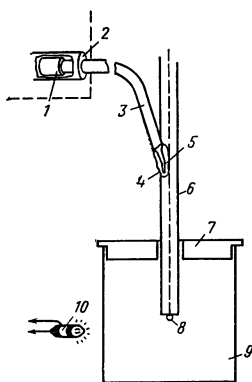


РИС. 5.2. Оптический детектор падения капли:

1 — фотодетектор; 2 — непрозрачная втулка; 3 — волоконно-оптический световод; 4 — прозрачный эпоксидный клей; 5 — паз; 6 — капилляр; 7 — крышка ячейки; 8 — ртутная капля; 9 — ячейка; 10 — миниатюрная лампочка.



РИС. 5.3. Последовательность операций при регистрации вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала с КРЭ с регулируемым периодом капания [Anal. Chem., 46, 1934 (1974)].

зовать прерывание луча света падающей ртутной каплей для мгновенного оптического обнаружения падения капли. На рис. 5.2 приведен образец детектора падения капли «отражательно-го» типа, который контролирует количество света, отражаемого каплей, по мере ее роста [14]. Когда капля отрывается, количество света, отражаемого каплей, уменьшается до нуля. Сторонники оптического решения указывают на то, что для многих электронных методов требуется внешнее электрическое соединение с ячейкой и утверждают, что это нежелательно. По-видимому, для аналитической работы это излишняя предосторожность, так как с электронным детектированием падения капли получаются прямолинейные калибровочные графики и чрезвычайно высокая точность. Кроме того, не было представлено никаких экспериментальных доказательств против использования этих методов детектирования в аналитической работе. Поэтому пришли к выводу, что легкость и удобство использования электронных методов детектирования делают их предпочтительными по сравнению с оптическими и механическими методами. Очевидными недостатками оптических методов являются ограниченное использование их в окрашенных и мутных растворах или в растворителях с неподходящими коэффициентами преломления, а также трудности настройки оптики.

Современная практика принудительного регулирования периода капания еще больше упрощает аппаратуру, так как система «знает», когда капля будет механически удалена. Следовательно, временная схема для завершения операции может быть запущена тем же импульсом, который сбивает ртутную каплю. Оппоненты этого решения обычно утверждают, что в этом случае могут возникнуть затруднения из-за перемешивания раствора вследствие смещения капилляра при механическом удалении капли. Это утверждение экспериментально совсем не подтверждается, и таким методом получают очень надежные аналитические данные. Вероятно, это самый простой вариант, и он наилучшим образом совместим с креном в сторону многофункциональной аппаратуры, в которой «капельный молоточек» становится составной частью аппаратуры. На рис. 5.3 показана последовательность операций при регистрации вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала с КРЭ, период капания которого регулируется.

5.3. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В методе вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала чаще всего используют ртутный электрод вследствие высокой воспроизводимости его поверхности, особенно с КРЭ. Легкость и удобство использования КРЭ при условии, что синхронизация скорости развертки достигнута, также являются его существенным преимуществом. Использовали и другие модификации ртутных электродов, как, например, висящий капельный ртутный электрод [11, 15—19], часто применяющийся в инверсионной вольтамперометрии (см. гл. 9), и электроды в виде слоя ртути [20, 21]. Последний тип электро-

дов, даже при выполнении условий, необходимых для стационарных электродов, все же не обеспечивает таких же удобств и воспроизводимости, как КРЭ.

В аналитическом аспекте вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала использовали твердые электроды почти из всех наиболее инертных металлов, таких, как платина, золото, родий, иридий, серебро и др. Широко применяют также электроды на основе углеродных материалов [1], например пропитанный воском графит, стеклоуглерод, боруглерод и угольную пасту. Эти электроды открывают возможность выполнения таких аналитических определений, которые с ртутными электродами невозможны, но они не обладают достоинствами, свойственными постоянно обновляющейся воспроизводимой поверхности, и они не так удобны в эксплуатации, потому что для надежного их функционирования требуется много усилий на их подготовку и обслуживание. Вероятно, для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала ртутные электроды все же предпочтительнее. В общем, для перехода на электрод из другого материала должны быть особые причины: 1) электрохимически активные вещества окисляют ртуть или так или иначе взаимодействуют с ней; 2) ртутные электроды неприменимы для анализа проточных растворов; 3) на ртути получают неудовлетворительные волны из-за сильной адсорбции вещества и др. Химик-электроаналитик должен знать и потенциальные возможности твердых электродов, и проблемы ртутных электродов.

Следует подчеркнуть, что хотя в этом разделе представлены данные и соображения в основном для ртутных электродов, но основная теория для стационарных ртутных и твердых электродов, в общем, практически одинакова (различия могут быть обусловлены геометрическими факторами). Следует, однако, понимать такой важный практический аспект: гетерогенная стадия электродного процесса может быть значительно изменена путем модифицирования поверхности электрода. Так, например, значения k_s на ртутных электродах иногда могут быть гораздо больше, чем на твердых электродах, поэтому приводимые для КРЭ примеры обратимого электродного процесса имеют отношение только к ртутным поверхностям. Обратимые электродные процессы, в общем, наиболее удобны в полярографии, так что изменение обратимости при замене электродного материала может оказаться существенным обстоятельством. Точно так же поверхностные явления типа адсорбции часто чрезвычайно сильно зависят от природы материала электрода. Сильная адсорбция, наблюдающаяся на ртутном электроде, которая может осложнить ситуацию, может отсутствовать, скажем, на платине или наоборот.

Наконец, следует отметить, что если раствор перемешивается или вращается электрод, то имеется принудительная конвекция. В этих условиях теория, развитая для стационарных электродов, даже приблизительно неверна. Между тем аналитические измерения с использованием твердых электродов часто осуществляются именно в условиях принудительной конвекции, и в этих условиях справедлива только та теория, которая приведена в конце данной главы, а не та, к которой мы теперь переходим.

5.4. ТЕОРИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ФАРАДЕЕВСКИМ ПРОЦЕССАМ

Временная шкала метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в перемешиваемых растворах определяется скоростью развертки. Поэтому результаты можно понять, исходя из аналогии с постоянноточковой полярографией с учетом влияния в ней периода капания. Так, чем короче период капания в полярографии, тем более необратим электродный процесс, т. е. волна становится более растянутой и дальше отодвигается от E° . В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала чем больше скорость развертки, тем более необра-

тим измеряемый сигнал и происходят аналогичные изменения формы и положения волны. В гл. 4 было показано, что химические стадии в механизме ЕС иногда можно устранить путем перехода к коротким периодам капания. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала такого же эффекта можно добиться путем ускорения развертки. Наконец, мы видели, что отношение тока заряжения к фарадеевскому току, а значит, и предел обнаружения при коротких периодах капания менее благоприятны; в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала также с увеличением скорости развертки увеличивается отношение тока заряжения к фарадеевскому току и происходит ухудшение предела обнаружения. На рис. 5.4 показаны постоянноточковая полярограмма и вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала одного и того же раствора, записанная с тем же самым капилляром. Пикообразная, а не S-образная форма вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала объясняется эффектами обеднения приэлектродного слоя раствора в процессе массопереноса. Высота пика является функцией концентрации, и это тот параметр, который обычно используют в аналитической работе.

При наложении быстро изменяющегося потенциала ток начинает протекать при достижении потенциала восстановления электрохимически активного вещества. Как и в постоянноточковой полярографии, при сдвиге потенциала в катодном направлении ток увеличивается (имеется в виду восстановление) вследствие возрастания градиента концентрации у поверхности электрода, вызванного электролизом. Однако в отличие от полярографии, в которой начальные условия воспроизводятся благодаря росту и падению капель и электролиз при каждом значении потенциала снова ведет к возникновению градиента кон-

РИС. 5.4. Постоянноточковая полярограмма, зарегистрированная с периодом капания 5 с (а), и вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала с $t_0=3$ с (б) для $5 \cdot 10^{-4}$ М Cd^{II} в 1 М растворе KNO_3 (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

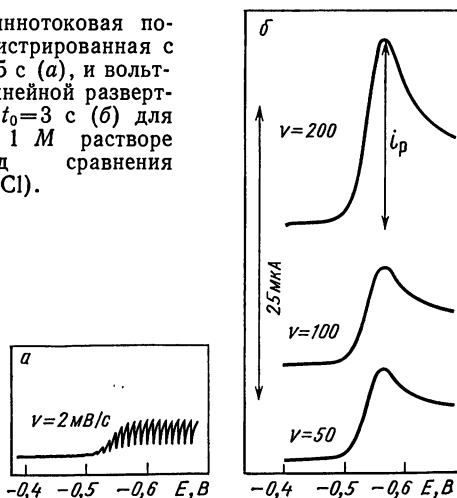
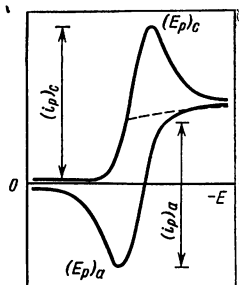


РИС. 5.5. Циклическая вольтамперограмма для обратимого процесса.



центрации, здесь поверхность электрода не обновляется, и следует принимать во внимание процессы, происходящие при предшествующих потенциалах. Поэтому при увеличении продолжительности электролиза электрохимически активное вещество вблизи поверхности электрода вскоре исчезает, вследствие чего градиент концентрации и ток уменьшаются. Можно видеть, что при потенциалах, соответствующих области предельного тока в классической полярографии, вольтамперометрический эксперимент с линейной разверткой потенциала аналогичен электролизу ($i \sim t^{-1/2}$), при котором ток уменьшился бы до нуля, если бы удалось восстановить все электрохимически активное вещество.

Таким способом легко объяснить пикообразную форму кривой и понять, что пиковый ток i_p должен зависеть не только от концентрации, но и от n (числа электронов, участвующих в переносе зарядов), от площади поверхности электрода A и от факторов, которые влияют на градиент концентрации, а именно от коэффициента диффузии D и скорости развертки. В классической полярографии градиент концентрации во времени уменьшается, потому что диффузионный слой постоянно утолщается ($i \sim t^{-1/2}$). В то же время площадь поверхности капли увеличивается ($A \sim t^{2/3}$), так что максимум градиента концентрации совпадает с минимумом площади поверхности и наложение обоих эффектов дает хорошо известную зависимость тока от $t^{1/6}$, описываемую уравнением Ильковича. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала площадь поверхности постоянна (твердые электроды) или почти постоянна (КРЭ) и одна и та же для любого градиента концентрации. Однако в полярографическом эксперименте постоянство площади поверхности получается только в конце периода капания. Поэтому пиковый ток больше диффузионного предельного тока в постоянноточковой полярографии. Естественно, чем выше скорость развертки, тем больше ток, потому что у диффузионного слоя меньше времени, чтобы увеличиться по толщине, чем и объясняется зависимость i_p от v .

Если продукт электродного процесса стабилен, то при обращении направления развертки он может быть окислен в исходное соединение. На рис. 5.5 показана циклическая вольтамперограмма для обратимой системы. Не удивительно, что химически обратимая система характеризуется равновысокими пиками процессов восстановления и окисления. Если же продукт нестабилен и до обратной развертки реагирует, то на обратной развертке волны не будет. Адсорбция продукта реакции или

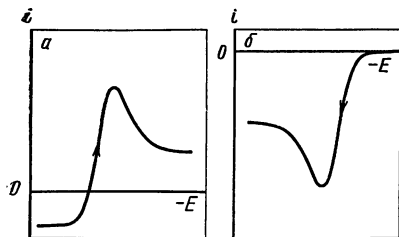


РИС. 5.6. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для восстановления, когда развертка начинается с потенциала, при котором во время задержки t_0 протекает окисление (а), и нормально зарегистрированная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для окисления (б).

деполяризатора тоже будет нарушать систему в отличие от простого переноса электрона. Легкость, с которой циклическая вольтамперометрия может быть использована для распознавания осложнений механизма, можно теперь оценить. На рис. 5.6, а показана развертка в прямом направлении $i-E$ -кривой для восстановления, когда потенциал покоя приходится на электроактивную область, а на рис. 5.6, б приведен пример окисления при нормальной регистрации.

Строгий вывод уравнения $i-E$ -кривой в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала представляет собой настолько трудную задачу, что аналитическое решение вообще невозможно. Поэтому обычно используют математические приемы, основанные на численных методах [25] или цифровом моделировании [26]. Были получены результаты для плоских, цилиндрических, сферических, клинообразных и множества других электродов. Ниже будут рассмотрены только те результаты, которые имеют значение для химика-аналитика.

5.4.1. Обратимый перенос заряда

Для обратимого восстановления на плоском электроде



причем и А и В растворимы в растворе. Граничные условия для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с использованием тех же обозначений записываются так:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \quad (5.6)$$

При $t=0$ и $x \geq 0$:

$$(c_{x,t})_A = c_A; \quad (c_{x,t})_B = c_B \approx 0 \quad (5.7)$$

При $t \geq 0$ и $x \rightarrow \infty$:

$$(c_{x,t})_A \rightarrow c_A; \quad (c_{x,t})_B \rightarrow 0 \quad (5.8)$$

При $t > 0$ и $x = 0$:

$$D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) = -D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) = \frac{i}{nFA} \quad (5.9)$$

$$\frac{c_A}{c_B} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right] \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) применимо только для случая $A + ne^- \rightleftharpoons B$, а не для любой обратимой системы. Для реакций $A + ne^- \rightleftharpoons B(\text{Hg})$ или $A + B + ne^- \rightleftharpoons C$ должны получиться другие результаты. Требуется еще такие уравнения:

$$E = E_i - vt \quad 0 < t \leq t_s \quad (5.11a)$$

$$E = E_i - 2vt_s + vt \quad t_s \leq t \quad (5.11b)$$

где t_s — момент изменения направления развертки потенциала.

Уравнение (5.11a) относится к вольтамперометрии или к первой прямой развертке в циклической вольтамперометрии, а уравнение (5.11b) — к циклической вольтамперометрии. Решение этих уравнений можно найти в литературе [25] и [26]. В общем

$$(i)_{rev} = nFAc_A \sqrt{\pi a D_A} f(\chi) \quad (5.12)$$

где $a = nFv/RT$; $f(\chi)$ — функция, которую можно вычислить.

При потенциале пика E_p величина $f(\chi)$ имеет максимальное значение и $(i)_{rev} = (i_p)_{rev}$:

$$(i_p)_{rev} = k' n^{3/2} A D_A^{1/2} c_A v^{1/2} \quad (5.13)$$

где k' — константа при постоянном t .

Кроме того, E_p не зависит от скорости развертки потенциала. Значение полярографического $E_{1/2}$ ($\approx E^\circ$) можно найти из обратимой вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, потому что он приходится на точку, в которой ток составляет 85,2% от i_p . Разность E_p и E° при 25°C равна 28,5/ n мВ или:

$$(E_p - E^\circ) n + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} = 0,285 \quad (5.14)$$

или

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 (RT/nF) \quad (5.15)$$

Иногда удобно пользоваться потенциалом полупика ($E_{p/2}$) как стандартной величиной, хотя он и не имеет непосредственного термодинамического смысла. $E_{p/2}$ менее отрицателен, чем E на 28,0/ n мВ при 25°C или

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 (RT/nF) \quad (5.16)$$

или

$$E_p - E_{p/2} = 0,057/n \quad (5.17)$$

при 25°C. Эти уравнения применимы и для окисления, но ток

обычно считается отрицательным (анодные токи отрицательны), а член $1,1 RT/nF$ должен входить в уравнение (5.15) со знаком плюс и т. п. В циклической вольтамперометрии разность потенциалов катодного $(E_p)_c$ и анодного $(E_p)_a$ пиков равна

$$(E_p)_c - (E_p)_a = 2 \left(1,11 \frac{RT}{nF} \right) \quad (5.18)$$

или $57/n$ мВ при 25°C , что является удобным критерием обратимости в дополнение к равенству высот пиков при наложении развертки потенциала в прямом и обратном направлениях. На рис. 5.5 схематически показаны некоторые результаты. Все уравнения и рассуждения о циклической вольтамперометрии справедливы при условии, что потенциал переключения значительно более отрицателен, чем $(E_p)_c$ для восстановления, или значительно более положителен, чем $(E_p)_a$ для окисления.

5.4.2. Необратимый перенос заряда

Обратимость в рамках вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала означает, что константа скорости переноса электрона (k_s) достаточно велика по сравнению со скоростью развертки и уравнение (5.10) в пределах ошибки эксперимента справедливо. При скоростях развертки, которые обычно используют в аналитической работе, а именно от 50 мВ/с до 1 В/с, можно считать соответствующими обратимости k_s около 0,1 см/с.

Если значение k_s достаточно мало по сравнению со скоростью развертки потенциала, так что поверхностные концентрации А и В не соответствуют уравнению Нернста, то в уравнения нужно вводить параметры α и k_s , как в случае квазиобратимых и необратимых электродных процессов в постоянноточевой полярографии. Для полностью необратимого процесса:

$$i_{irr} = n (\alpha n \alpha)^{1/2} A D_A^{1/2} v^{1/2} c_A f(\chi') \quad (5.19)$$

где $f(\chi')$ — функция для необратимого процесса, аналогичная функции $f(\chi)$ в уравнении (5.12); $n\alpha$ — число электронов, переносимых до и в ходе скоростьюопределяющей стадии.

$$(i_p)_{irr} = k'' n (\alpha n \alpha)^{1/2} A D_A^{1/2} v^{1/2} c_A \quad (5.20)$$

где k'' — константа.

Для необратимого одноэлектронного переноса, когда $n = n_\alpha = 1$, а все остальные экспериментальные параметры остаются постоянными, можно показать [27], что

$$\frac{(i_p)_{irr}}{(i_p)_{rev}} = 1,1 \alpha^{1/2} \quad (5.21)$$

Таким образом, если предположить, что $\alpha = 0,5$, то

$$\frac{(i_p)_{irr}}{(i_p)_{rev}} = 0,77 \quad (5.22)$$

Следовательно, в отличие от постоянноточковой полярографии, в которой предельный ток от кинетики не зависит, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала i_p , если электродный процесс необратим, является функцией α . Поэтому в аналитической работе при использовании необратимых электродных процессов существенно, чтобы анализируемый раствор был подобен стандартному раствору, по которому строилась калибровочная кривая, т. е. чтобы k_s и α в обоих случаях были одинаковыми. Это означает, что должны быть идентичными E_p как для стандартных, так и для анализируемых растворов, а также некоторые особенности формы волны, например $E_p - E_{1/2}$ или $E_p - E_{p/2}$. Для устранения максимумов в постоянноточковой полярографии часто используют поверхностно-активные вещества. Однако при использовании вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала для количественного анализа, если в растворе присутствуют те же компоненты, k_s и α могут измениться, так что сопоставление с калибровочной кривой, построенной в отсутствие поверхностно-активных веществ, приведет к ошибочным результатам.

Для полностью необратимого процесса при 25 °C:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0,048}{\alpha n \alpha} \quad (5.23)$$

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n \alpha F} \left(0,780 + 0,5 \ln \frac{\alpha n \alpha D_A F v}{RT} - \ln k_s \right) \quad (5.24)$$

Таким образом, E_p зависит от α , k_s и v , чего не наблюдается в обратимом процессе. Поэтому обратимый и необратимый электродные процессы различить легко.

В циклической вольтамперометрии разность потенциалов катодного и анодного пиков для квазиобратимого электродного процесса $(E_p)_c - (E_p)_a$ является функцией k_s и скорости развертки v [28]. При данной скорости развертки чем меньше k_s , тем больше разность потенциалов пиков, и наоборот, так что с помощью циклической вольтамперометрии легко исследовать обратимость электродного процесса. На рис. 5.7 эта ситуация изображена схематически. Численное решение соответствующего интегрального уравнения выражает $(E_p)_c - (E_p)_a$ посредством функции ψ [28]:

$$\psi = \gamma^\alpha \frac{k_s}{\pi^{1/2} D_A^{1/2} (nF/RT)^{1/2} v^{1/2}} \quad (5.25)$$

Так как γ — это корень квадратный из отношения коэффициентов диффузии, то для большинства практических приложений $\gamma^\alpha = 1$. Если $D_A = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $nF/RT = 39,2 \text{ В}^{-1}$, то

$$\psi \approx 28,8 k_s / v^{1/2} \quad (5.26)$$

Зависимость ΔE_p от ψ в табличной форме и в виде рабочей

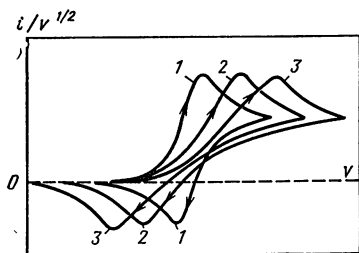


РИС. 5.7. Зависимость вида циклической вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для квазиобратимого электродного процесса от скорости развертки ν и k_s (k_s уменьшается от 1 к 3).

кривой можно найти в литературе [28] и с помощью этих данных можно вычислить k_s после экспериментального измерения ΔE_p .

Несмотря на то, что $(i_p)_{irr}$ зависит от кинетики электродного процесса, уравнение (5.22) показывает, что чувствительность метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала от степени обратимости почти не зависит. А вот переменноточковую полярографию и некоторые другие современные полярографические методы для необратимых электродных процессов, действительно, применять нельзя, потому что для них ток на единицу концентрации в этом случае очень невелик. Поэтому сравнительно малую чувствительность тока на единицу концентрации в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала к величинам k_s и α мы будем еще упоминать в следующих главах.

Резюмируя, можно отметить, что соединения, реагирующие необратимо, могут быть легко определены методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при условии, если были приняты меры для того, чтобы i_p и $E_p - E_{p/2}$ были такими же, как у стандартных растворов. Прямолинейность графика зависимости i_p от концентрации часто позволяет использовать метод стандартных добавок и не заниматься кропотливым делом приготовления стандартных растворов. Однако так как для обратимых процессов i_p и E_p от кинетики электродных процессов не зависят, а волны необратимых процессов могут быть сильно растянутыми (а значит, измерения высоты пика менее точны и разрешающая способность хуже), то обратимые электродные процессы в аналитической работе предпочтительней. За исключением особых обстоятельств, это заключение справедливо для всех современных полярографических методов, и чем ближе электродный процесс к обратимости, тем, естественно, более надежно полярографическое определение. Поэтому умение исследовать степень обратимости электродного процесса следует рассматривать как основное, чего должен добиться специалист, намеревающийся систематически применять полярографию. Как было показано в предшествующем обсуждении, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в циклической вольтамперометрии электрохимическая обратимость оценивается легко.

5.4.3. Влияние нескомпенсированного сопротивления

Качественно влияние нескомпенсированного сопротивления в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала подобно уменьшению k_s , и эта аналогия на деле соблюдается почти во всех современных полярографических методах. Поэтому в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала влияние нескомпенсированного сопротивления представляется очень важным, так как омическое падение потенциала iR влияет на форму и положение волны. В постоянноточковой полярографии, хотя омическое падение потенциала iR и вызывает изменение $E_{1/2}$ и формы волны, но предельный ток i_d не изменяется; поэтому нескомпенсированное сопротивление не приводит к получению ошибочных аналитических данных не приводит. Использование двухэлектродной системы, которое в постоянноточковой полярографии часто допустимо, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, как и в большинстве других современных полярографических методов, чревато опасностью даже в сравнительно мягких эксплуатационных условиях в отношении сопротивления ячейки. Необходимость использования трехэлектродного потенциостата в современных полярографических методах, как это было рекомендовано в гл. 2, ощущается и в этом случае.

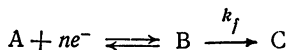
При рассмотрении протекания фарадеевского тока через рабочий электрод влияние омического падения потенциала iR при линейной развертке потенциала качественно проявляется в следующем [29]: в случае восстановления E_p становится более отрицательным, а в случае окисления — более положительным (в циклической вольтамперометрии это приводит к увеличению расстояния между пиками), i_p уменьшается и увеличивается ширина пика. Эти эффекты увеличиваются с ростом концентрации электрохимически активного вещества, сопротивления ячейки и скорости развертки потенциала. При наличии нескомпенсированного сопротивления может получиться не прямолинейный график зависимости i_p от c даже для простого процесса переноса заряда.

Использование потенциостата и, если это необходимо, контура с положительной обратной связью (см. гл. 2) сводит к минимуму трудности, обусловленные в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала нескомпенсированным сопротивлением, и с такой аппаратурой в условиях, нормальных для аналитической вольтамперометрии, трудностей быть не должно. Однако в неводных растворителях с высоким сопротивлением проблемы омического падения потенциала iR все еще ощутимы, и обычно рекомендуемый способ проверки того, что E_p и $E_{p/2}$ для анализируемого объекта такие же, как в стандартных растворах, должен гарантировать определение обстоятельств, обусловленных омическими потерями. Кроме того, если установлено, что химических или адсорбционных стадий нет, то должны получаться прямолинейные графики зависимости i_p от концентрации в широком интервале концентраций. Кривизна при более высоких концентрациях в сочетании со сдвигом E_p в ожидаемом направлении и расширением волны указывают на наличие нескомпенсированного сопротивления, так что в нашем распоряжении имеются простые диагностические критерии обнаружения проблем, связанных с омическими потерями iR .

5.4.4. Влияние сопряженных химических реакций

После более или менее подробного рассмотрения влияния сопряженных химических реакций в постоянноточковой полярографии распространить развитые представления на вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала легко.

Например, в случае механизма ЕС:



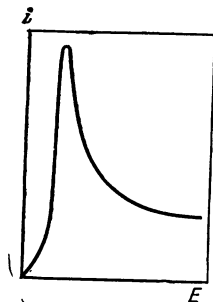


РИС. 5.8. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для каталитического механизма.

значения E_p и i_p при малых скоростях развертки потенциала определяются константой скорости k_f . Если, однако, заряд переносится обратимо, то при больших скоростях развертки последующую химическую реакцию можно устранить, как это делается в постоянноточковой полярографии, путем использования ко-

ротких периодов капания, так что вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала при достаточно большой скорости развертки может соответствовать случаю обратимого переноса заряда. В постоянноточковой полярографии k_f влияет на $E_{1/2}$, но не влияет на i_d , тогда как в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала от k_f зависят и E_p , и i_p . Параметр i_p , который используют в анализе, контролируется кинетикой, и здесь приемлемы меры предосторожности, которые раньше были рекомендованы для аналогичной ситуации. Истинное значение i_p при наличии последующей химической реакции больше, чем i_p для стадии обратимого переноса электрона; однако если это реакция первого порядка, то получается прямолинейный график зависимости i_p от концентрации.

Если последующая химическая реакция обратима, то в описании i — E -кривой, как и в постоянноточковой полярографии, используют k_f , k_b и константу равновесия химической реакции, и аргументы, аналогичные тем, которые были рассмотрены в постоянноточковой полярографии, и здесь применимы для описания особенностей механизма ЕС.

В циклической вольтамперометрии механизм ЕС характеризуется неравенством высот катодного и анодного пиков, так как все количество вещества В или его часть реагирует с образованием С и окислиться в исходное вещество А не может.

В литературе описана вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия для электродных процессов с сопряженными химическими реакциями разного типа [25—28, 30—36].

Качественно с точки зрения химика-аналитика нужно знать лишь, что результаты для постоянноточковой полярографии легко можно экстраполировать на вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала. Например, значения i_p/c в случае механизма СЕ невелики (для аналитической работы это нежелательно), а для каталитического механизма, или, другими словами, механизма с регенерацией значения i_p/c , большие (и это может быть полезным в аналитической работе). Для простого случая переноса заряда графики зависимости i_p от c получаются прямолинейными, а при наличии сопряженных химических реакций график зависимости i_p от c часто получается криволинейным, как в случае каталитических процессов. На

рис. 5.8 приведен пример для каталитической системы



Как и ожидалось, для процесса с химическими стадиями i_p зависит от константы скорости. При очень больших скоростях развертки потенциала химическая стадия становится несущественной и свойства пика становятся характерными для процесса переноса заряда. По мере уменьшения скорости развертки i_p уменьшается, но не так быстро, как в случае некаталитического процесса, потому что А регенерируется по химической реакции, т. е. $i_p/v^{1/2}$ и E_p зависят от v .

5.4.5. Влияние адсорбции

Как и в постоянноточковой полярографии, адсорбция может привести к разделению волн и к другим нежелательным явлениям. В присутствии слабо адсорбирующегося вещества пиковые токи на вольтамперограмме с линейной разверткой потенциала могут увеличиться [37—39]. С другой стороны, если

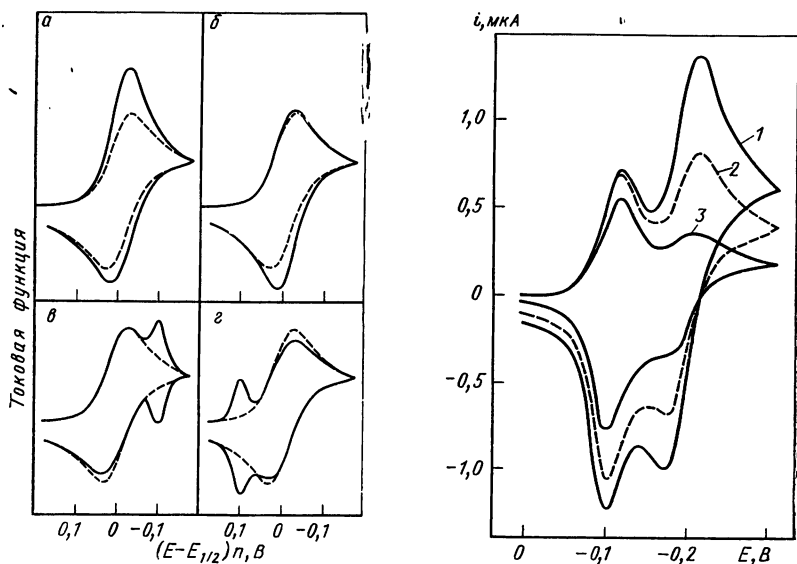


РИС. 5.9. Теоретические циклические вольтамперограммы для электродных процессов с адсорбцией:

а — реагент адсорбируется слабо; б — продукт адсорбируется слабо; в — реагент адсорбируется сильно; г — продукт адсорбируется сильно. Пунктирными линиями показаны кривые для неосложненного нернстовского переноса заряда [39].

РИС. 5.10. Циклическая вольтамперограмма метиленового голубого в буферном растворе (рН=6,5, $v=44,5$ мВ/с) при концентрации метиленового голубого $1,00 \cdot 10^{-4}$ М (1), $0,70 \cdot 10^{-4}$ М (2) и $0,40 \cdot 10^{-4}$ М (3) (электрод сравнения нас. КЭ) [40].

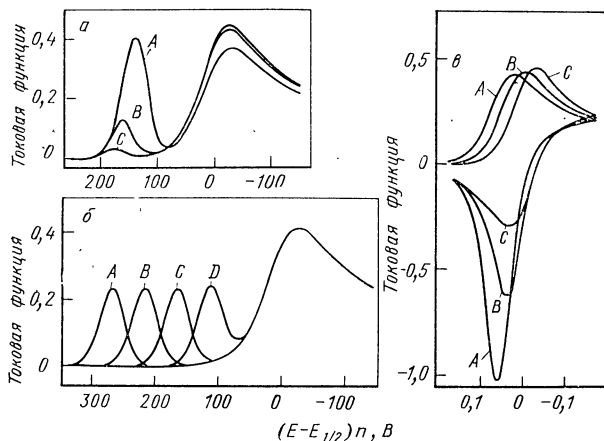


РИС. 5.11. Некоторые адсорбционные эффекты в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала:

а — адсорбция продукта реакции (относительные концентрации $C : B : A = 1 : 4 : 16$); б — сильная адсорбция продукта (для кривых от А до D изменение свободной энергии адсорбции равно 123; 104; 84 и 65 кДж/моль); в — слабая адсорбция продукта (относительные скорости развертки от А до С равны $4 \cdot 10^4$, $2,5 \cdot 10^3$, 1 [39]).

продукт или реагент адсорбируется прочно, то как и в постоянно-токовой полярографии (см. гл. 3), перед нормальным пиком или после него может возникнуть отдельный адсорбционный пик (рис. 5.9) [39—42]. Обнаруживается аналогия с постоянно-токовой полярографией. На рис. 5.10 приведена вольтамперограмма метиленового голубого, продукт восстановления которого сильно адсорбируется [40]. При низких концентрациях фактически наблюдается только одна волна, а при повышенных концентрациях — и нормальная, и адсорбционные волны.

Рис. 5.11 иллюстрирует разнообразие влияния адсорбции. Адсорбцию можно обнаружить по трем характерным признакам: 1) адсорбционные волны в отличие от нормальных часто симметричны относительно i_p ; 2) при адсорбции $i_p/cv^{1/2}$ с ростом скорости развертки потенциала обычно быстро увеличивается, но i_p/cv может оставаться почти постоянным; 3) в то время как для многих процессов i_p/c постоянен, при наличии адсорбции обычно наблюдается возрастание i_p/c при снижении концентрации, стремящееся к постоянной величине при низких концентрациях.

На основе обсуждения, содержащегося в гл. 3 и 4 для постоянно-токовой полярографии, большинство наблюдений классифицируют как адсорбционные интуитивно. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала влияние адсорбции более ощутимо, чем в постоянно-токовой полярографии. В общем, методы вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при наличии адсорбции следует применять только в тех

случаях, когда можно убедиться, что адсорбционные характеристики как анализируемых растворов, так и стандартных — идентичны.

5.4.6. Критерии разных механизмов электродных процессов

В табл. 5.1 приведены критерии для идентификации некоторых классов электродных процессов в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в циклической вольтамперометрии.

5.5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА

Некоторые сферы практического применения вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала уместно рассмотреть сразу после обсуждения электродных процессов и перед описанием усовершенствования этого метода. Случаю простого переноса электрона соответствуют асимметричные пикообразные кривые, пиковый ток на которых пропорционален концентрации в широком интервале концентраций. Этот класс электродных процессов прекрасно подходит для аналитической работы, и большинство обзорных статей посвящено ему. Однако очень часто механизм процесса осложняется, и это порождает значительные трудности, подобные проблемам неидеальности в постоянноточковой полярографии. Конечно, не нужно думать, что в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала всегда будет получаться кривая в виде пика и не обязательно должны быть прямолинейными графики зависимости пикового тока от концентрации, как это следует из данных табл. 5.1.

В постоянноточковой полярографии восстановление теллура протекает сложно, и во многих фоновых электролитах получаются нерегулярные, плохо выраженные волны [43—46]. Во многих средах такие же результаты были получены методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поэтому нелинейность графиков i_p — c в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала не является неожиданностью. На рис. 5.12 приведены калибровочные кривые для прямой и обратной разверток, полученных при определении теллура на ртутном электроде. В 1,5 М фосфорной кислоте высота пика теллура для прямой развертки прямо пропорциональна концентрации в интервале $(0,05—0,7) \cdot 10^{-4}\%$ [47]. При более высокой концентрации прямолинейность нарушается, но при использовании обратной развертки область прямой пропорциональности можно расширить до $5 \cdot 10^{-4}\%$. Поэтому в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала иногда предпочтительнее использовать обратную развертку, а не более привычную прямую развертку, в особенности для электродных процессов с более сложным механизмом.

Таблица 5.1. Зависимость i_p от скорости развертки и концентрации и E_p в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала

Механизм	Вольтамперометрия с линейной	
	Зависимость i_p от v	Зависимость i_p от c
(I) Обратимый $A + ne^- \rightleftharpoons B$	$i_p \sim v^{1/2}$	Прямолинейная
(II) Необратимый $A + ne^- \rightarrow B$	$i_p \sim v^{1/2}$	То же
(III) ЕС $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightarrow C$	С ростом v приближается к обратимому механизму (I)	В общем, прямолинейная; i_p/c несколько больше, чем в обратимом случае
(IV) СЕ $Y \rightarrow A + ne^- \rightleftharpoons B$	С ростом v график зависимости $i_p/v^{1/2}$ от v приближается к оси абсцисс	Часто непрямолинейная, i_p/c меньше, чем в обратимом случае
(V) Регенерация $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightarrow A$	С ростом v приближается к обратимому механизму (I)	Часто непрямолинейная, i_p/c больше, чем в обратимом случае
(VI) Адсорбируется реагент $A \rightleftharpoons A_{\text{адс}} + ne^- \rightleftharpoons B$	С ростом v i_p увеличивается	Непрямолинейная
(VII) Адсорбируется продукт $A + ne^- \rightleftharpoons B \rightleftharpoons B_{\text{адс}}$	С ростом v i_p немного уменьшается	То же

Для теллура вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала имеют форму пиков, как это и должно быть в данном вольтамперометрическом методе. Однако применение стандартных критериев (см. табл. 5.1) показало, что механизм сложен и что специфичность этого аналитического метода можно подвергнуть сомнению. Ниже представлены результаты определения теллура (к 20 мкг теллура в 100 мл 1,5 М фосфорной кислоты добавляли от 0,5 до 0,1 мг потенциально мешающих ионов):

Мешающие ионы	Bi	Cd	Cr	Mn	Co
Содержание Те, %	101,0	98,8	84,9	98,8	97,6
Мешающие ионы	Ni	V	Cu	Pb	Sn
Содержание Те, %	100,0	109,0	95,4	97,6	95,4

Можно получить эффекты и увеличения, и уменьшения сигнала теллура, причем ванадий и хром оказывают наиболее сильное влияние.

Определение бора также можно привести в качестве примера использования сложного электродного процесса [48]. На рис. 5.13, а показана вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала. Получается кривая не в форме пика, а такая, как

от скорости развертки для некоторых обычных классов электродных процессов и в циклической вольтамперометрии (имеется в виду восстановление)

разверткой	Циклическая вольтамперометрия
Зависимость E_p от v	Зависимость $i_{p,c}$ и $i_{p,a}$ от v
E_p не зависит от v	$i_{p,c}$ и $i_{p,a} \sim v^{1/2}$ $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ при всех значениях v
С ростом v E_p становится более отрицательным	$i_{p,a} = 0$, $i_{p,c} \sim v^{1/2}$, поэтому при всех значениях v $i_{p,a}/i_{p,c} = 0$
E_p менее отрицателен, чем в обратном случае, с ростом v E_p становится более отрицательным	При низких скоростях развертки $i_{p,c} > i_{p,a}$, с ростом v $i_{p,a} \rightarrow i_{p,c}$ и $i_{p,a}/i_{p,c} \rightarrow 1$
E_p с ростом v становится менее отрицательным	С ростом v $i_{p,a}/i_{p,c}$ растет
С ростом v E_p становится менее отрицательным	При всех значениях v $i_{p,a}/i_{p,c} \approx 1$
С ростом v E_p становится более отрицательным	$i_{p,a}/i_{p,c} \leq 1$ и приближается к единице при низких скоростях развертки
С ростом v E_p становится менее отрицательным	$i_{p,a}/i_{p,c} \geq 1$ и приближается к единице при низких скоростях развертки

в постоянноточковой полярографии. В этом случае предельный ток пропорционален квадрату концентрации (рис. 5.13, б). Внимательное рассмотрение данных, содержащихся в оригинальной статье [48], показывает, что этот ток является кинетическим, и он зависит от большого числа переменных. Можно поэтому ожидать, что определение бора в сложных растворах будет сопряжено со значительными трудностями.

Рассмотрим определение железа двумя методами [49]. На рис. 5.14, а показана кривая обратной развертки при прямом определении Fe^{III} в цитратных средах: Fe^{III} обратимо восстанавливается до Fe^{II} , и график зависимости i_p от концентрации получается прямолинейным, по существу, при всех концентрациях. На рис. 5.14, б представлена кривая прямой развертки для восстановления Fe^{III} в присутствии красителя — солюхрома фиолетового RS (SVRS). Пик восстановления этого красителя в присутствии Fe^{III} расщепляется. Высота пика волны, соответствующей восстановлению комплекса железа [49, 50], пропорциональна концентрации железа при концентрации ниже $3 \cdot 10^{-5}$ М. Исследование формы волны показывает, что она почти симметрична относительно E_p и сильно отличается от фор-

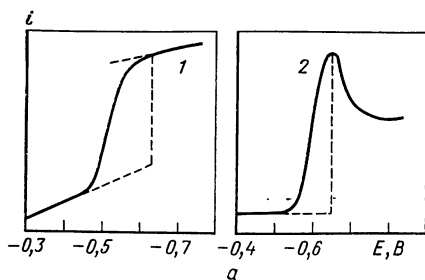
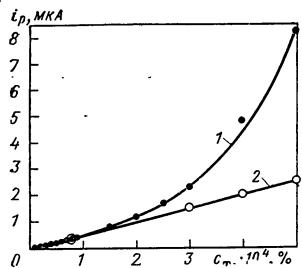


РИС. 5.12. Калибровочные графики для прямой катодной (1) и обратной анодной (2) разверток, полученных при определении теллура методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в 1,5 М фосфорной кислоте (для катодной развертки $\text{мкА} \times 10$) [47].

РИС. 5.13. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, полученные при определении бора в кинетически осложненном процессе (1а) и обратимого восстановления кадмия (2а) (43,28 мкг/мл бора в 0,12 М растворе сульфата натрия и 0,2 М растворе маннитола, 10^{-3} М кадмия в 0,1 М растворе KCl); график зависимости корня квадратного из высоты волны (\sqrt{h}) от концентрации бора (б) [48].

мы, характерной для обратимого одноэлектронного восстановления (рис. 5.14, а). Эти наблюдения указывают на процесс, контролируемый адсорбцией. Получаются большие значения i_p при данных c и, следовательно, более высокая чувствительность, но ценой утраты преимуществ, связанных с обратимым протеканием электродных процессов.

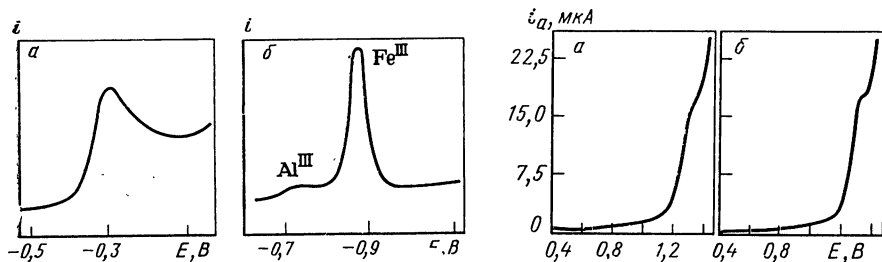
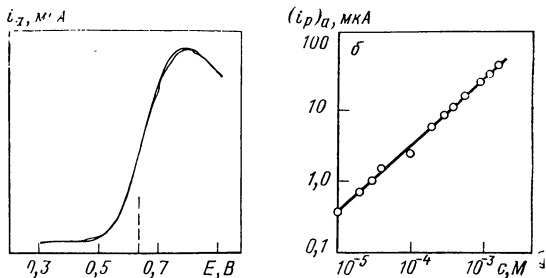


РИС. 5.14. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала $9 \cdot 10^{-6}$ М Fe^{III} в 0,5 М цитратном буферном растворе при $\text{pH}=7$ (обратная развертка — а) и вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала $3 \cdot 10^{-6}$ М Fe^{III} в растворе состава 0,003% SVRS+0,1 М HClO_4 +0,2 М CH_3COONa при $\text{pH}=5$ (прямая развертка б) (электрод сравнения — ртутное дно) [49].

РИС. 5.15. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, полученные на стационарном электроде из пиролютитического графита для $5 \cdot 10^{-4}$ М кофеина (а) и $5 \cdot 10^{-4}$ М теобромона (б) в ацетатном буферном растворе с $\text{pH}=4,7$. Скорость развертки 3,3 мВ/с, площадь поверхности электрода $12,5 \text{ мм}^2$ [J. Electroanal. Chem., 30, 407 (1971)].

РИС. 5.16. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала (три записи), полученная на графитовом электроде с силиконовой основой для окисления адреналина ($9,09 \cdot 10^{-4}$ М) в Бриттон-Робинсоновском буферном растворе с $\text{pH} = 3,6$ при скорости развертки 1,5 В/мин (а) и калибровочная кривая (б).



Все приведенные примеры касались использования ртутных электродов. На рис. 5.15 и 5.16 приведены примеры использования твердых электродов. Выводы, касающиеся использования ртутных электродов справедливы, но здесь следует иметь в виду дополнительные трудности, характерные для работы с твердыми электродами.

5.6. ТОК ЗАРЯЖЕНИЯ

В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала предел обнаружения на уровне приблизительно $1 \cdot 10^{-7}$ М для обратимого электродного процесса (рис. 5.17) в водных средах определяется крутой и нерегулярной фоновой кривой, т. е. током заряжения.

С использованием выражения $E = E_i - vt$ и подхода, описанного в гл. 2, можно получить уравнение для тока заряжения:

$$i_c = -\frac{d}{dt} (Aq') \quad (5.27)$$

Обозначения см. в разд. 2.4.2.

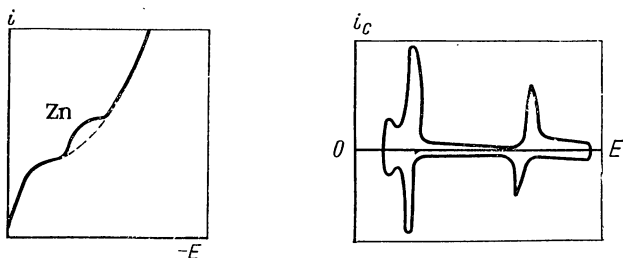


РИС. 5.17. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для $3 \cdot 10^{-7}$ М Zn в 0,25 М растворе $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

РИС. 5.18. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для 0,5 М раствора Na_2SO_4 в присутствии октилового спирта.

Как и в гл. 2, E отсчитывают от E_m , поэтому

$$i_c = -q' \frac{dA}{dt} - A \frac{dq'}{dt} \quad (5.28)$$

или, так как

$$C_{dl} = \frac{dq'}{dE} = \frac{dq'}{dt} \frac{dt}{dE}$$

как и в гл. 2

$$i_c = -q' \frac{dA}{dt} - AC_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (5.29)$$

Из уравнения (5.1) $dE/dt = -v$, и конечное уравнение имеет вид

$$i_c = -q' \frac{dA}{dt} + AC_{dl}v \quad (5.30)$$

На твердом электроде $dA/dt = 0$, а в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на КРЭ при условии, что скорость развертки высока и $i-E$ -кривая регистрируется вблизи конца жизни капли, $dA/dt \rightarrow 0$. Если это приближение в случае КРЭ применимо, то можно написать:

$$i_c = AC_{dl}v \quad (5.31)$$

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для тока заряжения имеют такую же форму, как и кривая зависимости дифференциальной емкости от потенциала, полученная другими методами [51, 52]. Поэтому в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала адсорбция или десорбция поверхностно-активных веществ может привести к появлению больших емкостных токов. На рис. 5.18 приведен пример тока заряжения для 0,5 М раствора Na_2SO_4 , содержащего октиловый спирт [53]. Потенциал, при котором вещество адсорбируется или десорбируется, характеризуется острым максимумом, который возникает в результате больших изменений дифференциальной емкости, сопровождающих перестройку двойного электрического слоя. Можно понять поэтому, что в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала i_c может заметно изменяться [53]. Скорость развертки потенциала так же определяет i_c , как и дифференциальная емкость, но последняя сильно зависит от присутствия поверхностно-активных веществ.

5.7. ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ

Предел обнаружения в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, как и в других полярографических методах, определяется отношением фарадеевского тока к току заряжения. Дать общее описание, которое охватывало бы все воз-

возможности метода, нельзя, так как это отношение зависит от природы электродного процесса. Если предположить, что адсорбционные явления, влияющие либо на двойной слой, либо на фарадеевские процессы, отсутствуют, то для класса электродных процессов $A + ne^- \rightleftharpoons B$ получится такой результат:

$$i_F = k'v^{1/2}c \quad (5.32a)$$

$$i_C = k''v \quad (5.32б)$$

где k' и k'' — константы.

Таким образом

$$i_F/i_C = k'''cv^{-1/2} \quad (5.33)$$

где k''' — константа.

Из уравнения (5.33) следует, что с ускорением развертки или с уменьшением концентрации ухудшается соотношение фарадеевского тока и тока заряжения. Для аналитической работы типичны скорости развертки в интервале от 20 мВ/с до нескольких В/с. Более низкий уровень скоростей развертки позволяет использовать для регистрации кривых двухкоординатные самописцы, меньше вносит осложнений, обусловленных омическим падением потенциала, и обеспечивает наиболее благоприятное соотношение фарадеевского тока и тока заряжения. Однако при скорости развертки 20 мВ/с в случае КРЭ dA/dt уже нельзя считать равным нулю, и с этим электродом часто используют скорости развертки около 100—200 мВ/с. Такой интервал скоростей развертки обеспечивает приемлемый компромисс в достижении характеристик, близких к оптимальным. В этих условиях выигрывается приблизительно один порядок значения предела обнаружения по сравнению с результатами обычной постоянноточковой полярографии. Таким образом, в водных средах методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и с использованием ртутных электродов можно определять концентрации в интервале до 10^{-7} — 10^{-6} М для электродных процессов типа $A + ne^- \rightleftharpoons B$.

5.8. СРАВНЕНИЕ С ПОСТОЯННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИЕЙ

Прежде чем перейти к рассмотрению усовершенствований вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, надо понять, какие достоинства и недостатки свойственны этому методу по сравнению с постоянноточковой полярографией. В гл. 4 было показано, что усовершенствования могут обеспечить постоянноточковой полярографии такие характеристики, которые во многих случаях не уступают или даже превосходят характеристики метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поэтому очевидно бессмысленно утверждать, что чувствительность вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на порядок выше чувствительности посто-

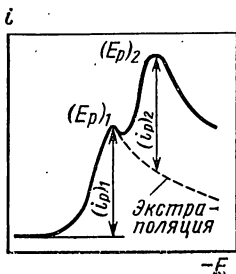


РИС. 5.19. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала, полученная при определении вещества в присутствии другого, легче восстанавливающегося вещества.

яннотоковой полярографии, пока не установлены точно условия сравнения. Ясно, что при неосторожном сравнении могут получиться аномалии и неточности. Например, в литературе часто утверждается, что точность и воспроизводимость в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на КРЭ ниже, чем в постоянноточковой полярографии, причем в качестве причины указывают, что вольтамперограмма, которая получается на регистраторе, относительно мала. В сопоставлении такого рода данные, полученные на двухкоординатном самописце (полярография), обычно сравнивают с данными, полученными на осциллографе, и результат означает лишь, что двухкоординатный самописец, как регистратор, лучше осциллографа. Если постоянноточковые полярограммы зарегистрировать тем же осциллографом или вольтамперограммы — тем же двухкоординатным самописцем (при условии, что его быстродействие достаточно велико), то, вероятно, мы найдем, что воспроизводимость обоих методов почти одинакова. В лаборатории автора при использовании КРЭ воспроизводимость любым из этих методов получается лучше 1%. При использовании двухкоординатного самописца воспроизводимость, достигаемая обоими методами, часто определяется лишь толщиной пера регистратора.

Реальными достоинствами вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала являются повышенная чувствительность, более высокая скорость регистрации i — E -кривой и лучшая разрешающая способность кривой пикообразной формы. Первые два достоинства обусловлены более протяженной временной шкалой с учетом скорости развертки. Что касается последнего достоинства, трудно вносить поправки на влияние предшествующего электродного процесса, когда кривая несимметрична относительно пика, так что часто приходится проводить несколько произвольную экстраполяцию. Рис. 5.19 иллюстрирует эту трудность. В постоянноточковой полярографии предельный ток предшествующего электродного процесса часто почти не зависит от потенциала, и такую поправку сделать значительно легче. Исправление на ток заряжения в постоянноточковой полярографии (i_c^{dc}) тоже часто легче сделать, чем в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, так как ток заряжения в этом методе (i_c^{lsu}) — почти линейная

функция потенциала в небольшом интервале потенциалов:

$$i_C^{dC} \sim \left(\frac{dq'}{dt} \right)_E \quad i_C^{lsv} \sim \left(\frac{dq'}{dE} \right)_t$$

Однако, как правило, достоинства вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала значительны, так что этот метод можно использовать в самых разнообразных аналитических аспектах, особенно если в методику включены и те усовершенствования, которые рассматриваются в разделе 5.9. Широкое использование этого полярографического метода Национальным Бюро Стандартов США показывает, что он может успешно конкурировать со спектроскопией и другими популярными аналитическими методами [54]. В лабораториях Национального Бюро Стандартов США методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала анализируют такие объекты, как лунные горные породы и грунт, доставленные в результате полетов Аполлонов, растительные ткани, металлоорганические соединения, компоненты воздуха, вод и других объектов окружающей среды. Постоянноточковая полярография в этом приложении не смогла выдержать конкуренции даже со спектроскопическими методами.

5.9. Усовершенствование вольтамперометрии

5.9.1. Ступенчатая вольтамперометрия

Как и в постоянноточковой полярографии, многие усовершенствования направлены на уменьшение тока заряжения. Использовать ступенчатую форму напряжения для уменьшения помехи от тока заряжения предложил Баркер [55]. На рис. 5.20 показана форма потенциала, накладываемого на ячейку в ступенчатой вольтамперометрии. Потенциал изменяют не

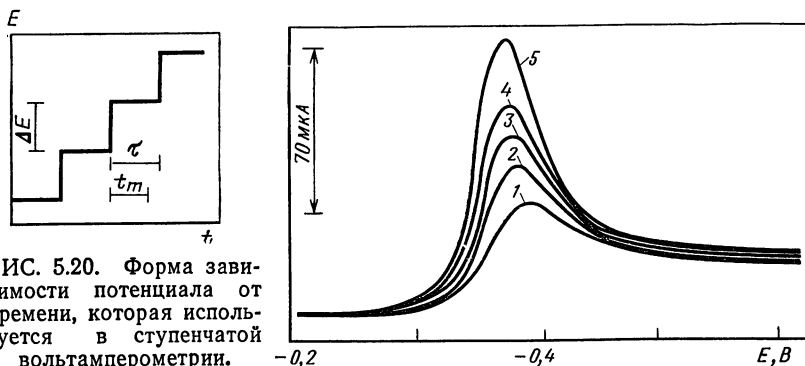


РИС. 5.20. Форма зависимости потенциала от времени, которая используется в ступенчатой вольтамперометрии.

РИС. 5.21. Ступенчатые вольтамперограммы $2,7 \cdot 10^{-3}$ М Рb^{II} в 1 М НСlO₄ при разных временах задержки (t_m от 1 к 5 уменьшается), $\tau = 50$ мс, $\Delta E = 10$ мВ. Многократная фотоэкспозиция аналогового выхода на быстродействующий регистратор после преобразования запоминаемых цифровых данных в аналоговые (электрод сравнения нас.КЭ) [60].

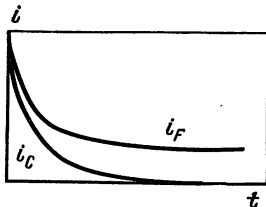


РИС. 5.22. Уменьшение во времени тока заряжения и фарадеевского тока.

прямолинейно, а ступенчато. Каждая ступень имеет ΔE и протяженность τ с. Наложение N ступеней напряжения обуславливает возникновение N скачков мгновенного тока. Вольтамперограмма состоит из N значений тока по числу ступеней N , измеряемых через t_m с после приращения потенциала.

Этот метод дает такие же результаты, как и постоянноточовая полярография с использованием приема сравнения токов с тем исключением, что здесь нет дополнительных сложностей в связи с влиянием периода капания. Он отличается от вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала тем, что временной параметр эксперимента в известных пределах определяется уже не столько скоростью развертки, сколько значением τ . Очевидно, если τ очень велико (равно периоду капания), а ΔE — мало, то этот эксперимент будет подобен постоянноточовой полярографии с КРЭ. Если, однако, τ бесконечно мало, то развертка превратится в прямолинейную и временной фактор будет определяться скоростью изменения ΔE или скоростью развертки. В реальных условиях эксперимент выполняют в условиях, когда τ мало, так что форма i — E -кривых приближается к той, которая характерна для вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала. На рис. 5.21 дан пример ступенчатых вольтамперограмм.

При наложении потенциала ΔE сначала через ячейку протекают большие фарадеевский и емкостный токи. В любом эксперименте с электролизом при постоянном потенциале фарадеевский ток во времени снижается. Емкостный ток тоже уменьшается во времени, и даже быстрее, чем фарадеевский. Поэтому чем больше τ , тем выгоднее соотношение токов фарадеевского и заряжения. Эксперимент в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, соответствующий $\Delta E \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$ и $\Delta E/\tau = v$, очевидно, дает наименее выгодное соотношение токов фарадеевского и заряжения, хотя абсолютное значение фарадеевского тока и больше. На рис. 5.22 эти явления пояснены схематически. Этот способ уменьшения тока заряжения является общим для многих современных полярографических методов, как это будет видно в последующих главах.

Несмотря на то, что использование ступенчатой формы напряжения обеспечивает значительное улучшение соотношения токов фарадеевского и заряжения, эту разновидность вольтамперометрии используют очень редко. Однако этот метод должен войти в аналитическую практику в связи с изобретением цифровой техники. Цифровые генераторы сигналов выдают сту-

пенчатые формы естественным образом, а цифровые регистраторы обеспечивают необходимое сравнение токов. При доступности цифровых компонентов и блоков различие в сложности аппаратуры со ступенчатой и прямолинейной разверткой, в самом деле, стирается. Действительно, если вспомнить, что в пределе $\Delta E \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$, $\Delta E/\tau \approx v$, то видно, что эти два метода эквивалентны, и различие между ними пропадает. Будущие тенденции, особенно в связи с использованием лабораторных ЭВМ. (см. гл. 10), просматриваются таким образом, что цифровая ступенчатая развертка станет составной частью полярографической аппаратуры, и в этом случае вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала можно будет рассматривать как специальный вариант ступенчатой вольтамперометрии.

Манн [56] и Нигматулин и Вяселев [57] установили, что чувствительность ступенчатой вольтамперометрии выше чувствительности вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала благодаря значительному уменьшению тока заряжения двойного слоя, и показали, что в предельных условиях результаты хорошо соответствуют теории вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Христи и Лингейн [58] теоретически объяснили различие между вольтамперометрией со ступенчатой и линейной разверткой потенциала. Наконец, Ферье и сотр. [59, 60], а также Зиппер и Пероне [61] создали цифровой вариант прибора и выполнили серьезную теоретическую работу. Все работы показывают, что ступенчатая вольтамперометрия в отношении отражения электродных процессов подобна вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, и она дает мало дополнительной информации о различных электродных процессах. Теоретические исследования [59] показали, что, как и ожидалось, временной фактор определяется τ и электродные процессы обратимы, если $k_s \tau^{1/2} > 10^{-2}$ см·с^{-1/2}; квазиобратимы при $10^{-2} > k_s \tau^{1/2} > 10^{-4}$ см·с^{-1/2} и необратимы при $k_s \tau^{1/2} < 10^{-4}$ см·с^{-1/2}.

Согласно всем предсказаниям, сделанным на основе перечисленных исследований, химики-аналитики должны пользоваться предпочтительно ступенчатой вольтамперометрией, а не вольтамперометрией с линейной разверткой потенциала. Малое количество имеющихся аналитических данных и отсутствие серийных доступных приборов сейчас, видимо, и являются скоростьюопределяющими стадиями, но по мере того, как будет преодолеваться инерция, вызванная этими препятствиями, применение данного электроаналитического метода будет расширяться.

5.9.2. Производная вольтамперометрия

Как и в постоянноточковой полярографии, использование производного варианта вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала чрезвычайно эффективно, но для этого

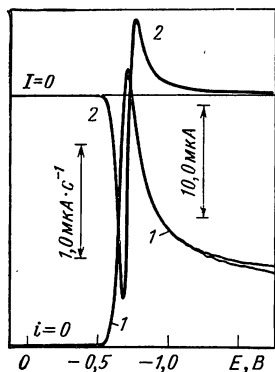


РИС. 5.23. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала нормальная (1) и первая производная (2), $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cd}^{II}$ в $0,2 \text{ M}$ растворе KCl при $v=0,0327 \text{ В/с}$ на висащем капельном ртутном электроде (электрод сравнения нас.КЭ) [63].

нужно преодолеть аппаратные трудности [62]. Благодаря современной электронной технике можно получать теоретические производные кривые с такой же точностью и воспроизводимостью, как и нормальные вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала [63]. При этом чувствительность улучшается

по крайней мере на порядок и велика возможность метода выделить волну восстановления небольшого количества одного вещества в присутствии избытка другого, более легко восстанавливающегося вещества [62, 64].

Уравнения для производной вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала легко выводятся из теории Николсона и Шейна [34]. На рис. 5.23 приведены вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала — нормальная и первая производная — для восстановления кадмия. Видно, что на производной кривой очень острые пики, а это значит, что характерной особенностью этого метода является, очевидно, улучшенная разрешающая способность. Рисунок демонстрирует также высокую воспроизводимость, которая достигается при регистрации производной: обе кривые на нем зарегистрированы трижды, и они почти полностью совпадают. Стефенс и Харрар [65] изучили аналитические возможности второй производной. С помощью системы с цифровой регистрацией им удалось добиться воспроизводимости почти $0,1\%$ при концентрациях выше 10^{-4} M . Рис. 5.24 показывает, что метод второй производной обладает еще большей разрешающей способностью. Для повышения разрешающей способности рекомендуется обратная раз-

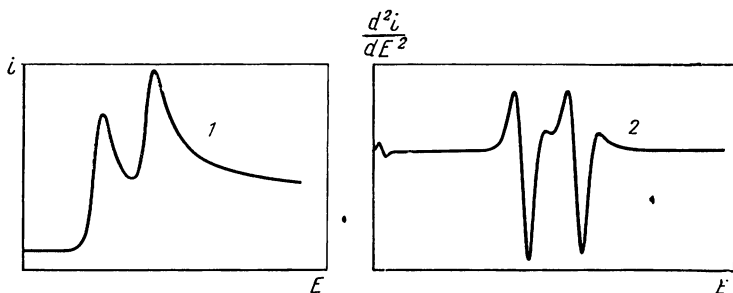


РИС. 5.24. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала нормальная (1) и вторая производная (2), полученные для $10^{-3} \text{ M Pb}^{II}$ и $10^{-3} \text{ M Cd}^{II}$ в 2 M уксусной кислоте и 2 M ацетате аммония при $v=1,0 \text{ В/с}$ [65].

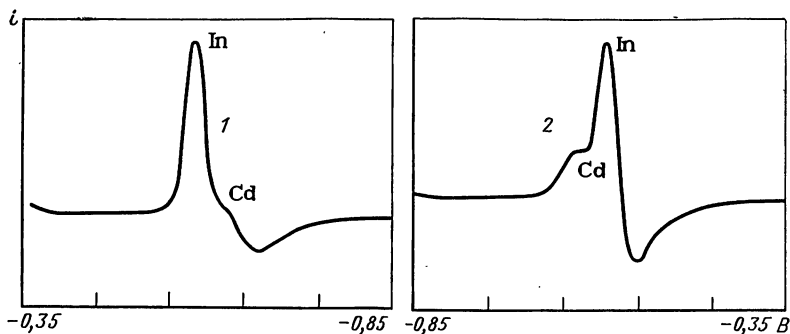


РИС. 5.25. Производные вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала в прямом (1) и обратном (2) направлениях при определении индия и кадмия [62].

вертка производной вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, поскольку значительно легче определить небольшой пик перед началом большой волны, чем наблюдать небольшой остаточный пик на катодной части предшествующей волны. Это четко следует из сравнения кривых на рис. 5.25. На этом рисунке приведены кривые, полученные при определении $5 \cdot 10^{-4}\%$ кадмия в присутствии $1 \cdot 10^{-3}\%$ индия. При использовании развертки в прямом направлении получается настолько плохо разрешенный пик кадмия, что его невозможно измерить, но он становится легко измеримым при применении развертки в обратном направлении [62].

На рис. 5.26 показана вторая производная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала для $2 \cdot 10^{-7} \text{ M Co}^{II}$ в $1,0 \text{ M}$ растворе KCl, усредненная с помощью ЭВМ. Методом производной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала были получены надежные аналитические данные в интервале трех — пяти порядков величины [64] и на выбранных

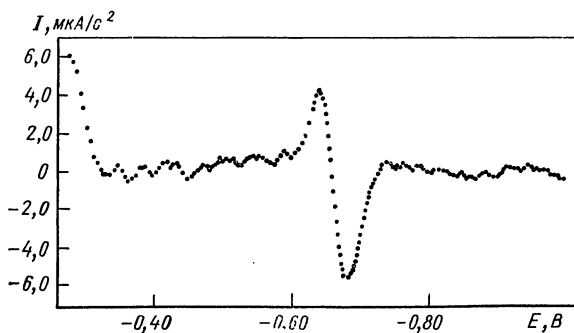


РИС. 5.26. Вторая производная вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, полученная для $2 \cdot 10^{-7} \text{ M Cd}^{II}$ в $1,0 \text{ M}$ растворе KCl, усредненная с помощью компьютера (электрод сравнения нас.КЭ) [66].

системах был достигнут значительный успех [66—69]. Тем не менее необходимо соблюдать осторожность. Если система обратима, то взятие производной ведет к более благоприятным результатам; если же на нормальной кривой есть изломы или какие-нибудь другие аномалии или же электродный процесс осложнен кинетически, то взятие производной нежелательно, поскольку это ведет к получению кривой сложной формы, может быть и удобной для демонстрации кинетических особенностей, но совершенно не пригодной для обычной аналитической работы. Кроме того, если метод нормальной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала неудовлетворителен, то взятие производной вряд ли приведет к аналитически полезной кривой. И все же следует признать, что выявленные и потенциальные достоинства метода производной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала велики.

5.9.3. Конволюционные, или полуинтегральные, методы

Важной особенностью конволюционного варианта метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала является то, что непосредственно из свертки тока получаются величины, пропорциональные концентрации частиц, диффундирующих к электроду. Операция свертки тока осуществляется путем использования преобразования Лапласа, полуинтегральной или другой математической функции и результат регистрируется в зависимости от потенциала [70—85]. Операция свертки, или полуинтегрального анализа, как ее называют некоторые исследователи, — это математические приемы для элиминирования вклада массопереноса, или зависимости i от $t^{-1/2}$, из кривых ток — потенциал, в результате чего кривые приобретают S-образную форму, характерную для постоянноточковой полярограммы. Функция свертки, которой пользовались Савен и сотр., приведена в уравнении (5.34), в котором χ — это переменная интегрирования:

$$I = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\chi)}{(t-\chi)^{1/2}} d\chi \quad (5.34)$$

На рис. 5.27 показан пример свернутой вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, а на рис. 5.28 — вычисленная циклическая вольтамперограмма обратимого процесса в полуинтегральном варианте. Четко видна эквивалентность формы постоянноточковой полярограмме. Существующее неудобство, связанное с тем, что методы, основанные на одних и тех же принципах, имеют два названия (конволюционная, или полуинтегральная вольтамперометрия), почти неизбежно возникает тогда, когда разные группы исследователей работают независимо над одной и той же проблемой, и только время разрешит эту терминологическую трудность. Однако, как отметил Никол-

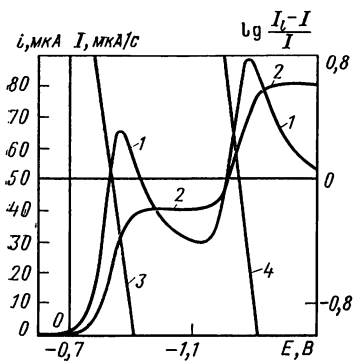


РИС. 5.27. Обычная (1) и свернутая (2) вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для двух волн метадинитробензола в ДМФА; логарифмические кривые первой волны (3), наклон 60 мВ, и второй волны (4), наклон 62 мВ, на свернутой вольтамперограмме [71].

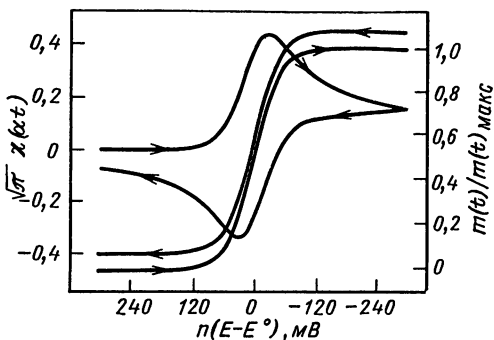


РИС. 5.28. Теоретическая циклическая вольтамперограмма обратимой электродной реакции и полуинтеграл $m(t)$ как функция потенциала (обратный ход полуинтегральной функции для ясности смещен вверх) [76].

сон [86], если решение получается аналитически посредством преобразования Лапласа, полуинтегральных преобразований, моделирования конечных разностей, численного интегрирования или другими методами, то процесс решения во всех случаях является конволюционным, так что, по-видимому, общий термин «конволюционная вольтамперометрия» является более подходящим.

Так как математические операции придают i — E -кривой форму, подобную постояннотоковой полярограмме, то, как предполагает автор, ток заряжения влияет на полуинтегральную, или конволюционную, функцию так же, как в постояннотоковой полярографии. В постояннотоковой полярографии ток заряжения и собственно S-образная форма волны действительно ограничивают применимость и полезность метода, поэтому аналитическое применение свернутых вольтамперограмм, также, видимо, должно быть ограниченным, хотя в литературе и появилось описание приемов снижения этого эффекта [82]. В имеющихся данных можно усмотреть одно из возможных аналитических достоинств, заключающееся в том, что предельное значение полуинтеграла менее чувствительно к омическому падению потенциала, чем пиковый ток на обычной вольтамперограмме с линейной разверткой потенциала [76, 77]. Кроме того, этот метод применяли для детектирования в жидкостной хроматографии [83]. Были рассмотрены и другие аналитические возможности [82, 83]. Однако относительно большой вклад тока заряжения и S-образная форма кривой, видимо, бу-

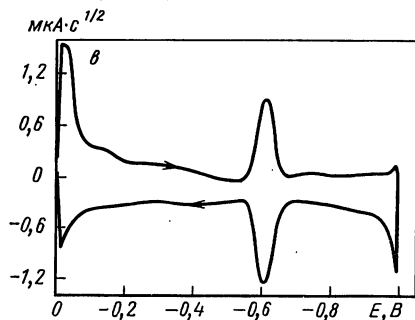
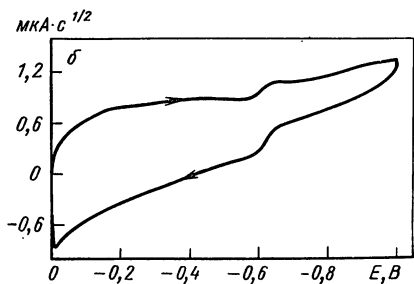
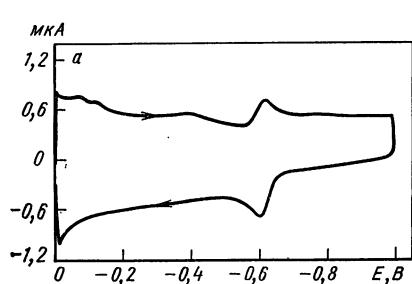


РИС. 5.29. Циклические вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала (а), полуинтегральная (б) и полудифференциальная (в) для $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M Cd}^{II}$ в $0,11 \text{ M}$ растворе KCl, полученные на висящем каплевом ртутном электроде (площадь поверхности $0,047 \text{ cm}^2$) при скорости развертки 200 мВ/с (электрод сравнения нас.КЭ) [88].

дуг во многих случаях лимитировать аналитические возможности метода, и он найдет применение в основном в области кинетики электродных процессов.

5.9.4. Деконволюционные, или полудифференциальные, методы

Конволюционная, или полуинтегральная, вольтамперометрия основана на свертке наблюдаемого тока с целью получения кривой S-образной формы, характерной для постоянноточковой полярографии. Для аналитического применения предпочтительней, однако, развертывать наблюдаемый ток с целью получения кривой, подобной производной постоянноточковой полярограмме. Несмотря на очевидные преимущества деконволюционной (полупроизводной или полудифференциальной) вольтамперометрии по сравнению с конволюционной (полуинтегральной) вольтамперометрией, этот математический прием привлек пока сравнительно малое внимание.

Олдэм и Спэниер [87] предложили использовать полудифференцирование, а Гото и Ишии [88] выполнили этим методом некоторые эксперименты. На рис. 5.29 сравниваются циклические кривые для 10^{-5} M раствора Cd^{II} в $0,11 \text{ M}$ растворе KCl, полученные методами вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, полуинтегральной (конволюционной) и полудифференциальной (деконволюционной) вольтамперометрии. Нет никаких сомнений, что, как и ожидалось, чувствительность и разрешающая способность в полудифференциальной вольт-

амперометрии лучше, чем в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и в полуинтегральном варианте.

Сёрprenан и др. [89] и Смит [90] показали, что метод быстрого преобразования Фурье с цифровой ЭВМ идеален для деконволюции ступенчатых вольтамперограмм. На рис. 5.30 показана деконволюция стандартной ступенчатой вольтамперограммы с помощью преобразования Фурье. Так как преобразование Фурье и полудифференцирование могут обеспечить решение одной и той же задачи деконволюции, то общий термин деконволюционная вольтамперометрия представляется более приемлемым, чем полудифференциальная вольтамперометрия, как и термин конволюционная вольтамперометрия предпочтительнее термина полуинтегральная вольтамперометрия.

Деконволюционные операции действительно допускают ряд вариантов, которые могут улучшить вольтамперометрические измерения. Можно считать, что обратимая, или диффузионная, вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала искажена из-за расширения функции, которая в случае плоской диффузии имеет форму $t^{-1/2}$ [90]. Деконволюция по $t^{-1/2}$ обратной вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала дает постояннотоковую производную или функцию $1/\text{ch}^2(j/2)$,

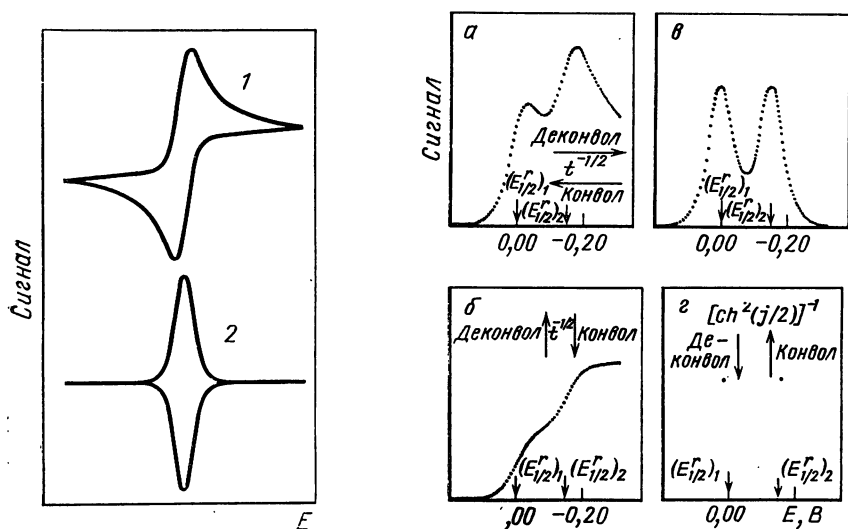


РИС. 5.30. Стационарная ступенчатая вольтамперограмма (1) и деконволюционная кривая (2), полученная методом преобразования Фурье [89].

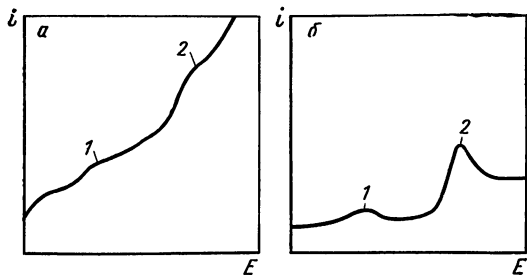
РИС. 5.31. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала (а), свернутая по $t^{-1/2}$ (б), развернутая по $t^{-1/2}$ (в) и еще раз развернутая по $1/\text{ch}^2(j/2)$ (г) для двух обратимо восстанавливающихся компонентов, характеризующихся одинаковыми объемными концентрациями и коэффициентами диффузии; $(E_{1/2})_1 = 0,000$ В и $(E_{1/2})_2 = -0,150$ В (стационарный электрод, плоская диффузия) [90].

где $j = (nF/RT)(E - E_{r_{1/2}})$. Влияние этой операции показано на рис. 5.31. Эффективность операции, обратной конволюции, в отношении разрешения пиков, также видна на рис. 5.31. Затем развернутую вольтамперограмму можно было бы снова развернуть по функции $1/\text{ch}^2(j/2)$ и получить две импульсные функции при значении $E_{1/2}$ каждого электродного процесса, которые зависят от концентрации (рис. 5.31, *г*) и тем самым довести разрешающую способность до теоретического предела. Конечно, реально шумы, ошибки компьютерного округления и т. д. будут мешать такой операции получения идеальной разрешающей способности; но все же деконволюционные стадии обеспечивают компромисс между идеалом на рис. 5.31, *г* и функцией на рис. 5.31, *в*. Решающие эксперименты в этом направлении еще впереди. Однако было показано, например, что время задержки измерения в ступенчатой вольтамперометрии с плоскими электродами действительно можно устранить операцией деконволюции [89], а если устремить эту закономерность в будущее, то очевидно, что путем использования деконволюционных методов данные будут существенно улучшены. Во всяком случае, будущее аналитического аспекта этого метода автору представляется значительно более ярким, чем для конволюционной вольтамперометрии.

5.9.5. Разностная вольтамперометрия

Как и в постоянноточковой полярографии, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и с КРЭ также используют технику с двумя ячейками для вычитания тока заряжения, влияния примесей в растворителе и т. д. [91, 92]. Подробное рассмотрение многих ссылок, приведенных в этой главе, показывает, что разностные, или дифференциальные, методы с двумя ячейками в действительности применяли во многих случаях, хотя это и не отмечалось явно в предыдущих разделах. Например, достижение оптимальной характеристики метода производной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с КРЭ [63, 64] требует использования разностного варианта, и в работах Национального Бюро Стандартов США [47, 54, 93], процитированных в разд. 5.8, часто использовался этот вариант метода. Хотя метод с двумя ячейками в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала использовать, видимо, легче, чем в постоянноточковой полярографии, тем не менее те предостережения, которые были сделаны в гл. 4, справедливы и здесь. Флоренс сообщил [94], что синхронизация капания пары электродов в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с КРЭ — это утомительное занятие, и для получения хороших результатов требуются большое терпение и навыки. В его лаборатории большинство анализов выполняют с использованием одноэлектродного варианта. Мы же намереваемся использовать вольтамперометрию с линейной разверткой

РИС. 5.32. Вольтамперограммы обычная (а) и разностная (б) с линейной разверткой потенциала с КРЭ для раствора, содержащего 0,031 мкг/мл олова (1) и 0,18 мкг/мл кадмия (2).



потенциала только в варианте с двумя ячейками, когда требуется выполнять определения на низком уровне концентрации, недоступном другим методам. На рис. 5.32 показан пример, для которого важен разностный эксперимент. (Определение олова в пиве — это пример, который автор намеренно привел, чтобы продемонстрировать практическую значимость разностной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в промышленных лабораториях.)

Применение разностных двухэлектродных методов с твердыми электродами на первый взгляд кажется простым, но на практике оно исключительно трудно. Конструирование двух идентичных твердых электродов и само по себе неприятно, но сохранить пары электродов в идентичном состоянии в течение длительного времени так трудно, что возможность использования пары твердых электродов исключается.

Как было отмечено в разд. 4.6, посвященном разностной постоянноточковой полярографии, применение компьютеризованного эксперимента, в котором фоновая кривая регистрируется, хранится в памяти и затем вычитается из данных для анализируемого раствора, на сегодня является наиболее удачным вариантом разностной вольтамперометрии, потому что все данные получают с одним электродом. Нет никаких сомнений, что если приборы с ЭВМ станут доступными, то это и будет способом реализации разностной вольтамперометрии.

5.9.6. Прерывистые развертки напряжения

При анализе смеси электрохимически активных веществ методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала искажение или маскирование одного пика другим, как это было показано в разд. 5.8, составляет трудную проблему. Однако в случае восстановления ток при потенциалах более отрицательных, чем пик, снижается во времени, так что если после прохождения первого пика развертку остановить и потенциал держать постоянным в течение достаточно длительного времени, а затем развертку продолжить с нормальной скоростью (т. е. использовать прерывистую развертку напряжения), то измерение более отрицательных соседних пиков зна-

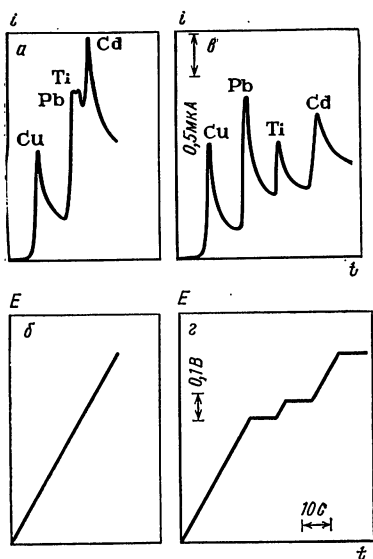


РИС. 5.33. Нормальная и прерывистая: вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-5} M$ Cu^{II} , Pb^{II} , Ti^{II} и Cd^{II} , полученные на висающем капельном ртутном электроде в $0,1 M$ растворе KNO_3 .

a — нормальная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала; *б* — развертка напряжения (40 мВ/с); *в* — прерывистая вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала; *г* — прерывистая развертка напряжения [99].

чительно облегчится. На рис. 5.33 показан результат, полученный с прерыванием развертки потенциала, в сравнении с обычной линейной разверткой. Опубликовано описание нескольких генераторов сигналов, которые обеспечивают множество скоростей развертки потенциала и времен задержки [95—99]. Для современной вольтамперометрической аппаратуры вообще типична повышенная универсальность функции потенциал — время. Очевидно, это положительный фактор, потому что линейные функции потенциал — время не всегда ведут к оптимальным характеристикам аппаратуры (см. также раздел 5.9.1).

5.10. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КОНВЕКЦИЕЙ

Рассмотренные вольтамперометрические методы осуществимы со стационарными электродами в неперемешиваемых растворах, когда временной масштаб эксперимента в большинстве случаев определяется скоростью развертки. Если электрод вращается или же перемешивается раствор, то процесс массопереноса осуществляется принудительной конвекцией, а не только диффузией, и регистрируемые в условиях конвективного массопереноса кривые ток — потенциал относительно нечувствительны к скоростям развертки. В таких условиях работают вращающиеся дисковый и проволочный электроды, струйчатые ртутные электроды, конические и трубчатые твердые электроды. Иногда их называют гидродинамическими электродами, а измерение i — E -кривых — гидродинамической вольтамперометрией. Эти методы представляют интерес в непрерывном анализе протекающих растворов и в электрохимическом синтезе в проточных электролизерах.

Конструировать гидродинамические электроды обычно труднее, чем стационарные и обеспечить воспроизводимые условия массопереноса, скажем, в протекающем растворе тоже непросто. Трудно получить и количественные соотношения для усло-

вий принудительной конвекции. Интуитивно можно себе представить, что уравнение потока должно представлять собой сумму слагаемых, отражающих диффузию и конвекцию (эффекты миграции, как и раньше, игнорируются, так как добавляют избыток индифферентного электролита). Если преобладают конвективные слагаемые, то предельный ток определяется скоростью вращения электрода или скоростью протекания раствора, и он относительно нечувствителен к скорости развертки. В литературе можно найти детальное теоретическое рассмотрение гидродинамической вольтамперометрии [1, 100—116]. В условиях принудительной конвекции обычно получают кривые S-образной формы, как в постоянноточковой полярографии.

5.10.1. Стационарные электроды в протекающих растворах

Ниже приводятся примеры и результаты для стационарных электродов в протекающем растворе.

Пластинчатые электроды. Предельный ток i_L для пластинчатого электрода в ламинарном потоке жидкости равен

$$i_L = 0,68nFcD^{2/3} bl^{1/2} U^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (5.35)$$

где b — ширина пластины, перпендикулярная направлению потока; l — длина пластины в направлении потока жидкости; U — скорость потока; ν — кинематическая вязкость.

Остальные обозначения — общепринятые.

Конические электроды

$$i_L = 0,77nFAcD^{2/3} U^{1/2} \nu^{-1/6} l^{-1/2} \quad (5.36)$$

где l — высота наклонной части конуса, остальные обозначения такие же.

5.10.2. Вращающиеся дисковые электроды

Для вращающихся дисковых электродов и обратимого электродного процесса выведено следующее уравнение предельного тока:

$$i_L = 0,62nFAcD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (5.37)$$

где ω — угловая скорость вращения диска, $\omega = 2\pi N$ (N — число оборотов в 1 с).

Эти примеры приведены для того, чтобы проиллюстрировать тот аналитически важный результат, что i_L всякий раз является линейной функцией концентрации. При некоторых обстоятельствах условия ламинарного течения могут оказаться неточными и нужно привлекать модели турбулентного или смешанного потока. Тем не менее для обратимого электродного процесса всеми уравнениями предсказывается линейная зависимость i_L от концентрации.

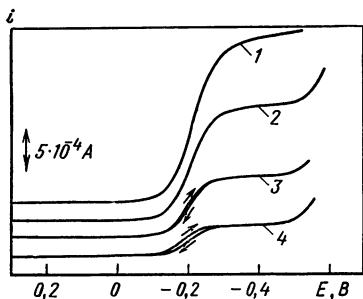


РИС. 5.34. Вольтамперограммы, полученные на вращающемся золотом дисковом электроде для $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ M UO}_2\text{Cl}_2$ в растворе $0,02 \text{ M HCl} + 1 \text{ M KCl}$; частота вращения:

8100 (1), 3600 (2), 900 (3) и 225 (4) об/мин (электрод сравнения нас. КЭ) [J. Electroanal. Chem., 91, 119 (1971)].

5.10.3. Вращающиеся электроды — диск с кольцом

Методы с изменением направления поляризации, эквивалентные циклической вольтамперометрии, с использованием вращающегося дискового электрода и других гидродинамических электродов, очевидно, не могут быть осуществлены, так как продукт электродной реакции непрерывно уносится с поверхности электрода. Подобие циклической вольтамперометрии получается путем добавления независимого кольцевого элект-

рода вокруг диска. Продукт реакции $A \xrightarrow{ne^-} B$, образующийся на диске, отбрасывается к кольцу, где он улавливается и снова окисляется в А. Поэтому вращающийся электрод диск с кольцом состоит из трех зон: диск, изолирующая прокладка и кольцо. Этот метод в аналитической вольтамперометрии использовали мало, поэтому подробности следует искать в литературе [1, 106—115].

На рис. 5.34 показаны i — E -кривые для обратимого восстановления $U^{VI} \xrightarrow{e^-} U^V$ в растворе KCl на вращающемся золотом дисковом электроде с прямой и обратной развертками потенциала; гистерезиса на них почти нет (ср. с циклической вольт-

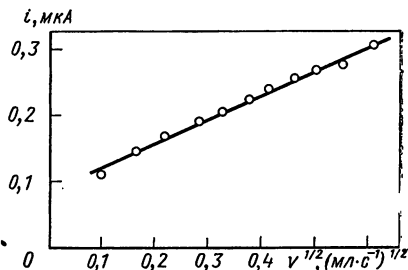
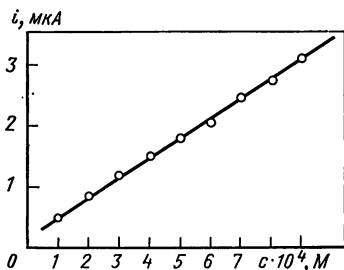


РИС. 5.35. Вольтамперометрическая калибровочная кривая для пропилона в протекающем растворе, полученная на графитовом электроде на основе силиконовой резины (ток измеряли при постоянном потенциале в области предельного тока, скорость протекания раствора 1 мл/с).

РИС. 5.36. Зависимость вольтамперометрического тока от корня квадратного из скорости протекания раствора (концентрация пропилона 10^{-4} M) [117].

амперометрией). Четко видна зависимость i_L от числа оборотов электрода. Пунгор и др. [117] исследовали возможность применения графитовых электродов на основе силиконовой резины для непрерывных измерений в потоке. На рис. 5.35 и 5.36 показаны некоторые результаты этой работы. Эта работа, работа Давенпорта и Джонсона [118], а также процитированные в них другие статьи демонстрируют, что гидродинамическая вольтамперометрия перспективна для непрерывного контроля (мониторинга).

По-видимому, имеется много важных аналитических задач, в решении которых гидродинамическая вольтамперометрия могла бы оказаться полезной, в особенности в непрерывном контроле протекающих растворов [117—120]. Однако практические примеры все еще очень немногочисленны, то ли потому, что при работе с твердыми электродами получаются i — E -кривые S-образной формы, как в постоянноточковой полярографии, то ли просто потому, что не прилагаются усилия, а у части исследователей нет опыта и знаний в этой области. Автор склонен полагать, что справедливо последнее, так что если к этой области привлечь внимание, как к другим популярным вариантам вольтамперометрии, то будет достигнут значительный успех.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Adams. *Electrochemistry at solid electrodes*, Dekker, New York, 1969.
2. G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, **77**, 685 (1952).
3. C. Auerbach, H. L. Finslon, G. Kissel, J. Glickstein. *Anal. Chem.*, **33**, 1480 (1960).
4. R. C. Propst, M. H. Goosey. *Anal. Chem.*, **36**, 2382 (1964).
5. J. W. Hayes, D. E. Leydon, C. N. Reilley. *Anal. Chem.*, **37**, 1444 (1965).
6. B. Nygard, E. Johansson, J. Oloffson. *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 564 (1966).
7. G. Papeschi, M. Costa, S. Bordini. *Electrochim., Acta.*, **15**, 2015 (1970).
8. G. Willems, R. Neeb. *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 69 (1969).
9. Ch. Yarnitzky. *J. Electroanal. Chem.*, **51**, 207 (1974).
10. P. Courbusier, L. Gierst. *Anal. Chim. Acta*, **15**, 254 (1956).
11. J. Riha. *Advan. Polarogr.*, **1**, 210 (1960).
12. H. P. Raaen, H. C. Jones. *Anal. Chem.*, **34**, 1594 (1962).
13. E. Verdier, R. Graud., P. Varel. *J. Chim., Phys.*, **66**, 376 (1969).
14. B. K. Hahn, C. G. Enke. *Anal. Chem.*, **46**, 802 (1974).
15. V. Cermak. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **19**, 39 (1954).
16. J. E. B. Randles, W. White. *Z. Electrochem.*, **59**, 669 (1955).
17. W. Kemula, Z. Kublik. *Anal. Chim. Acta*, **18**, 104 (1958).
18. S. Roffia, E. Vianello. *J. Electroanal., Chem.*, **23**, App. 9 (1969).
19. G. Piccardi, R. Guidelli. *Anal. Lett.*, **1**, 771 (1968).
20. C. A. Streuli, W. D. Cooke. *Anal. Chem.*, **25**, 1961 (1953).
21. V. S. Griffiths, W. J. Parker. *Anal. Chim. Acta*, **14**, 194 (1956).
22. R. N. Adams. *Progr. Polarogr.*, **2**, 503 (1962).
23. Я. Гейровский, Я. Кута. *Основы полярографии*, Мир, М., 1965, гл. 2.
24. J. F. Alder, B. Fleet. *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 427 (1971).
25. R. S. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
26. S. W. Feldberg. in: *Electroanalytical chemistry* (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, vol. 3, pp. 199—296.
27. H. Matsuda, Y. Ayabe. *Z. Elektrochem.*, **59**, 494 (1955).
28. R. S. Nicholson. *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).

29. J. C. Imbeaux, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **28**, 325 (1970).
30. W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **32**, 1891 (1960).
31. J. M. Saveant, E. Vianello. *Advan. Polarogr.*, **1**, 367 (1960).
32. J. M. Saveant, E. Vianello. *Compt. Rend.*, **256**, 2597 (1963).
33. J. M. Saveant, E. Vianello. *Anal. Chim. Acta.*, **8**, 905 (1963).
34. R. S. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.*, **37**, 178 (1965).
35. L. Nadjo, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 327 (1973).
36. L. Nadjo, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 113, 146 (1973).
37. R. A. Osteryoung, G. Lauer, F. C. Anson. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 926 (1963).
38. C. A. Streuli, W. D. Cooke. *Anal. Chem.*, **26**, 963 (1954).
39. R. H. Wopschall, I. Shain. *Anal. Chem.*, **39**, 1514 (1967).
40. R. H. Wopschall, I. Shain. *Anal. Chem.*, **39**, 1527 (1967).
41. A. M. Miri, P. Favero. *Ric. Sci.*, **28**, 2307 (1958).
42. W. Kemula, Z. Kublik, A. Axt. *Rocz. Chem.*, **35**, 1009 (1961).
43. J. J. Lingane, L. W. Niedrach. *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 196 (1949).
44. R. A. Jamieson, S. P. Perone. *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 441, (1969).
45. M. Shinagawa, N. Yano, T. Kurosu. *Talanta*, **19**, 439 (1972).
46. H. Schmidt, M. von Stackelberg. *J. Polarogr. Soc.*, **8**, 49 (1962).
47. E. J. Maienthal, J. K. Taylor. *Anal. Chem.*, **37**, 1516 (1965).
48. G. F. Reynolds, E. A. Terry. *J. Polarogr. Soc.*, **7**, 2 (1961).
49. R. Dewolfs, F. Verbeek. *Z. anal. Chem.*, **269**, 349 (1974).
50. J. W. Latimer. *Talanta*, **15**, 1 (1968).
51. D. C. Graham. *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1207 (1941). **68**, 301 (1946); **74**, 4422 (1953); **76**, 4819 (1959); *Chem. Rev.*, **41**, 447 (1947); *Chem. Phys.*, **18**, 903 (1950); *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370 (1952); *J. Phys. Chem.*, **61**, 701 (1957); *Anal. Chem.*, **30**, 1736 (1958).
52. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952.
53. J. W. Loveland, P. J. Elving. *J. Phys. Chem.*, **56**, 250, 255, 935, 941, 945 (1952).
54. E. J. Maienthal. *Amer. Lab.*, 25 June 1973.
55. G. C. Barker. *Advan. Polarogr.*, **1**, 144 (1960).
56. C. K. Mann. *Anal. Chem.*, **33**, 1484 (1961); **35**, 326 (1965); **36**, 2424 (1966).
57. Р. Ш. Нугматуллин, М. Р. Вяселев. *Ж. анал. химии*, **19**, 545 (1964).
58. J. H. Christie, P. J. Lingane. *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 176 (1965).
59. D. R. Ferrier, R. R. Schroeder. *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 343 (1973).
60. D. R. Ferrier, D. H. Chidester, R. R. Schroeder. *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 361 (1973).
61. J. J. Zipper, S. P. Perone. *Anal. Chem.*, **45**, 452 (1973).
62. R. C. Rooney, *J. Polarogr. Soc.*, **9**, 45 (1963).
63. S. P. Perone, T. R. Mueller. *Anal. Chem.*, **37**, 2 (1965).
64. Л. Я. Шекун. *Ж. физ. химии*, **36**, 456 (1962).
65. F. B. Stephens, J. E. Harrar. *Chem. Instr.*, **1**, 169 (1968).
66. S. P. Perone, J. E. Harrar, F. B. Stephens, R. E. Anderson. *Anal. Chem.*, **40**, 899 (1968).
67. T. R. Mueller, *Chem. Instr.*, **1**, 113 (1968).
68. W. F. Gutnecht, S. P. Perone, *Anal. Chem.*, **42**, 906 (1970).
69. L. B. Sybrandt, S. P. Perone. *Anal. Chem.*, **43**, 383 (1971).
70. C. P. Andrieux, L. Nadjo, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **26**, 147 (1970).
71. J. C. Imbeaux, J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 169 (1973).
72. K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **44**, 196 (1972).
73. M. P. Grennes, K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **44**, 1121 (1972).
74. K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, **45**, 39 (1973).
75. L. Nadjo, J. M. Saveant, D. Tessier. *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 403 (1974).
76. P. E. Whitson, H. W. Van den Born, D. H. Evans. *Anal. Chem.*, **45**, 1298 (1973).
77. H. W. Van den Born, D. H. Evans. *Anal. Chem.*, **46**, 643 (1974).
78. M. Goto, K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **45**, 2043 (1973).

79. M. Goto, K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **46**, 1522 (1974).
80. J. M. Saveant, D. Tessier. *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 57 (1975).
81. J. M. Saveant, D. Tessier. *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 251 (1975).
82. S. C. Lamey, R. D. Grypa, J. T. Maloy. *Anal. Chem.*, **47**, 610 (1975).
83. G. H. Brilmeyer, S. C. Lamey, J. T. Maloy. *Anal. Chem.*, **47**, 2304 (1975).
84. K. B. Oldham. *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 371 (1976).
85. M. Goto, K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **48**, 1671 (1976).
86. R. S. Nicholson. *Anal. Chem.*, **44**, 478R (1972).
87. K. B. Oldham, J. Spanier. *J. Electroanal. Chem.*, **26**, 331 (1970).
88. M. Goto, K. Ishii. *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 361 (1975).
89. H. L. Surprenant, T. H. Ridgway, C. N. Reilley. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 125 (1977).
90. D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **48**, 517A (1976).
91. H. M. Davis, J. E. Seaborn. *Advan. Polarogr.* **1**, 239 (1960).
92. H. M. Davis, H. I. Shalgosky. *Advan. Polarogr.*, **2**, 640 (1960).
93. E. J. Maienthal. *Anal. Chem.*, **45**, 644 (1973).
94. T. M. Florence. *Proc. Roy. Australian Chem. Inst.*, **39**, 211 (1972).
95. J. L. Huntington, D. G. Davis. *Chem. Instr.*, **2**, 83 (1969).
96. R. L. Meyers, I. Shain. *Chem. Instr.*, **2**, 203 (1969).
97. J. S. Springer. *Anal. Chem.*, **42**, (8), 22A (1970).
98. R. H. Bull, G. C. Bull. *Anal. Chem.*, **43**, 1342 (1971); C. Li, D. Ferrier, R. R. Schroeder. *Chem. Instr.*, **3**, 333 (1972).
99. G. I. Conner, G. H. Boehme, C. J. Johnson, K. H. Pool. *Anal. Chem.*, **45**, 437 (1973).
100. J. Newman, in: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* (P. Delahay, C. D. Tobias, eds), Interscience, New York, 1967, vol. 5, pp. 87—135.
101. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. *Вращающийся дисковый электрод*, М., Наука, 1972 г.
102. J. N. Agar. *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 26 (1947).
103. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*, Wiley, New York, 1960.
104. H. Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 109 (1967); **16**, 153 (1968).
105. H. Matsuda, Y. Yamada. *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 261, 271 (1971); **44**, 189 (1973).
106. W. J. Albery, S. Bruckenstein. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1920 (1966).
107. Ю. Б. Иванов и др. *ДАН СССР*, **126**, 1029 (1959).
108. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов. *ДАН СССР*, **126**, 115 (1969).
109. A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, B. Levich, Yu. B. Ivanov. *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 84 (1959/60).
110. V. A. Vicente, S. Bruckenstein. *Anal. Chem.*, **44**, 297 (1972).
111. S. H. Cadle, S. Bruckenstein. *Anal. Chem.*, **44**, 1993 (1972).
112. B. Miller, M. I. Bellavance, S. Bruckenstein. *Anal. Chem.*, **44**, 1983 (1972).
113. A. C. Riddiford. in: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* (P. Delahay, C. W. Tobias, eds), Interscience, New York, 1966, vol. 4.
114. K. B. Prater, A. J. Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 207 (1970).
115. W. J. Albery, M. L. Hitchman. *Ring disc electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
116. F. Opekar, P. Beran. *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 1 (1976).
117. E. Pungor, Zs. Fekes, G. Nagy. *Anal. Chim. Acta*, **51**, 417 (1970); **52**, 47 (1970).
118. R. J. Davenport, D. C. Johnson. *Anal. Chem.*, **45**, 1979 (1973); **46**, 1971 (1974).
119. P. E. Sioda, T. Kambara. *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 51 (1972).
120. J. V. Kenkel, A. J. Bard. *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 47 (1974).

ИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ**6.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ**

Импульсные полярографические методы развил Баркер [1, 2] в продолжение своих работ по переменнотокowym (в частности, квадратно-волновому) методам. Поскольку, однако, этот метод может быть описан с помощью многих понятий, уже раскрытых для постояннотокowej полярографии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, логично рассмотреть его прежде переменнотокowych методов, где потребуется ввести некоторые новые теоретические представления.

В постояннотокowej полярографии на ячейку налагают приблизительно постоянное напряжение и измеряют результирующий ток. В импульсной полярографии, как это следует из самого названия, напряжение налагается периодически в течение коротких временных интервалов.

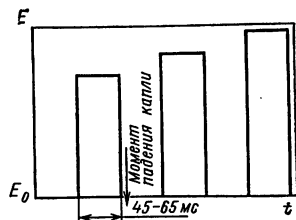
Как уже отмечалось, преимущества современных полярографических методов обычно заключаются в лучшем соотношении между фарадеевским током и током заряжения. Импульсная полярография является прекрасным примером тому, хотя, как это будет видно из последующего обсуждения, она имеет и некоторые дополнительные преимущества перед обычной постояннотокowej полярографией.

Для того чтобы понять, каким образом в импульсной полярографии емкостный ток сводится к минимуму, рассмотрим электрод, поддерживаемый при таком потенциале, при котором фарадеевские реакции не протекают. Единственным током, текущим через ртутный капаящий электрод, будет ток, вызванный увеличением емкости двойного слоя в связи с ростом ртутной капли. Однако, как показано в гл. 4 (постояннотокowej полярография с использованием приема сравнения токов), в конце периода капания, когда скорость роста капли минимальна, этот остаточный ток невелик и очень слабо зависит от времени. Таким образом, до наложения импульса в импульсной полярографии существует небольшой ток заряжения, определяемый постояннотокowymi условиями. В импульсной полярографии такие постояннотокowe эффекты часто игнорируются, но, как показали Христи и Остерьянг [3], часто именно эти малые постоянные токи ограничивают чувствительность импульсного полярографического метода.

Если на электрод наложить импульс, причем так, что потенциал внезапно увеличивается до нового значения, но до такого, при котором фарадеевские реакции еще не происходят, то должен протекать ток заряжения двойного слоя до нового потенциала. В этот момент времени одновременно присутствуют

РИС. 6.1. Импульсы увеличивающейся высоты, налагаемые в нормальной импульсной полярографии.

E — налагаемый потенциал; E_0 — начальный потенциал.



как постоянноточковая, так и импульсная составляющие тока заряжения. На основе модели идеального конденсатора можно видеть, что импульсный ток заряжения будет иметь наибольшее значение сразу же после наложения импульса и затем будет угасать по экспоненциальному закону. Теперь рассмотрим, что произойдет, когда амплитуда приложенного импульса становится достаточно большой, чтобы происходило восстановление электрохимически активных веществ и мог протекать фарадеевский ток. Если потенциал импульса соответствует точке на восходящей части постоянноточковой полярографической волны, то фарадеевский ток будет зависеть от кинетики переноса заряда (т. е. от величины k_s) или других скоростьопределяющих стадий электродного процесса. Сначала возникнет большой скачок тока, а затем ток будет уменьшаться во времени, подобно тому, как и в эксперименте с электролизом при контролируемом потенциале. Так как импульсный фарадеевский ток затухает значительно медленнее, чем ток заряжения, то измерение тока в конце длительности импульса обеспечивает весьма существенное относительное уменьшение тока заряжения (см. также метод ступенчатой вольтамперометрии в гл. 5 и рис. 5.19).

Таким образом, в импульсной полярографии на каждую ртутную каплю в конце периода капания налагается единственный импульс. Предполагается, что приблизительно через 20—40 мс после наложения импульса ток заряжения уменьшается почти до нуля. Точное время затухания тока заряжения зависит от RC-характеристики электрохимической ячейки. Затем измеряют ток (фарадеевский), остающийся по истечении этого отрезка времени, и, пренебрегая небольшими постоянноточковыми эффектами, упомянутыми выше, получают полярограмму, т. е. график зависимости импульсного тока от приложенного потенциала.

В нормальной импульсной полярографии на электрод налагают импульсы потенциала постепенно увеличивающейся амплитуды от некоторого начального потенциала, при котором фарадеевский ток не протекает. Импульсы потенциала длятся приблизительно 40—60 мс, и потенциал в промежутках между импульсами всегда возвращается к первоначальному значению. Если площадь электрода изменяется (например, у капающего ртутного электрода КРЭ), то импульсы всегда налагаются в определенный момент периода капания, так что площадь поверхности электрода можно считать постоянной. Значения тока

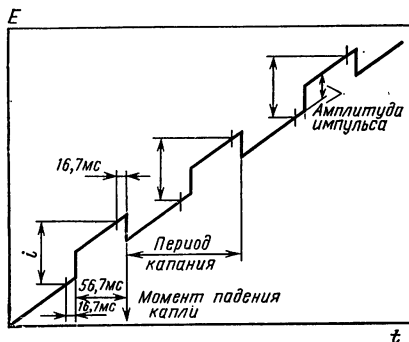


РИС. 6.2. Зависимость потенциала от времени, используемая в дифференциальной импульсной полярографии (i — измеряемый ток) [Anal. Chem., 44, 75A (1972)].

(мгновенные или усредненные) измеряются в конце каждого налагаемого импульса. Если ток измеряется в течение некоторого конечного отрезка времени в конце импульса, то применяется метод электронного интегрирования; поэтому иногда пользуются термином интегральная импульсная полярография, а не термином нормальная импульсная полярография, которому отдано предпочтение в данной книге.

Существуют два типа приборов, работающих в нормальном импульсном режиме:

1. Приборы, выходным сигналом которых является ток, измеряемый в заданный период времени в конце импульса.
2. Приборы, выходным сигналом которых является разность между током, измеренным в заданный временной интервал в

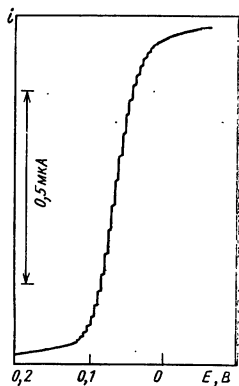
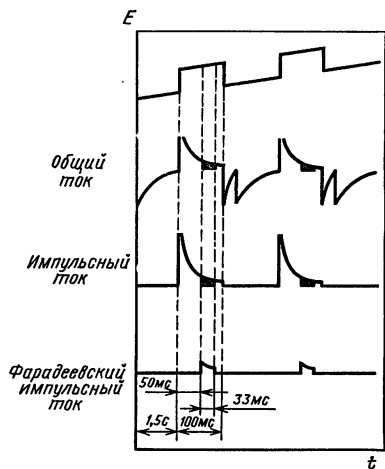


РИС. 6.3. Последовательность измерений и сигналов в дифференциальной импульсной полярографии для двух ртутных капель. Импульсный фарадеевский ток после уменьшения тока заряжения за время задержки до очень малой величины измеряется путем интегрирования в течение короткого периода времени (33. мс) [42].

РИС. 6.4. Нормальная импульсная полярограмма меди(II) при высокой концентрации на фоне 1 М NaNO_3 . Период капания 2 с; $[\text{Cu}^{II}] = 1 \cdot 10^{-4}$ М (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [Anal. Chem., 44, 721 (1972)].

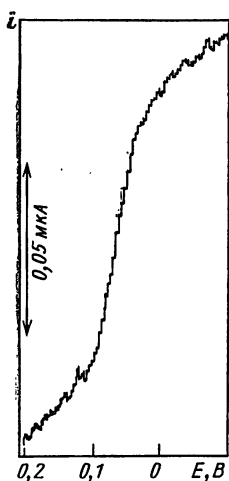


РИС. 6.5. Нормальная импульсная полярограмма $5 \cdot 10^{-6}$ М меди(II) на фоне 1 М NaNO_3 .
Период капания 2 с (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [Anal. Chem. 44, 721 (1972).]

конце импульса, и током, измеренным как раз перед наложением импульса, когда электрод имеет начальный потенциал.

Последний тип аппаратуры является лучшим в нормальной импульсной полярографии, так как он позволяет вычистить постояннотоковые эффекты из измеряемого сигнала [3].

В дифференциальной импульсной полярографии на систему налагается обычная постояннотоковая развертка напряжения. В конце периода капания на развертку напряжения накладывают импульс небольшой амплитуды, приблизительно 50 мВ. Измеряемым сигналом является разность токов, измеренных до и после наложения импульса, т. е. изменение тока, вызванное возмущением системы; получаемая кривая имеет форму пика с максимумом, близким к $E_{1/2}$, если возмущение (амплитуда импульса) достаточно мало. Поэтому термин дифференциальная импульсная полярография понятен и без пояснений.

В импульсной полярографии также возможны варианты, но они не имеют широкого распространения и будут кратко обсуждены в конце главы. Рис. 6.1—6.3 схематически иллюстрируют это обсуждение. На рис. 6.4—6.7 показаны импульсные полярограммы этих двух типов. Рис. 6.5 показывает, что предел возможностей метода нормальной импульсной полярографии определяется наклоном основания волны, т. е. влиянием тока заряжения, как и в постояннотоковой полярографии. Значительные преимущества импульсной полярографии над постояннотоковой полярографией очевидны из рис. 6.7. На рис. приведены типичные величины периода капания, продолжительно-

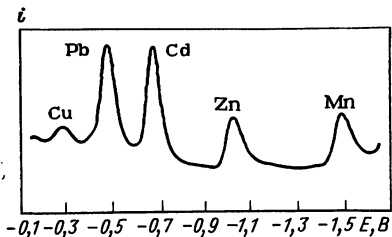


РИС. 6.6. Дифференциальная импульсная полярограмма хлорида натрия высокой чистоты, содержащего следовые количества примесей.

Амплитуда импульса — 25 мВ [64].

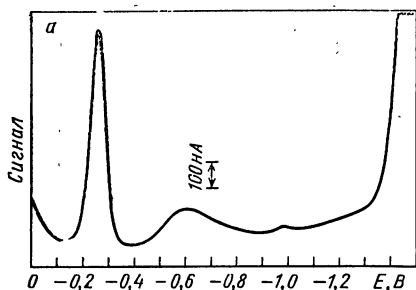
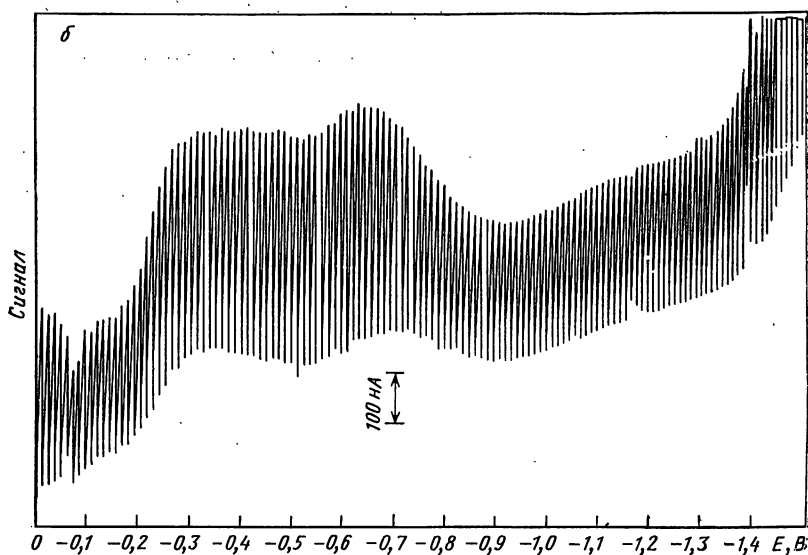


РИС. 6.7. Дифференциальная импульсная (а) и постоянноточковая (б) полярограммы $1,3 \cdot 10^{-5}$ М хлорамфеникола в 0,1 М ацетатном буферном растворе.

Амплитуда импульса — 50 мВ (электрод сравнения нас.КЭ) [Anal. Chem. 44, 75A (1972).]



сти импульса и времени измерения тока. Важно заметить, что импульс налагается в течение значительного промежутка времени, например 50 мс. Эта временная шкала импульса совпадает только с продолжительностью самого короткого периода капания, используемого в скоростной постоянноточковой полярографии. Следовательно, импульсный метод, используемый в аналитическом плане, тяготеет к постоянноточковым, и не удивительно, что он не зависит так сильно от кинетики электродных процессов, как переменноточковая полярография и другие методы, обсуждаемые в последующих главах. Это означает, что импульсная полярография сохраняет высокую чувствительность и для электрохимически необратимых систем. Этот важный вывод необходимо учитывать при сравнении импульсной полярографии с другими методами.

6.2.1. Нормальная импульсная полярография

В нормальном импульсном режиме зависимости i — E относительно просты и подобны зависимостям в постоянноточковой полярографии. Однако токи на единицу концентрации являются, конечно, большими.

Если начальный потенциал выбран так, что он далеко отстоит от начала подъема волны, т. е. фарадеевский ток можно принять равным нулю, то кривая ток — потенциал для обратимого процесса $A + ne^- \rightleftharpoons B$ описывается приближенным выражением [4—6]:

$$i = nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left(\frac{1}{1 + P} \right) \quad (6.1)$$

где t_m — интервал времени между наложением импульса и измерением тока (т. е. продолжительность импульса): $P = \exp(nF/RT)(E - E'_{1/2})$.

Когда импульс потенциала становится более отрицательным, чем $E'_{1/2}$, значение P приближается к нулю; таким образом, предельный ток i_l выражается уравнением Коттрелля:

$$i_l = nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (6.2)$$

Поэтому уравнение i — E -кривой для обратимого случая может быть записано в форме, аналогичной уравнению Гейровского — Ильковича в постоянноточковой полярографии:

$$E = E'_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_l - i}{i} \quad (6.3)$$

Уравнение Коттрелля (6.2), как и уравнение Ильковича в импульсной полярографии, в равной мере применимо и к обратимым, и к необратимым процессам. Путем деления уравнения Коттрелля на уравнение Ильковича получим следующий результат [6]:

$$\frac{i_l \text{ (норм. импульсн. полярогр.)}}{i_d \text{ (постоянноток. полярогр.)}} = \frac{t^{1/6}}{\sqrt[7]{t_s} t_m^{1/2}} \quad (6.4)$$

где t — период капания, используемый для получения постоянноточкового полярографического диффузионного тока.

Если используют обычные величины t и t_m , то отношение токов i_l (норм. импульсн. полярогр.)/ i_d (постоянноток. полярогр.) равно приблизительно 6—7. Это отношение указывает, насколько выше чувствительность нормальной импульсной полярографии, чем классической.

Хорошо известно, что уравнение Ильковича в классической полярографии является только приближенным. И в нормальной импульсной полярографии имеются более точные решения за-

дачи диффузионного тока, которые передаются уравнениями вида [7—9]

$$i_l = 4,62 \cdot 10^4 n c D^{1/2} m^{2/3} t_m^{1/6} F(\alpha) [1 + 1,354 g(\alpha) \gamma_k] \quad (6.5)$$

где

$$\alpha = \frac{t_m}{t_p + t_m}$$

(t_p — время роста ртутной капли до наложения импульса)

$$F(\alpha) = \alpha^{-1/3} [1 + (1/3)\alpha + (7/54)\alpha^2 + (4/81)\alpha^3 + (11/648)\alpha^4 + (77/17496)\alpha^5]$$

$$g(\alpha) = \frac{\alpha^{1/3}}{F(\alpha)} [1 - (5/48)\alpha^2 - (25/432)\alpha^3 - (65/5184)\alpha^4]$$

$$\gamma_k = 5,04 D^{1/2} t_m^{1/6} m^{-1/3}$$

Числовые коэффициенты справедливы при 25 °С. Если $t_p = 0$ ($\alpha = 1$), то $t_m = t$ — периоду капания, и уравнение (6.5), как и предполагалось, превращается в уравнение Мацуды или в расширенное уравнение Ильковича, справедливое для постоянно-токовой полярографии. Однако уравнение Коттрелля является самым удобным для обсуждения аналитических работ и потому уравнение (6.5) в последующем обсуждении упоминаться не будет.

Временной интервал в нормальной импульсной полярографии определяется продолжительностью импульса, поэтому при рассмотрении квазиобратимых электродных процессов качественное описание явления получают, переходя от периода капа-

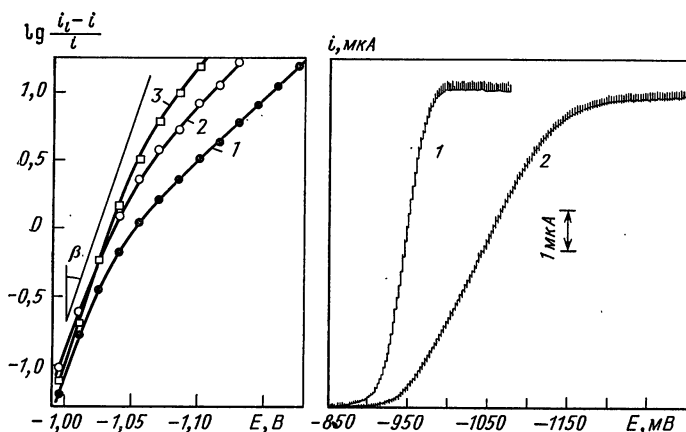


РИС. 6.8. Графики зависимости $\lg [(i_l - i)/i]$ от E для Zn^{II} на фоне 1 М $\text{KCl} + 5 \cdot 10^{-4}$ М HCl в нормальной импульсной полярографии.

Длительность импульса (в с): 1 — 0,036; 2 — 0,090; 3 — 0,540. β — теоретический угол наклона для обратимой двухэлектронной полярограммы [8].

РИС. 6.9. Нормальная импульсная полярограмма 10^{-4} М Zn^{II} на фоне (1) 0,014 М NaNO_3 (обратимый случай) и (2) 1,05 М NaNO_3 (квазиобратимый случай). (электрод сравнения нас. КЭ) [20].

ния в постояннотокковой полярографии к продолжительности импульса. Так, в главе, посвященной классической полярографии, в качестве примера квазиобратимого электродного процесса используется электродный процесс восстановления ионов цинка (II). Результат, ожидаемый в импульсной полярографии, показан на рис. 6.8, 6.9. Электродный процесс становится более обратимым с увеличением продолжительности импульса. Так, при продолжительности импульса 0,5 с кривая приобретает форму, предсказываемую уравнением (6.3). Для полностью необратимого случая могут быть выведены уравнения, аналогичные уравнениям, приведенным в гл. 3 для классической полярографии [10] и для процесса восстановления:

$$E_{1/2} = E^r_{1/2} + \frac{2,303RT}{\alpha nF} \lg 2,31k_s \sqrt{t_{im}/D} \quad (6.6)$$

Наконец, как и предполагалось, выводы и результаты, относящиеся к электродным процессам, осложненным сопряженными химическими реакциями или адсорбцией [11—20], применимы к нормальной импульсной полярографии, но конечно, если начальный потенциал не может принимать значения, при котором фарадеевский ток не протекает, как это предполагается в вышеуказанных и во всех последующих примерах, и это следует принимать во внимание [21]. При таких обстоятельствах нормальная импульсная полярография часто дает несколько искаженное представление о составе раствора, так как рабочий электрод является активным в интервале между импульсами. Поэтому в обычной ситуации нет необходимости детально обсуждать проявления различных электродных процессов в нормальной импульсной полярографии. Все, что требуется знать в большинстве случаев, это то, что временная шкала в импульсной полярографии несколько короче, чем в постояннотокковой, и это необходимо учитывать. Ниже дается пример прямой связи этих двух методов.

В гл. 4 показано, что использование малых периодов капания (скоростная полярография) расширяет область аналитического применения волн, осложненных процессами адсорбции или образования пленки. Статьи Кантерфорда и Остерьянга [22, 23], посвященные анодным процессам, включая образование соединений ртути, иллюстрируют, что такое же улучшение формы волны достигается и в нормальной импульсной полярографии, но не в дифференциальной. Это может быть обусловлено уменьшенной временной шкалой и небольшими временами электролиза как для метода постояннотокковой полярографии с малым периодом капания, так и для импульсного метода. Нормальный импульсный метод, в котором зависимость налагаемого потенциала от времени такова, что процесс электролиза протекает периодически, как будет показано позднее (при обсуждении работы стационарных электродов), является идеальным для сведения к минимуму нежелательных влияний не-

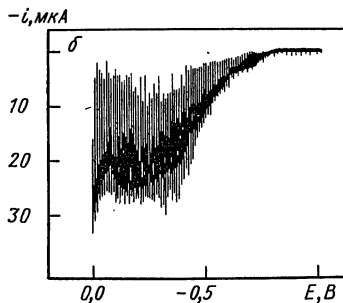
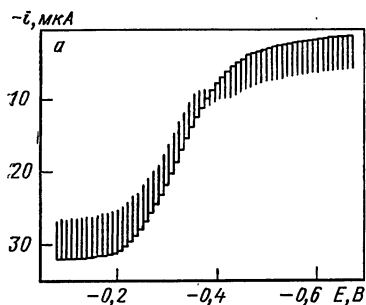
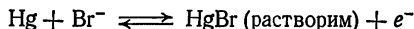


РИС. 6.10. Нормальная импульсная полярограмма бромид-иона ($c = 0,5$ ммоль/л) в расплаве $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 240°C и продолжительности импульса 100 мс (а). Классическая полярограмма иод-иона в расплаве ($c = 1,5$ ммоль/л) при 250°C (б) [24].

которых поверхностных явлений. Конечно, импульсный метод обладает определенными преимуществами в отношении уменьшения влияния тока заряжения, зато скоростной постоянноточковый метод дает возможность использовать более высокие скорости развертки потенциала, что экономит время. Поэтому эти два полярографических метода ни в коем случае не равноценны по своему аналитическому применению.

Работа О'Дина и Остерьянга [24] также подтверждает, что многие системы, которые дают искаженные и плохо выраженные волны в условиях обычной постоянноточковой полярографии, могут дать исключительно хорошо выраженные волны в условиях импульсной полярографии. На рис. 6.10 показаны полярограммы окисления ртути в присутствии бромид-иона в условиях нормальной импульсной и классической полярографии. Импульсный метод позволяет легко отнестись электродный процесс к обратимой одноэлектронной стадии окисления:



в то время как изучение сложной полярограммы в условиях классической полярографии приводит к сомнительным или ошибочным заключениям относительно природы электродного процесса.

6.2.2. Дифференциальная импульсная полярография

Если уравнение (6.3) полярографической $i\text{—}E$ -зависимости для обратимого процесса продифференцировать и предельный диффузионный ток выразить уравнением Коттрелля, то получим выражение

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} A c (-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P}{(1+P)^2} \quad (6.7)$$

где Δi — дифференциальный импульсный ток; ΔE — амплитуда импульса.

Это уравнение справедливо только для малых амплитуд, так как дифференциальный метод аппроксимируется производной.

Решение [6], пригодное для всех значений ΔE , дает:

$$\Delta i = nFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{P_A \sigma^2 - P_A}{\sigma + P_A \sigma^2 + P_A + P_A^2 \sigma} \quad (6.8)$$

где

$$P_A = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{r_{1/2}} \right]$$

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_2 - E_1}{2} \right]$$

где $E_2 - E_1 = \Delta E$ — амплитуда импульса; E_2 — потенциал, при котором после наложения импульса измеряется ток i_2 ; E_1 — потенциал, при котором в отсутствие импульса измеряется ток i_1 .

Заметим, что для процесса восстановления ΔE должно быть отрицательным, но на практике знак часто ошибочно опускается. В других случаях он опускается для простоты.

Значение $P_A = 1$, когда Δi является максимальным, так что выражение пикового, или максимального, тока $(\Delta i)_{\max}$ дается уравнением

$$(\Delta i)_{\max} = nFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (6.9)$$

Если $-\Delta E/2$ меньше, чем RT/nF , то это уравнение упрощается и, как и в случае малой амплитуды

$$\Delta i_{\max} = (n^2 F^2 / 4RT) Ac (-\Delta E) \sqrt{D/\pi t_m}$$

Когда $-\Delta E/2$ становится значительно больше, чем RT/nF , то отношение $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$ приближается к единице и $(\Delta i)_{\max}$ описывается просто выражением Коттрелля.

Из уравнения (6.9) очевидно, что чем больше величина $-\Delta E$, тем больше величина $(\Delta i)_{\max}$. Однако практически также очевидно, что увеличение амплитуды импульса увеличивает ширину пика (уменьшает разрешение), что нежелательно. Полуширина пика определяется как ширина пика (в мВ) в точке, где ток пика равен половине его максимальной высоты. Производная постоянноточковая полярографическая волна или дифференциальная импульсная полярографическая волна при малой амплитуде имеют полуширину $W_{1/2} = 3,52 RT/nF$, т. е. $90,4/n$ мВ при 25°C . Для больших значений $-\Delta E$ величина $W_{1/2} \rightarrow -\Delta E$. В дифференциальной импульсной полярографии величины $W_{1/2}$ для всех значений $-\Delta E$ и различных n в общем виде представлены на рис. 6.11. Значение $W_{1/2}$ на этом рисунке было вычислено из уравнения

$$W_{1/2} = (RT/nF) \ln \left[(y + \sqrt{y^2 - 4\sigma^2}) / (y - \sqrt{y^2 - 4\sigma^2}) \right]$$

при $y = \sigma^2 + 4\sigma + 1$.

На практике используются значения ΔE в интервале между 10 и 100 мВ, обеспечивающие и достаточно большие значения $(\Delta i)_{\max}$, и достаточно высокое разрешение.

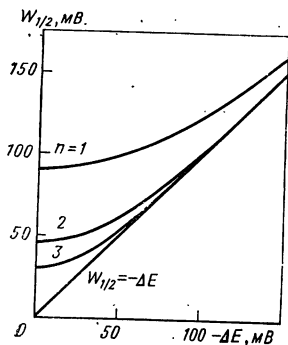


РИС. 6.11. График зависимости полуширины пика от амплитуды импульса (любезно предоставлен Ж. Остерьянг и Р. А. Остерьянгом).

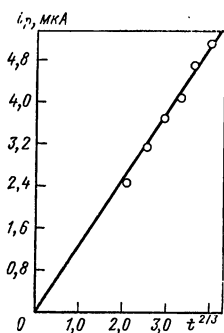


РИС. 6.12. График зависимости тока пика от площади поверхности капли (пропорциональной $t^{2/3}$) для $1 \cdot 10^{-3}$ М Ti^{I} на фоне 0,1 М KNO_3 [6].

Из вышеуказанных соотношений видно, что потенциал пика E_p дается выражением

$$E_p = E'_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (6.10)$$

Следовательно, для процесса восстановления потенциал пика при увеличении амплитуды импульса сдвигается в положительную область (ΔE для восстановления отрицательно).

Уравнение (6.9) показывает, что $(\Delta i)_{\max}$ является линейной функцией концентрации. Как и в постоянноточковой полярографии, это верно и для многих электродных процессов, отличающихся от обратимых. Однако нарушения электродного процесса, в результате которых зависимость i_d от c в постоянноточковой полярографии становится нелинейной, аналогично влияют и в нормальной, и в дифференциальной импульсной полярографии на зависимости от концентрации для i_l и $(\Delta i)_{\max}$ соответственно. Конечно, для квазиобратимого или полностью необратимого переноса электрона $(\Delta i)_{\max}$ является функцией k_s , и ток на единицу концентрации меньше, чем для обратимого процесса [4]. Имеющаяся в настоящее время теория для необратимых процессов является недостаточно строгой.

Рис. 6.12 подтверждает ожидаемую зависимость $(\Delta i)_{\max}$ от площади поверхности электрода. Другие аспекты теории также проверялись. Конечно, при проверке соответствия между теорией и экспериментом необходимо учитывать сложность аппаратуры в дифференциальной импульсной полярографии и возможные инструментальные погрешности [25], так что некоторые аномалии, о которых сообщалось, обусловлены скорее этими экспериментальными ошибками, а не неточностью теории. При выводе вышеуказанных уравнений (6.7) — (6.10) были сделаны следующие предположения.

Предполагают, во-первых, что рост площади поверхности электрода в течение разностного измерения равен нулю и, во-вторых, что отношение t_m/t_p мало. Имеются более строгие решения, не содержащие этих ограничений [3, 26—28] (см. разд. 6.4). В отличие от нормального импульсного метода в дифференциальном импульсном варианте используется линейная развертка потенциала, и поэтому он является методом, временная область которого двойственна. Он включает характеристики постоянноточкового и импульсного сигналов, и, когда рассматривают строгую трактовку электродных процессов, могут быть важными обе характеристики. Теоретически эти два компонента строго аддитивны только для обратимого электродного процесса. Упрощенная трактовка, по существу, не учитывает вклада от постоянноточковых параметров сигнала.

6.2.3. Влияние сопротивления

Влияние сопротивления на импульсные полярограммы качественно проявляется таким же образом, как и в классической полярографии, но так как в дифференциальной импульсной полярографии достигаются значительно более низкие пределы обнаружения, появляются некоторые новые моменты, требующие новой оценки проблемы омического (iR) падения напряжения. В полярографии в идеальном случае концентрация фоновго электролита должна быть по меньшей мере в 25—50 раз больше концентрации восстанавливаемого вещества, чтобы подавить миграционный ток (см. гл. 3). На уровне концентраций 10^{-5} M дифференциальная импульсная полярограмма еще имеет исключительно хорошо выраженную форму, и концентрация фоновго электролита меньше чем 10^{-3} M еще достаточна для подавления миграционного тока при условии, что для решения проблемы омического падения напряжения может быть использована трехэлектродная система.

На рис. 6.13 показаны кривые для $2 \cdot 10^{-5}$ M Cd^{II} на фоне 0,01 и 0,001 M KNO_3 . Наблюдается только небольшое различие в высотах пиков, да и оно связано скорее с разницей коэффициентов диффузии, чем с омическим падением напряжения [6]. Нечувствительность импульсной полярографии к омическому падению напряжения по сравнению с некоторыми другими современными полярографическими методами обсуждается Пэрри и Остерьянгом

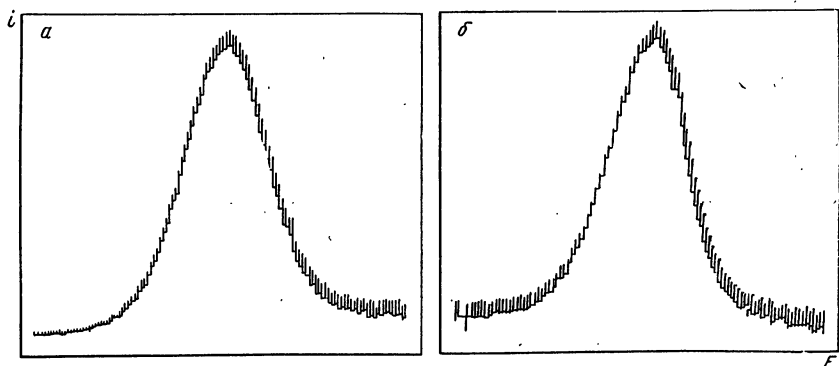


РИС. 6.13. Дифференциальные импульсные полярограммы $2 \cdot 10^{-5}$ M Cd^{II} на фоне 0,001 M KNO_3 (а) и 0,01 M KNO_3 (б) [6].

[6]. Однако химику-аналитику не следует увлекаться уменьшением концентрации фонового электролита, так как величина $(\Delta i)_{\max}$ при наличии нескомпенсированного сопротивления зависит от омических потерь, так же как и время затухания тока заряжения. При наличии высокого сопротивления следует всегда проявлять особое внимание к омическому падению напряжения, обнаруживаемому по сдвигу волны в отрицательную область потенциалов, по уменьшению высоты пика, по наличию значительного тока заряжения и т. д. даже в импульсной полярографии. Последующее обсуждение (см. с. 176) зависимости величины тока заряжения от концентрации электролита обнаруживает и другие ограничения. Преимущества работы с низкими концентрациями фонового электролита, конечно, очевидны, так как добавляемый электролит всегда является потенциальным источником загрязнений.

6.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Нормальная импульсная полярография. Вышеприведенные уравнения и обсуждение показывают, что диагностические критерии обратимости в нормальной импульсной полярографии подобны критериям в постоянноточковой полярографии. Так, графики $E - \lg[(i_t - i)/i]$ в нормальной импульсной полярографии должны быть прямолинейными и иметь наклон $2,303 RT/nF$. Для необратимого восстановления в нормальной импульсной полярографии $E_{1/2}$, как это следует из уравнения (6.6), является функцией t_m ; значит, периоду капания, который определяет временную шкалу в постоянноточковой полярографии, в нормальной импульсной полярографии эквивалентен параметр t_m . Поэтому классификация волн на обратимые, квазиобратимые и необратимые одинаково применима и к классическим, и к импульсным полярографическим волнам. Однако степень обратимости данного электродного процесса может быть различной в том смысле, что реакция, обратимая в постоянноточковой полярографии, может оказаться квазиобратимой при исследовании ее методом импульсной полярографии, а квазиобратимая — как полностью необратимая вследствие более короткой временной шкалы в импульсной полярографии. Однако нормальная импульсная полярография обладает некоторыми уникальными особенностями, которые не имеют прямой аналогии с постоянноточковой полярографией, и они позволяют легко охарактеризовать обратимость электродного процесса. Это достигается в методе импульсной полярографии с обращением развертки потенциала [29].

Уравнение Коттрелля применимо одинаково хорошо и к обратимым, и к необратимым процессам, и для восстановления:

$$(i_t)_{red} = nFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (6.11)$$

Однако предельный ток $(i_t)_{ox}$, который получается при наложении развертки потенциала в обратном направлении, т. е. от площадки диффузионного предельного тока процесса восстановления в направлении менее отрицательных потенциалов, заметно зависит от обратимости электродной реакции. Для пол-

ностью необратимого процесса обратное окисление продукта восстановления невозможно. Однако так как в обычно используемом нормальном импульсном варианте измеряемый ток представляет собой разность токов, измеренных до и после наложения импульса, то развертка потенциала в положительном направлении дает предельный ток, соответствующий постоянному току, протекающему до наложения импульса. Этот ток выражается уравнением Ильковича, и в импульсной полярографии часто оказывается важным вклад постоянноточковых составляющих.

Таким образом

$$(i_l)_{ox} = -nFAc \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \quad (6.12)$$

где t — период капания.

Из уравнения (6.11) и (6.12) следует, что отношение предельных токов для прямой и обратной разверток потенциала в случае необратимого восстановления равно

$$\frac{(i_l)_{red}}{(i_l)_{ox}} = \sqrt{\frac{3t}{7t_m}} \quad (6.13)$$

Если t больше t_m в 100 раз, то это отношение будет равно приблизительно 7.

Можно показать [29], что для полностью обратимого процесса

$$\frac{(i_l)_{red}}{(i_l)_{ox}} = \left[1 - \sqrt{\frac{7t_m}{3t + 7t_m}} + \sqrt{\frac{7t_m}{3t}} \right]^{-1} \approx 1 \quad (6.14)$$

так как $t \gg t_m$.

Различие между отношением высот волн для необратимого восстановления (7 : 1) и для обратимого процесса (1 : 1) является простым и определенным признаком той или иной природы электродного процесса. Схематическое изображение прямой и обратной нормальных импульсных полярограмм представлено на рис. 6.14 и 6.15. Для обратимого процесса величины $E_{1/2}$ для прямой и обратной разверток потенциала одинаковы:

$$(E_{1/2})_{red} = (E_{1/2})_{ox} = E^r_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}} \quad (6.15)$$

Для необратимого процесса

$$(E_{1/2})_{red} - (E_{1/2})_{ox} \approx \frac{RT}{\alpha nF} \left(0,574 + \frac{1,49t_m}{t} \right) \quad (6.16)$$

Величина $E_{1/2}$ для обратной развертки потенциала будет на несколько милливольт более отрицательной, чем для прямой развертки.

В литературе [30] описано использование необратимых процессов для определения металлов в двух степенях окисления. В постоянноточковой полярографии для определения обеих

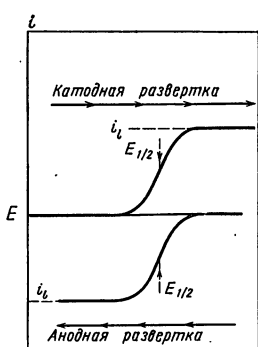


РИС. 6.14. Импульсная полярограмма с обращенной разверткой потенциала для обратимого восстановления [29].

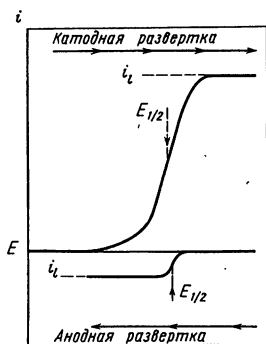


РИС. 6.15. Импульсная полярограмма с обращенной разверткой потенциала для полностью необратимого процесса восстановления [29].

форм вещества окислительно-восстановительной пары можно использовать обратимые электродные реакции, так как положение нуля тока можно использовать в качестве точки отсчета (см. гл. 3). В нормальной импульсной полярографии, по крайней мере для обычной аппаратуры, измеряется разность токов, а не их абсолютные значения, и поэтому точка нулевого тока, пригодная для сравнения, отсутствует. Для определения обоих компонентов окислительно-восстановительной пары методом нормальной импульсной полярографии величины k_s должны быть такими, чтобы можно было наблюдать две волны при существенно различных потенциалах, причем одна волна соответствует необратимому окислению, а другая — необратимому восстановлению. Выбор фонового электролита и величины k_s для такого применения импульсной полярографии обсуждают Пэрри и Андерсон [30]. Следует еще раз отметить, что способность химика-аналитика охарактеризовать природу электродного процесса в нормальной импульсной полярографии очень важна.

Дифференциальная импульсная полярография. В дифференциальной импульсной полярографии измерение полуширины пика и сопоставление ее с теоретическим значением, вероятно, является простейшим способом оценки обратимости или необратимости электродного процесса. Другие критерии, основанные на применении уравнения (6.8), также могут быть использованы, но с большими трудностями. Для простых испытаний возможно применение уравнений (6.8) и (6.10).

6.4. ВЛИЯНИЕ ТОКА ЗАРЯЖЕНИЯ И ПОСТОЯННОГО ТОКА В ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Ток заряжения качественно уже рассматривался во введении. Теперь необходимо детально исследовать более тонкие аспекты теории [3], чтобы установить, с какими проблемами, вероятно, придется встретиться в анали-

тическом применении импульсной полярографии. Кроме того, в некоторых случаях упоминалось, что постояннотокковые эффекты также могут существенно ограничивать данный метод. Эти два явления — влияние тока заряжения и постоянного тока — часто тесно связаны, и их удобно рассмотреть вместе.

6.4.1. Дифференциальная импульсная полярография

В фиксированный момент времени t_p в жизни каждой капли измеряется протекающий ток i_1 и на электрод налагается ступенчатый импульс потенциала с малой амплитудой. В фиксированный момент времени t_m после наложения импульса ток измеряют снова (i_2). Разность этих двух токов $i_2 - i_1$ и является регистрируемым параметром. При использовании данного варианта измерений должны оставаться два компонента тока, которые при измерении разности токов не компенсируются:

$$i_1(E, t_p) \quad \text{и} \quad i_2(E + \Delta E, t_p + t_m)$$

1. В общем случае потенциал E находится в области потенциалов, в которой протекает фарадеевский ток, и перед наложением импульса протекает постоянный ток $i_{dc}(t_p)$. Ток $i_{dc}(t_p + t_m)$, включаемый в i_2 , должен иметь другую величину, так как измерения приходятся на разные моменты жизни капли и площадь поверхности электрода различна. Поэтому в дифференциальной импульсной полярографии появляется фарадеевское искажение Δi_{dc} . Это искажение не зависит от концентрации и зависит только от $n\Delta E$ и t_p/t_m .

2. Измеряемый ток i_1 содержит также ток заряжения двойного электрического слоя $i_c(E, t_p)$, как и i_2 : $i_c(E + \Delta E, t_p + t_m)$. Так как ни потенциал, ни время для этих двух токов заряжения не являются теми же самыми, то измеряемый сигнал будет включать еще искажение Δi_c вследствие разницы токов заряжения. Этот компонент тока заряжения представляет фоновую линию, на которую, как это видно на рис. 6.5, накладывается импульсный ток, искаженный фарадеевским постоянным током.

Фарадеевский эффект. Во время импульса

$$i_2(t_p + t_m) = i_{pulse} + i_{dc}(E_2, t_p + t_m) \quad (6.17)$$

так как предполагается, что ток является суммой постоянного тока, который протекал бы в отсутствие импульса, плюс импульсный ток. Фарадеевский ток, протекающий до наложения импульса, равен $i_1(t_p) = i_{dc}(E_1, t_p)$. Поэтому измеряемый фарадеевский ток в дифференциальной импульсной полярографии равен

$$\Delta i_F = i_2(t_p + t_m) - i_2(t_p) = i_{pulse} + \Delta i_{dc}$$

Величина Δi_F легко вычисляется для обратимого случая с ис-

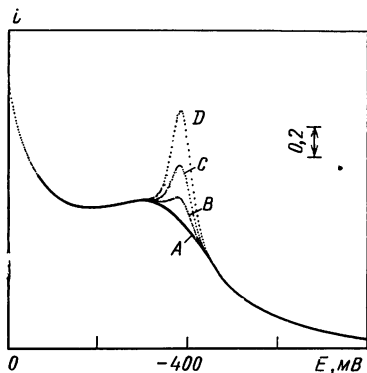
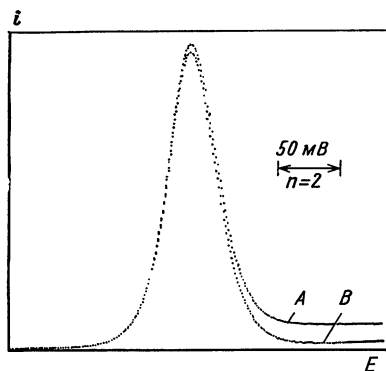


РИС. 6.16. Дифференциальные импульсные полярограммы:
 $t_p + t_m = 0,5$ с; A — с искажением; B — неискаженная; $\Delta E = -10$ мВ [3].

РИС. 6.17. Моделированные дифференциальные импульсные полярограммы восстановления Pb^{II} на фоне $0,1$ М KCl.
 $[Pb^{II}] = A - 0$; B — $0,5 \cdot 10^{-6}$; C — $1,0 \cdot 10^{-6}$; D — $2,0 \cdot 10^{-6}$ М; $t_p + t_m = 0,5$ с; $\Delta E = -25$ мВ.
 Значения тока нормализованы (электрод сравнения нас.КЭ) [3].

пользованием ранее приведенных уравнений для классической и импульсной полярографии. В результате получают:

$$\Delta i_F \frac{\pi^{1/2}}{n F k m^{2/3} D^{1/2} c} = \frac{(t_p + t_m)^{2/3}}{t_m^{1/2}} \frac{(1 + \sigma^2) P_1}{(1 + P_1)(1 + \sigma^2 P_1)} +$$

$$+ (\tau/3)^{1/2} \frac{(t_p + t_m)^{1/6} - t_p^{1/6}}{1 + P_1} \quad (6.18)$$

где k — константа.

На рис. 6.16 показано влияние искажения, вызванного постоянным током; потенциал пика слегка смещается в отрицательную область, и ток пика увеличивается. Это искажение возрастает при уменьшении амплитуды импульса и при увеличении отношения t_m/t_p . Последняя особенность метода означает, что постоянноточковое искажение может быть весьма резко выраженным при коротких периодах капания, как это было недавно продемонстрировано Бондом и Грабаричем [32].

Из рис. 6.15 следует, что $(\Delta i)_{\max}$ лучше измерять, используя фоновую линию при потенциалах, более положительных, чем первая волна восстановления, когда фарадеевское искажение отсутствует. Если этому приему не следовать, то при некоторых обстоятельствах определение может содержать ошибку.

Эффект тока заряжения. Использование уравнений из постоянноточковой полярографии для тока заряжения [3] дает:

$$\Delta i_C = -\frac{2}{3} k m^{2/3} \left(\frac{q'(E_2)}{(t_p + t_m)^{1/3}} - \frac{q'(E_1)}{t_p^{1/3}} \right) \quad (6.19)$$

где q' — плотность заряда.

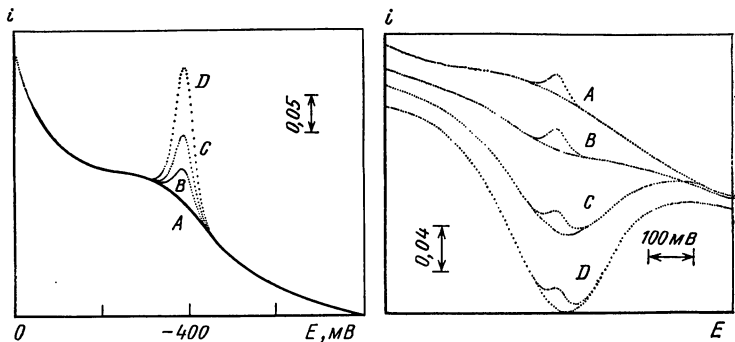


РИС. 6.18. Моделированные дифференциальные импульсные полярограммы восстановления Pb^{II} на фоне $0,1 \text{ M KCl}$. $[\text{Pb}^{\text{II}}]$: A — 0; B — $2 \cdot 10^{-8}$; C — $5 \cdot 10^{-8}$; D — $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $t_p + t_m = 5,0 \text{ с}$; $\Delta E = -25 \text{ мВ}$. Значения тока нормализованы (электрод сравнения нас.КЭ) [3].

РИС. 6.19. Моделированные дифференциальные импульсные полярограммы $10^{-8} \text{ M Pb}^{\text{II}}$ на фоне растворов NaF (A — 0,916; B — 0,100; C — 0,01; D — 0,001 M), а также кривые фона в отсутствие Pb^{II} . Период капания 5 с; $\Delta E = -25 \text{ мВ}$. Значения тока нормализованы [3].

Если $(t_m/t_p) \rightarrow 0$, то эта составляющая получается вследствие различия потенциалов.

Так как фарадеевский импульсный ток с уменьшением концентрации электроактивного вещества уменьшается, то ток заряжения в конце концов будет маскировать фарадеевский ток. На рис. 6.17 и 6.18 показан этот эффект.

В дифференциальной импульсной полярографии допустимо использование низких концентраций фонового электролита. Рис. 6.19 показывает моделированные дифференциальные импульсные полярограммы для низких концентраций фонового электролита. Отметим, что при более низких концентрациях фона на фоновой кривой наблюдается большой минимум, и это должно затруднять измерение высоты пика и влиять на предел обнаружения нежелательным образом.

Чувствительность. Христи и Остерьянг [3] использовали расчеты вышеуказанного типа, чтобы охарактеризовать обнаруживаемую концентрацию $c_{0,1}$ электрохимически активного вещества, где $c_{0,1}$ — это $[\text{Pb}^{\text{II}}]$, которая дает сигнал, составляющий 10% от максимальной разности фонового сигнала между 0 и $-0,8 \text{ В}$ (отн. нас. КЭ). Результаты расчетов представлены в табл. 6.1. Такие данные служат характеристикой чувствительности дифференциальной импульсной полярографии при различных условиях работы.

Уравнение (6.18) показывает, что дифференциальная импульсная полярограмма в отсутствие фарадеевской реакции по существу представляет собой кривую дифференциальной емкости [31]. Поэтому ток фона будет зависеть от природы исследуемого вещества.

дуемого раствора, и данные для Pb^{II} не могут быть распространены на все системы.

Пример трудностей, связанных с дифференциальной емкостью, представлен Майерсом и Остерьянгом [31]. На рис. 6.20, а показаны дифференциальные импульсные кривые 1 М HCl в присутствии и в отсутствие 20 мкг/л As^{III} . На рис. 6.20, б представлены полярограммы растворов, содержащих дополнительно поверхностно-активное вещество Тритон X-100 (0,001%). As^{III} восстанавливается необратимо, поэтому на высоту пика может сильно влиять адсорбция поверхностно-активного вещества. Тритон X-100 изменяет и дифференциальную емкость и вследствие этого ток заряжения. Если фоновая кривая изменяется неизвестным и непредсказуемым образом, то использование градуировочной кривой для определения вещества является конечно сомнительным. Влияние поверхностно-активных веществ на ток фона, кроме того, иллюстрируется рис. 6.21. Растворы пептона готовят из обработанных ферментом протеинов, они представляют довольно упрощенную модель аналитического образца со сложной матрицей поверхностно-активных соединений. Изменение тока заряжения должно серьезно мешать многим определениям.

Если влияние поверхностно-активного вещества настолько сильно, что не позволяет проводить прямые определения, то, как показали Майерс и Остерьянг [31], применяют амперометрическое титрование с использованием дифференциальной импульсной полярографии для обнаружения конечной точки. Амперометрическое титрование является хорошим дополнением

Таблица 6.1. Вычисленные обнаруживаемые концентрации в методе дифференциальной импульсной полярографии [3]

Фоновый электролит	$(t_p + t_m)_c$	Обнаруживаемые концентрации $\times 10^3$, М				
		ΔE , мВ				
		5	10	25	50	100
0,916 М NaF	0,5	620	344	185	150	178
	1,0	166	99,4	61,8	56,6	74,3
	2,0	48,8	32,2	23,5	23,9	33,7
	5,0	11,4	8,8	7,7	8,5	12,7
0,1 М KCl	0,5	956	590	374	332	395
	1,0	290	200	147	142	179
	2,0	100	77,4	63,8	65,0	84,8
	5,0	29,5	25,6	23,2	24,6	32,9
0,1 М NaF	0,5	548	302	161	130	152
	1,0	146	86,6	53,2	48,4	63,2
	2,0	42,5	27,8	20,0	20,2	28,5
	5,0	9,8	7,5	6,5	7,2	10,7
0,001 М NaF	0,5	304	199	142	143	196
	1,0	97,1	71,8	59,7	64,6	92,9
	2,0	35,4	29,4	27,1	30,6	45,2
	5,0	11,1	10,2	10,2	11,9	17,8

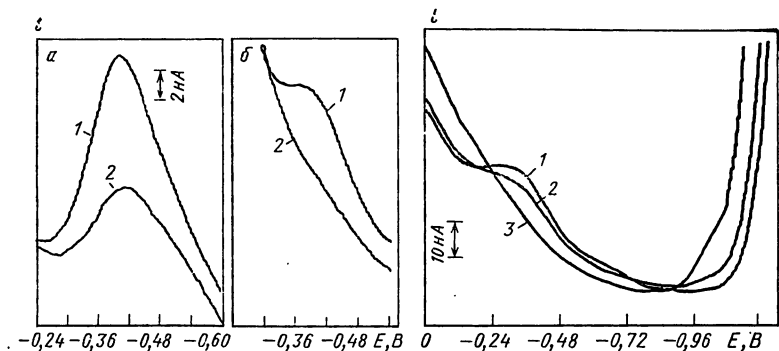


РИС. 6.20. Дифференциальные импульсные полярографические кривые в отсутствие (а) и в присутствии поверхностно-активного вещества 0,001% Тритона: X-100 (б) для 20 мкг/л As^{III} на фоне 1 М HCl (1); для фона — 1 М HCl (2). Скорость развертки 2 мВ/с; период капания 2 с; $\Delta E = -100$ мВ (электрод сравнения нас. КЭ) [31].

РИС. 6.21. Влияние добавок поверхностно-активного пептона на ток заряжения в дифференциальной импульсной полярографии для 0,1 М $\text{KCl} + 0,1$ М HCl :

1 — в отсутствие пептона; 2 — 0,001% пептона; 3 — 0,005% пептона. Скорость развертки 10 мВ/с; период капания 0,5 с; $\Delta E = -100$ мВ [31]. (электрод сравнения нас. КЭ).

полярографических методов, и поэтому этим аналитическим приемом не следует пренебрегать, так как он существенно увеличивает сферу применения всех полярографических методов, а не только дифференциальной импульсной полярографии.

6.4.2. Нормальная импульсная полярография

Как упоминалось ранее, в нормальной импульсной полярографии используются два типа приборов: приборы, которые измеряют ток в момент времени t_m после наложения импульса, и приборы, которые измеряют разность токов в моменты времени $(t_p + t_m)$ и t_p .

Фарадеевский эффект. Если начальный потенциал E_1 выбран так, что фарадеевский ток не протекает, то в измеряемом импульсном токе постоянноточковая фарадеевская составляющая отсутствует [3]. Если же начальный потенциал выбран в области предельного тока электродного процесса, протекающего при менее отрицательных потенциалах, то в приборе второго типа будет появляться фарадеевская составляющая тока. Однако она не зависит от потенциала импульса E_2 и будет проявляться только в виде постоянного сдвига фоновой линии, который легко устранить регулировкой регистратора. В дальнейшем обсуждении этой составляющей тока будем пренебрегать.

Эффект тока заряжения. Для прибора второго типа [3]

$$i_T = i_{np}(E_2, t_p + t_m) + i_C(E_2, t_p + t_m) - i_C(E_1, t_p) \quad (6.20)$$

где i_T — общий измеряемый ток; i_{np} — нормальный импульсный фарадеевский ток; i_C — ток заряжения.

Ток заряжения выражается теми же уравнениями, что и в дифференциальной импульсной полярографии, а нормальный импульсный ток равен

$$i_{np} = \frac{knFD^{1/2}cm^{2/3}(t_m + t_p)^{2/3}}{\tau^{1/2}t_m^{1/2}(1+P)} \quad (6.21)$$

где k — константа.

Для прибора первого типа последний член в уравнении (6.20) отсутствует. На рис. 6.22 показаны моделированные нормальные импульсные полярограммы и ниже приведены минимальные обнаруживаемые концентрации. Величины $c_{0,1}$ значительно больше, чем в дифференциальной импульсной полярографии вследствие заметно больших абсолютных значений тока фона в нормальном импульсном варианте.

Ниже приведены вычисленные обнаруживаемые концентрации Pb^{II} на фоне 0,1 М КСl в нормальной импульсной полярографии [3]:

$(t_p + t_m), c$	0,5	1,0	2,0	5,0
$c_{0,1} \cdot 10^6, M$	2,57	1,27	0,63	0,25

6.5. ИМПУЛЬСНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СО СТАЦИОНАРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

6.5.1. Нормальная импульсная вольтамперометрия

В нормальной импульсной вольтамперометрии могут быть использованы преимущества твердых электродов [33]. Так как временная шкала импульсного эксперимента при использовании и стационарных, и нестационарных электродов зависит преимущественно от продолжительности импульса, то, в сущности, теория, приведенная выше, применима и к стационарным электродам. Заметим здесь отличие от постоянноточковых методов, в которых при переходе от КРЭ к стационарному электроду временная область, определяющая эксперимент, изменяется от периода капания до скорости развертки потенциала, и для этих двух случаев нужно привлекать разные теоретические понятия.

Когда нормальный импульсный метод применяют для изучения электродной реакции $A + ne^- \rightleftharpoons B$, преимущества стационарных электродов связаны с формой налагаемого потенциа-

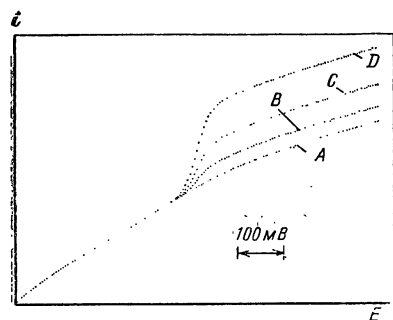
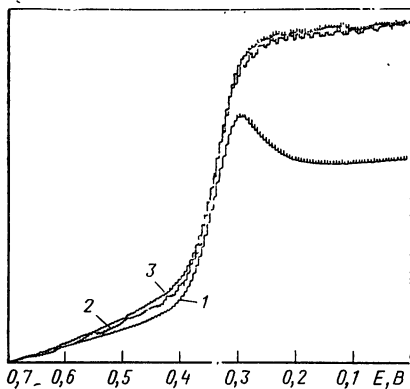


РИС. 6.22. Моделированные нормальные импульсные полярограммы восстановления Pb^{II} на фоне 0,1 М КСl.

[Pb^{II}]: A — 0; B — $0,2 \cdot 10^{-6}$; C — $0,5 \cdot 10^{-6}$; D — $1,0 \cdot 10^{-6}$ М ($t_p + t_m = 5,0$ с) [3].

РИС. 6.23. Нормальные импульсные вольтамперограммы восстановления Au^{III} на электроде из пиролитического графита без перемешивания (1), с умеренным перемешиванием (2) и с более интенсивным перемешиванием (3) (электрод сравнения нас.КЭ) [33].



ла. В начале развертки выбранный начальный потенциал не вызывает заметного восстановления А. Однако при более отрицательных потенциалах происходит восстановление и на поверхности электрода появляется В. В промежутке между импульсами потенциал электрода возвращается к своему начальному значению, при котором прямая реакция не протекает. Фактически же, если система является обратимой или k_s достаточно велика, то при потенциале покоя В будет окисляться в А и электрод будет периодически «очищаться». Обновление поверхности особенно ценно, когда В представляет собой твердое вещество, осаждаемое на электроде, или адсорбированное вещество, и тогда форма импульса потенциала обеспечивает преимущества, такие же, как с применением КРЭ. Конечно, если электродный процесс полностью необратим, то окисление В в сколько-нибудь заметной степени не происходит, и вышеуказанное преимущество теряется.

В электродном процессе $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^0$ на платиновом электроде [34] серебро восстанавливается только в течение очень короткого периода импульса. Электрод выдерживается гораздо дольше при таком потенциале, при котором металлическое серебро окисляется вновь, и на поверхности электрода осадок металла не накапливается. В этой ситуации в условиях нормальной импульсной полярографии получается прекрасная $i-E$ -импульсная кривая. Однако для достаточно необратимой системы, такой, как $\text{Au}^{\text{III}}/\text{A}^0$ на пиролитическом графитовом электроде [33], начальный потенциал невозможно выбрать таким, чтобы осажденное металлическое золото окислялось. Поэтому за время очень короткого импульса будет происходить истощение приэлектродного слоя раствора, которое не будет устраняться даже во время много более длительного периода между импульсами, несмотря на то, что интервал между импульсами превосходит продолжительность импульса в 50—100 раз.

Этот эффект истощения весьма значителен. Так как при многих условиях работы диффузионный слой, возникающий за время импульса, значительно тоньше пограничного слоя в перемешиваемом растворе, то перемешивание, по существу, не влияет на нормальную импульсную вольтамперограмму обратимого восстановления серебра. Однако перемешивание может

устранить эффект истощения при восстановлении золота; вот почему Олдхэм и Пэрри [33] рекомендовали проводить импульсный вольтамперометрический анализ необратимых систем при наличии перемешивания.

На рис. 6.23 показано влияние истощения и его устранение путем перемешивания при восстановлении золота. Опыт работы автора показывает, что нормальная импульсная вольтамперометрия является самым полезным методом работы на стационарных электродах [35]. Оценить обратимость или необратимость электродного процесса методом импульсной вольтамперометрии на стационарном электроде относительно просто, поскольку теория, развитая для КРЭ, применима, в общем, и здесь. Так, прямолинейный график $E - \lg[(i_t - i)/i]$ с наклоном $2,303 RT/nF$ для импульсной вольтамперограммы должен характеризовать обратимый процесс.

6.5.2. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия

Как и следовало ожидать, для обратимого процесса теория дифференциальной импульсной вольтамперометрии со стационарными электродами, по существу, та же, что и для КРЭ. Келлер и Остерьянг представили предельный случай этой теории [36], а Рифкин и Эванс [37] дали более общее описание обратимого процесса. Поскольку вид импульса потенциала включает еще и постоянноточковую развертку потенциала, дифференциальный метод не имеет той уникальной особенности нормального импульсного метода, которая позволяет устранить некоторые нежелательные для анализа явления. Преимущества этого метода, которые обусловлены использованием стационарного электрода, связаны только с увеличенной площадью поверхности электрода и легкостью измерения больших токов, с увеличенной скоростью анализа и с постоянной площадью поверхности электрода. Последнее может быть преимуществом потому, что, как это было показано, искажения от фарадеевского тока и тока заряжения на КРЭ возникают вследствие того, что площадь поверхности электрода за время между двумя измерениями тока увеличивается. Поскольку, однако, токи измеряются при различных потенциалах (временах), при высоких скоростях развертки постоянноточковое искажение еще будет наблюдаться [38].

Келлер и Остерьянг [36] сообщают, что на висящем ртутном капельном электроде приемлемые данные могут быть получены для $4 \cdot 10^{-8} \text{ M Cd}^{II}$ на фоне нитрата калия, а для $4 \cdot 10^{-7} \text{ M Cd}^{II}$ возможна точность 10%. Совершенно очевидно, что эта чувствительность также хороша, как и для КРЭ. На стационарном электроде длительность задержки подачи импульса не должна быть такой же большой, как для КРЭ, где этот параметр связан с периодом капания. Очевидно, если задержка приближается к продолжительности импульса, то помехи от переходных явлений, возникающие в результате наложе-

ния импульса, не будут успевать затухать, и это может привести к уменьшению чувствительности. С другой стороны, длительные задержки увеличивают время измерения, так что фактическая задержка должна определяться этими двумя аспектами. По-видимому, оптимальна длительность задержки, приблизительно в 2—10 раз превышающая продолжительность импульса [36—40].

Детальная аналитическая оценка дифференциальной импульсной вольтамперометрии дана Рифкиным и Эвансом [39], которые использовали платиновый электрод и аппаратуру, сопряженную с ЭВМ. В ацетонитриле можно определить обратимо окисляющиеся вещества в концентрации менее 10^{-6} М и необратимо окисляющиеся — около 10^{-6} М. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия, очевидно, является прекрасным методом для работы со стационарными электродами.

6.5.3. Импульсная вольтамперометрия с капающим ртутным электродом

Как и в постоянноточковой вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, в импульсном методе можно синхронизировать подачу импульса с КРЭ и получать импульсные вольтамперограммы на одной ртутной капле [40]. Этот прием особенно полезен в дифференциальном импульсном варианте. В нормальном импульсном варианте этот прием ограничивается эффектами истощения. Самые высокие скорости развертки потенциала, которые могут быть использованы, определяются необходимостью иметь задержку между импульсами около 10 мс; и этот период должен быть либо равным, либо, лучше, — больше продолжительности импульса. Скорости развертки около 100 мВ/с еще позволяют регистрировать в этих условиях достаточное число точек, чтобы получить точные i — E -кривые. Это самый перспективный вольтамперометрический метод, сочетающий в себе преимущества работы с КРЭ, чрезвычайно высокую чувствительность и скоростное измерение. То, что существенной деталью этого эксперимента является КРЭ, обеспечивает достижение высокой воспроизводимости, не всегда возможной при работе со стационарными электродами. Исходя из общих соображений и даже с учетом субъективности позиции автора, можно все же постулировать, что метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии с использованием КРЭ имеет самые многообещающие особенности, идеально связанные с аналитическим применением полярографического метода [40].

6.5.4. Импульсная вольтамперометрия с вращающимися электродами

Относительно малая чувствительность импульсных методов к конвективному массопереносу уже отмечалась при обсуждении влияния перемешивания. Когда толщина нернстовского

слоя по сравнению с толщиной пограничного конвективного слоя мала, надо полагать, что сигнал в импульсных методах не будет зависеть и от скорости вращения электрода. Очевидно, это предположение не может быть правильным при очень высоких скоростях вращения. Поэтому Майерс и др. [41] исследовали вопросы теории применительно как к нормальной, так и к дифференциальной импульсной вольтамперометрии на вращающихся электродах.

При кратковременности импульса и низких скоростях вращения ток будет подчиняться уравнению Коттрелля, в то время как при продолжительном импульсе и быстрых скоростях вращения ток должен был бы соответствовать уравнению для вращающегося дискового электрода (см. гл. 5). Когда вклад конвекции относительно невелик, мгновенный предельный ток в нормальном импульсном варианте задается выражением

$$i_l = nFACD \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D t_m}} + \frac{1,02\omega^{3/2}t_m}{\gamma^{1/2}} \right) \quad (6.22)$$

где t_m — время измерения, прошедшее после наложения импульса; ω — угловая скорость; γ — кинематическая вязкость.

Первый член в этом уравнении представляет собой уравнение Коттрелля, так что о степени влияния вращения электрода можно судить по неравенству

$$\frac{f}{\sqrt{\pi D t_m}} > \frac{1,02\omega^{3/2}t_m}{\gamma^{1/2}} \quad (6.23)$$

где f — коэффициент, показывающий степень увеличения тока при вращении.

Из этого неравенства видно, что для получения токов, не зависящих от скорости вращения во всем интервале скоростей вращения, доступных химику-аналитику, необходимы крайне малые продолжительности импульса. Чтобы токи соответствовали уравнению Коттрелля в пределах 10%, произведение Nt_m (число оборотов в с, умноженное на с) должно быть менее 1,4. Использование импульсной вольтамперометрии в аналитической работе в условиях турбулентного перемешивания не распространено широко, так как, несмотря на ее очевидную теоретически перспективность, практическое применение ее мало. Однако из данных работы [41] и теоретических соображений очевидно, что если турбулентность слишком велика, то независимость предельного тока от перемешивания, скорости вращения и т. д. уже не сохраняется, и с этим нужно считаться, как и в случае постоянноточковой полярографии. Преимущества, связанные с работой в таких условиях, в которых ток от турбулентности не зависит, были бы, конечно, для аналитических применений неоценимыми.

Дифференциальный импульсный ток, протекающий через вращающийся электрод, равен нормальному импульсному току, умноженному на константу $(\sigma-1)/(\sigma+1)$, которая зависит

только от амплитуды импульса. Поэтому ток должен зависеть от скорости вращения точно таким же образом, как и нормальный импульсный ток для данной продолжительности импульса. Экспериментальные данные подтверждают это предположение [41].

6.6. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ВАРИАНТЫ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

6.6.1. Псевдопроизводная импульсная полярография

В гл. 4 описан метод псевдопроизводной постоянноточковой полярографии. Такой же вариант был использован в импульсном методе [42, 43]. Используют импульсы напряжения увеличивающейся амплитуды точно так же, как и в нормальной импульсной полярографии, но измеряют разность токов. Ток, измеренный для данного импульса, вычитают из тока для следующего импульса и эту разность регистрируют как функцию потенциала.

Производные импульсные полярограммы свободны от искажений, характерных для производных постоянноточковых полярограмм. Однако дифференциальный импульсный метод еще лучше, и он доступен. Видимо, поэтому производный импульсный вариант почти не используется. Если же необходимо применить очень малые периоды капания в импульсной полярографии с тем, чтобы использовать более быстрые скорости развертки потенциала, то эффекты фарадеевского искажения, описанные ранее в этой главе, ограничивают применение дифференциального импульсного метода. Поскольку нормальный импульсный и псевдопроизводный импульсный методы таким искажениям не подвержены, то при очень малых периодах капания псевдопроизводный метод, безусловно, лучше, чем дифференциальный вариант [43]. Нежелательные явления, связанные с адсорбцией, также могут быть устранены методом псевдопроизводной импульсной полярографии [43], и именно в этой связи следует ожидать основного применения метода. Уменьшение влияния адсорбции может быть весьма успешно осуществлено со стационарными электродами, как это описано в следующем разделе, посвященном очень близкому методу дифференциальной вольтамперометрии с двойным импульсом.

6.6.2. Дифференциальная вольтамперометрия с двойным импульсом

Метод дифференциальной вольтамперометрии с двойным импульсом, тесно связанный с псевдопроизводным вариантом, применяли для определения катехоламинов [44]. Образование пленки на платиновых электродах препятствует использованию вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала или

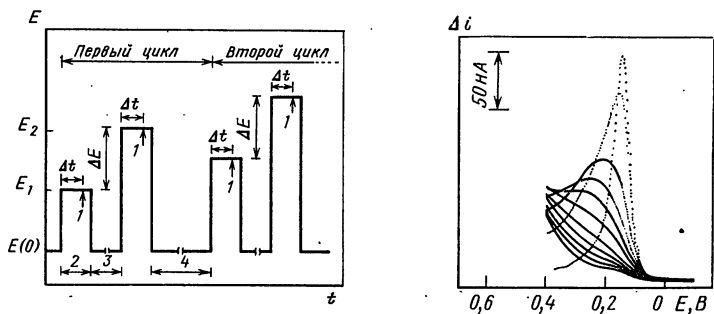


РИС. 6.24. Форма волны потенциал — время, используемая в дифференциальной вольтамперометрии с двойным импульсом:

1 — измерение тока; 2 — продолжительность импульса; 3 — задержка между импульсами; 4 — задержка между циклами.

Типичные величины параметров: $\Delta t = 15$ мс; продолжительность импульса 20 мс; время задержки между импульсами 200 мс; время для одного полного цикла 1 с; $\Delta E = 0$ до 200 мВ [44].

РИС. 6.25. Дифференциальные импульсные кривые окисления $1 \cdot 10^{-4}$ М допамина на первоначально чистом платиновом электроде.

$\Delta E = 25$ мВ; $\Delta t = 50$ мс; $A = 1,3 \cdot 10^{-3}$ см².

Последовательные съемки показаны сверху вниз (электрод сравнения Ag|AgCl) [44].

дифференциальной импульсной вольтамперометрии для определения катехоламинов в физиологических средах. Методы, основанные на использовании нормальных импульсов, такие, как псевдопроизводная импульсная вольтамперометрия, или метод, обсуждаемый сейчас, идеально подходят для уменьшения влияния пленкообразования, поскольку электрод периодически возвращается к начальному значению потенциала, при котором происходит «очистка электрода». На рис. 6.24 показана зависимость потенциала от времени, используемая в дифференциальной вольтамперометрии с двойным импульсом. На электрод налагают два одновременно изменяющихся неравных импульса потенциала и измеряют разность токов как функцию потенциала.

Возможность применения метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала для получения аналитической и электрохимической характеристик биологически активных катехоламинов, таких, как допамин и норэпинефрин, была четко показана Адамсом с сотр. [45, 46]. Однако затруднения, связанные с недостаточной чувствительностью, с восприимчивостью электрода к отравлению и с помехами от конкурирующих реакций, приводят к тому, что этот метод имеет существенные ограничения. Попытки применить дифференциальную импульсную вольтамперометрию [44, 47] не удалась по двум причинам: во-первых, продукты окисления катехоламина вступают в последующие химические реакции с образованием твердых осадков на электроде, в результате чего происходит непрерывное снижение высоты пика (рис. 6.25); во-вторых, хемосорбция многочисленных веществ на обычных платиновых

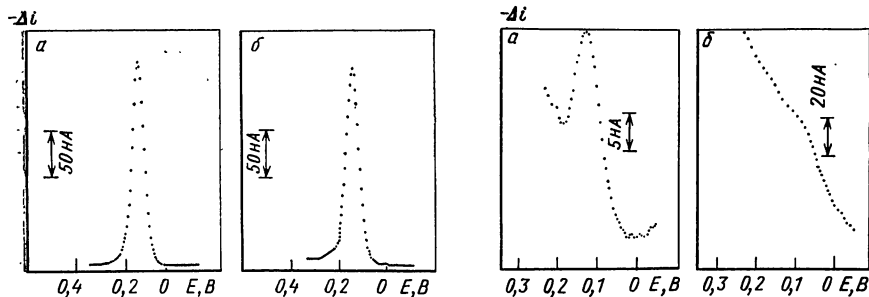


РИС. 6.26. Дифференциальные вольтамперные кривые с двойным импульсом окисления $1 \cdot 10^{-4}$ М допамина на платиновом электроде:

а — первая развертка; *б* — десятая развертка; $\Delta E = 10$ мВ; $\Delta t = 15$ мс; $A = 1,3 \cdot 10^{-3}$ см² (электрод сравнения Ag|AgCl) [44].

РИС. 6.27. Дифференциальные кривые с двойным импульсом окисления $8 \cdot 10^{-7}$ М допамина:

а — платиновый электрод, обработанный иодидом; *б* — необработанный платиновый электрод; $\Delta E = 50$ мВ; $\Delta t = 15$ мс (электрод сравнения Ag|AgCl) [44].

электродах вызывает заметное и непостоянное торможение электродного процесса. На рис. 6.26 показаны первая и десятая развертки при окислении допамина, полученные методом дифференциальной вольтамперометрии с двойным импульсом вместо обычного дифференциального импульсного метода (см. рис. 6.25). Ценность метода ясна из сопоставления этих двух рисунков. Химическое модифицирование платинового электрода [44] в сочетании с дифференциальным методом с двойным импульсом позволяет получить даже лучшие характеристики, как это показывает кривая для $8 \cdot 10^{-7}$ М допамина на рис. 6.27.

6.6.3. Дифференциальная импульсная полярография со сменой капель

Двухкапельная или дифференциальная импульсная полярография со сменой капель [48—50] является вариантом дифференциальной импульсной полярографии, отличающимся тем, что импульс, будучи наложенным, не возвращается к линии

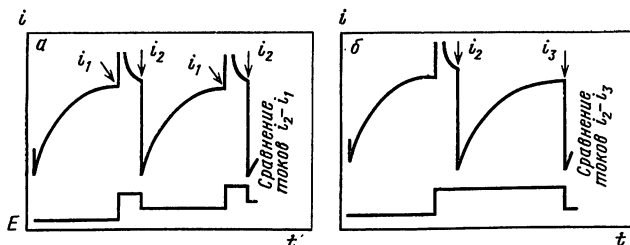


РИС. 6.28. Сопоставление приемов сравнения токов для дифференциальной импульсной полярографии (*а*) и для варианта со сменой капель (*б*) [48].

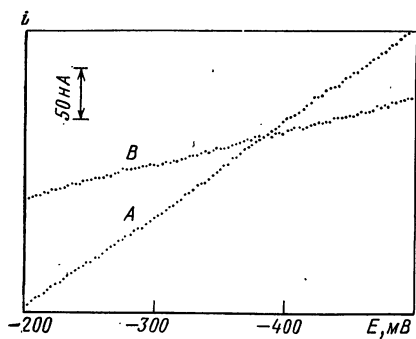


РИС. 6.29. Обычная (А) и нормальная импульсная полярограмма со сменой капль (В) для 1 М НСl. Продолжительность импульса 12,6 мс; период капания 1,0 с (электрод сравнения Ag|AgCl с насыщ. NaCl) [49].

отсчета вплоть до отрыва следующей капли (рис. 6.28). Важным отличием является то, что сравнение токов происходит точно в одно и то же время жизни капли и при одном и том же потенциале. Та же самая процедура, конечно, может быть применена и в нормальном импульсном методе [49].

Как видно из рис. 6.28, сравнения токов отличаются и временем, и наложенным напряжением от того, как это делается в обычном методе. Раньше было показано, что искажения из-за протекания фарадеевского тока и тока заряжения в дифференциальной импульсной полярографии возникают в результате выполнения двух измерений при разных временах (площади поверхности) и потенциалах на одной и той же капле. Оба фактора составляют некомпенсированные остатки, если берется обычная разность $i_2 - i_1$, но они полностью нейтрализуются, если вместо нее берут разность $i_2 - i_3$.

Чувствительность прибора в двухкапельном варианте для двухэлектронного процесса восстановления составляет приблизительно 10^{-8} М, и интервал определяемых концентраций может быть расширен на область концентраций 10^{-9} М, если

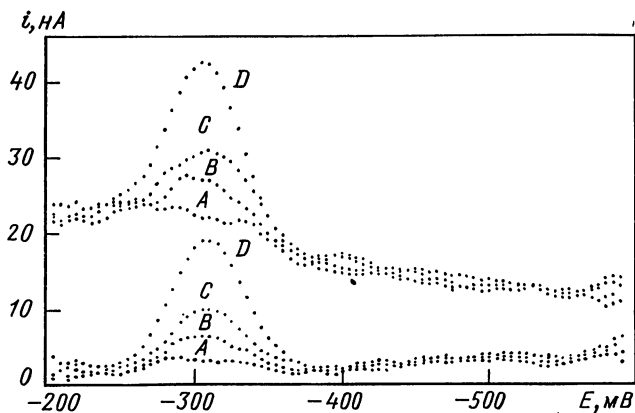
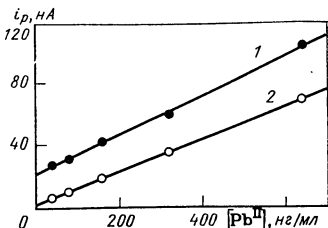


РИС. 6.30. Обычные дифференциальные импульсные кривые (верхние кривые) и в варианте со сменой капль (нижние кривые) для Pb^{II} на фоне 0,1 М КСl. $[Pb^{II}]$: А — 0; В — 40; С — 80; D — 160 нг/мл. Продолжительность импульса 19,4 мс; период капания 1,0 с; $\Delta E = -50$ мВ (электрод сравнения Ag|AgCl с насыщ. NaCl) [49].

РИС. 6.31. Градуировочные кривые для Pb^{II} на фоне $0,1 \text{ M KCl}$ в дифференциальной импульсной полярографии:

1 — обычная; 2 — вариант со сменой капель. Продолжительность импульса $19,4 \text{ мс}$; период капания $1,0 \text{ с}$; $\Delta E = -50 \text{ мВ}$ [49].



хорошо отфильтровать выходной сигнал. Дополнительное фильтрование непременно вносит большие искажения в выходной сигнал, но для аналитической работы с применением метода градуировочной кривой это допустимо. Надо полагать, что в будущем использование метода со сменой капель или эквивалентное ему решение получит широкое распространение для растворов с концентрацией ниже 10^{-6} M .

На рис. 6.29 показан ток фона в 1 M HCl для обычной нормальной импульсной полярографии и варианта со сменой капель. Очевидно уменьшение тока заряжения. На рис. 6.30 и 6.31 показаны некоторые дифференциальные импульсные кривые для Pb^{II} на фоне 1 M KCl как для обычного метода, так и для метода со сменой капель. Видно, что уменьшение тока заряжения сопровождается небольшим снижением фарадеевского тока, но это не является серьезным затруднением, поскольку при обычных значениях t_m и t_p фарадеевский ток уменьшается не более чем вдвое.

6.6.4. Импульсная полярография с постоянным потенциалом

Форма волны потенциала для этого варианта импульсного полярографического метода [51] показана на рис. 6.32. Название «импульсная полярография с постоянным потенциалом» связано с тем, что каждый импульс приводит электрод к тому же самому потенциалу E_2 , в то время как потенциал E_1 во время покоя или задержки для каждой капли разный. Эта форма развертки потенциала является дополнительной к форме, характерной для нормальной импульсной полярографии, и вследствие ее природы будет получаться S-образная кривая, наложенная на постоянную (теоретически) емкостную фоновую кривую.

На рис. 6.33 показаны некоторые импульсные полярограммы с постоянным потенциалом Pb^{II} , снятые при разных значениях E_2 . Кривая фона менее наклонна, чем для обычной импульсной полярограммы, однако наклон не равен нулю, как ожидалось согласно простым теоретическим соображениям. Это может быть связано с явлением «шума капилляра» [51], впервые описан-

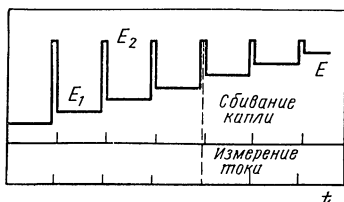


РИС. 6.32. Схематическая диаграмма формы развертки потенциала волны, используемой в импульсной полярографии с постоянным потенциалом [51].

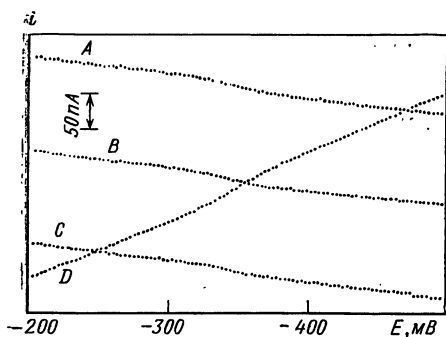


РИС. 6.33. Импульсная полярограмма с постоянным потенциалом для 100 нг/мл Pb^{II} на фоне 1 М HCl.

Значения E_2 : A — 0,50; B — 0,35; C — 0,20 В отн. Ag|AgCl (с насыщ. NaCl). Кривая D — нормальная импульсная полярограмма (начальный потенциал — 0,20 В), снятая в тех же самых условиях. Продолжительность импульса 10 мс; период капания 0,5 с [51].

ным Баркером и Гарднером [4]. Данный вариант импульсной полярографии, по-видимому, не является столь же чувствительным, как обычная дифференциальная импульсная полярография или ее вариант со сменой капель, поскольку шум капилляра больше просто потому, что амплитуда импульса в любом типе метода с нормальным импульсом больше, чем в дифференциальной импульсной полярографии.

6.6.5. Некоторые дополнительные соображения

Как и во всех вариантах полярографии, в импульсной полярографии имеется возможность использовать различные методы, чтобы устранить ток заряжения. В гл. 4, посвященной усовершенствованию постоянноточковой полярографии, было показано, что метод с двумя ячейками и двумя идентичными электродами, в котором одна из ячеек содержит растворитель и электролит, а другая — испытуемый раствор, слишком сложен для обычной работы из-за трудности поддержания двух капилляров в идентичном состоянии; то же самое справедливо и в импульсной полярографии. Однако доступна аппаратура [32], которая данные для фона хранит в памяти ЭВМ, и они вычитаются из данных для анализируемых растворов, причем оба измерения выполняются с одной ячейкой и капилляром. Такая аппаратура представляет собой практическое средство для получения высококачественных результатов. Недостатком является сложность оборудования, но, как будет показано в гл. 10, этот вид аппаратуры в будущем получит широкое распространение.

Другие способы улучшения соотношения фарадеевский сигнал/фон, или шум, в импульсной полярографии обсуждены с теоретической точки зрения

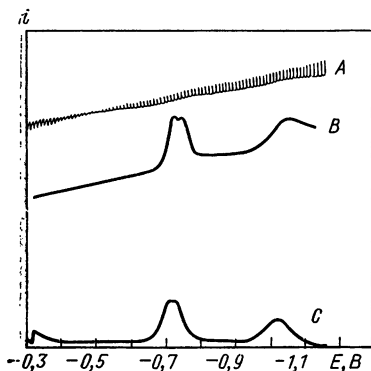


РИС. 6.34. Сопоставление постоянноточковой полярограммы, полярограммы с линейной разверткой потенциала и дифференциальной импульсной полярограммы для $6,4 \cdot 10^{-4}\%$ нитрозопроизводного карбарила («Севина»);

A — постоянноточковая полярограмма, период капания 1 с; B — вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала, скорость развертки 500 мВ/с; C — дифференциальная импульсная полярограмма, $\Delta E = -50$ мВ, период капания 1 с (электрод сравнения нас. Кс) [Anal. Chem. 44, 75A (1972)].

Клайном и Ярницким [52]. Однако трудно представить себе, что эти усовершенствования превзойдут лучшие из способов, описанных выше, и к моменту написания этой главы уже появились экспериментальные данные, подтверждающие это положение. Кальвода и Троянек недавно описали инструментальный метод, имеющий очень низкий уровень шума [53], а Беннеком и Шуте [54] обсудили дифференциальную импульсную полярографию с высокими характеристиками. По-видимому, при оптимальных условиях, используя современный уровень технического развития аппаратуры и обратимый электродный процесс, методом дифференциальной импульсной полярографии, в водных средах можно определить такие низкие концентрации, как 10^{-8} — 10^{-9} М. Однако если не появится совершенно новое изобретение, то, по-видимому, концентрация порядка 10^{-8} М является реальным пределом для обычной аналитической работы методом дифференциальной импульсной полярографии. Для нормальных импульсных методов приблизительно 10^{-7} М можно считать пределом обнаружения, который можно ожидать в аналитической лаборатории для электродного процесса и предельный ток которого в водных средах контролируется диффузией.

6.7. ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛЕЗНОСТИ

Относительно недавнее появление высококачественной трехэлектродной импульсной полярографической аппаратуры привело к значительному подъему аналитических работ, особенно в дифференциальном импульсном варианте. Нормальный импульсный метод в будущем, вероятно, будет ограничиваться использованием в специальных приложениях (например, анализ технологических процессов [30], адсорбция на стационарных электродах и т. д.). По мнению автора, несомненно, что в конце концов дифференциальный импульсный метод станет одним из самых широко распространенных полярографических методов. Общая применимость и высокая чувствительность уже были использованы при решении аналитических задач, включающих широкую область химических исследований, как показывают работы [55—75].

На рис. 6.7, а приведена дифференциальная импульсная полярограмма $1,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора антибиотика хлорамфеникола. Постоянноточковая полярограмма того же раствора представлена на рис. 6.7, б. Эта концентрация и представляет собой приблизительно нижний предел для постоянноточкового метода. Волну четко видно, но точная оценка высоты волны и $E_{1/2}$ практически невозможна. В случае же дифференциального импульсного метода четко выраженный острый пик позволяет провести точное измерение высоты и потенциала пика.

На рис. 6.34 показаны i — E -кривые, полученные разными полярографическими методами для нитрозопроизводного инсектицида — карбарила («Севина»). Полярографическое определение этого соединения является стандартным методом определения следовых остатков этого вещества. Кривая А — постоянноточковая полярограмма раствора, содержащего $6,4 \cdot 10^{-4}$ % вещества. Волны не видно. Кривая В — постоянноточковая вольтамперограмма на КРЭ с линейной разверткой потенциала, снятая со скоростью изменения напряжения 500 мВ/с. Волна теперь четко различима, и определение провести легко. Кривая С — дифференциальная импульсная полярограмма. Доказано, что в рассмотренном примере дифференциальный импульсный метод является в пять раз более чувствительным, но вольтамперометрия с линейной разверткой напряжения — более быстрая. Ценность современных аналитических методов наиболее четко демонстрируется рис. 6.7 и 6.34.

1. G. C. Barker. Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 1957, p. 199.
2. G. C. Barker, A. W. Gardner. Z. Anal. Chem., **173**, 79 (1960).
3. J. H. Christie, R. A. Osteryoung. J. Electroanal. Chem., **49**, 301 (1974).
4. G. C. Barker, A. W. Gardner. At. Energ. Res. Estab. (Brit.), AERE, Harwell, C/R, 2297 (1958).
5. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957, с. 73.
6. E. P. Parry, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **37**, 1634 (1965).
7. A. A. A. Brinkman, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **7**, 171, (1964).
8. A. W. Fonds, A. A. A. M. Brinkman, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **14**, 43 (1967).
9. J. Galvez, A. Serna. J. Electroanal. Chem., **79**, 133 (1976).
10. K. B. Oldham, E. P. Parry. Anal. Chem., **40**, 65 (1968).
11. A. A. A. M. Brinkman, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **14**, 269 (1967).
12. A. A. A. M. Brinkman, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **14**, 285 (1967).
13. A. W. Fonds, J. L. Molenaar, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **22**, 229 (1967).
14. A. W. Fonds, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **36**, 479 (1972).
15. J. Galvez, A. Serna. J. Electroanal. Chem., **69**, 145 (1976).
16. J. Galvez, A. Serna. J. Electroanal. Chem., **69**, 157 (1976).
17. L. F. Roeleveld, B. S. C. Wetsemar, J. M. Los. J. Electroanal. Chem., **75**, 839 (1977).
18. G. C. Barker, J. A. Bolzan, Z. Anal. Chem., **216**, 215 (1966).
19. J. Flemming, J. Electroanal. Chem., **75**, 421 (1977).
20. J. H. Christie, E. P. Parry, R. A. Osteryoung. Electrochim. Acta, **11**, 1525 (1966).
21. J. L. Morris, Jr., L. R. Faulkner. Anal. Chem., **49**, 489 (1977).
22. D. R. Canterford. J. Electroanal. Chem., **52**, 144 (1974).
23. J. A. Turner, R. H. Abel, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **47**, 1343 (1975).
24. W. O'Deen, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **43**, 1871 (1971).
25. J. H. Christie, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **45**, 210 (1973).
26. G. J. M. Heijne, W. E. Van Der Linden. Anal. Chim. Acta, **82**, 231 (1976).
27. J. W. Dillard, K. W. Hanck. Anal. Chim., **48**, 218 (1976).
28. I. Ruzić. J. Electroanal. Chem., **75**, 25 (1977).
29. K. B. Oldham, E. P. Parry. Anal. Chem., **42**, 229 (1970).
30. E. P. Parry, D. P. Anderson. Anal. Chem., **45**, 458 (1973).
31. D. J. Myers, J. Osteryoung. Anal. Chem., **46**, 356 (1974).
32. A. M. Bond, B. S. Grabaric. Anal. Chim. Acta, **88**, 227 (1977).
33. K. B. Oldham, E. P. Parry. Anal. Chem., **38**, 867 (1966).
34. E. P. Parry, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **36**, 1366 (1964).
35. A. M. Bond, T. A. O'Donnell, R. J. Taylor. Anal. Chem., **46**, 1063 (1974).
36. H. E. Keller, R. A. Osteryoung. Anal. Chem., **43**, 342 (1971).
37. S. C. Rifkin, D. H. Evans. Anal. Chem., **48**, 1616 (1976).
38. K. F. Drake, R. P. Van Dayne, A. M. Bond. J. Electroanal. Chem., **89**, 231 (1978).
39. S. C. Rifkin, D. H. Evans. Anal. Chem., **48**, 2174 (1976).
40. H. Blumstein, A. M. Bond. Anal. Chem., **48**, 248 (1976).
41. D. J. Myers, R. A. Osteryoung, J. Osteryoung. Anal. Chem., **46**, 2089 (1974).
42. D. E. Burge. J. Chem. Educ., **47**, A 81 (1970).
43. A. M. Bond, R. J. O'Halloran. J. Electroanal. Chem., **68**, 257 (1976).
44. R. F. Lane, A. T. Hubbard. Anal. Chem., **48**, 1287 (1976).
45. P. T. Kissinger, J. B. Hart, R. N. Adams. Brain Res., **55**, 209 (1973).
46. R. L. McCreery, R. Dreiling, R. N. Adams. Brain Res., **73**, 15 (1974).
47. R. F. Lane, A. T. Hubbard, K. Fukunago, R. J. Blanchard. Brain Res., **114**, 346 (1976).
48. B. H. Vassos, R. A. Osteryoung. Chem. Instrum., **5**, 257 (1973—74).

49. J. H. Christie, L. L. Jackson, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **48**, 242 (1976).
50. J. G. Osteryoung, J. H. Christie, R. A. Osteryoung. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 647 (1975).
51. J. H. Christie, L. L. Jackson, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **48**, 561 (1976).
52. N. Klein, Ch. Yarnitzky. *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 1 (1975).
53. R. Kalvoda, A. Trojanek. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 151 (1977).
54. W. P. Van Bennekom, J. B. Shute. *Anal. Chim. Acta*, **89**, 71 (1977).
55. E. Temmerman, F. Verbeek. *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 158 (1966); **19**, 423 (1968); *Anal. Chim. Acta*, **43**, 263 (1968); **50**, 505 (1970).
56. A. Lagrou, F. Verbeek. *J. Electroanal. Chem.*, **19**, 125, 413 (1968).
57. E. P. Parry, Y. H. Hohnston, H. J. Goldner. *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 177 (1967).
58. P. L. Cox, J. P. Heotis, D. Polin, G. M. Pose. *J. Pharm. Sci.*, **58**, 987 (1969).
59. D. J. Myers, J. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **45**, 267 (1973).
60. M. A. Brooks, J. A. F. de Silva, L. M. D'Arconte. *Anal. Chem.*, **45**, 263 (1973).
61. J. A. F. de Silva, M. R. Hackman. *Anal. Chem.*, **44**, 1145 (1972).
62. R. Impens, Z. M'vunzu, P. Nangniot. *Anal. Chem.*, **6**, 253 (1973).
63. E. Paleček, J. Doskočil. *Anal. Biochem.*, **60**, 518 (1974).
64. L. De Galan, C. Erkelem, C. Jongerins, W. Maertens, S. I. Morring. *Z. Anal. Chem.*, **264**, 173 (1973).
65. R. W. Garber, C. E. Wilson. *Anal. Chem.*, **44**, 1357 (1972).
66. E. P. Parry, K. B. Oldham. *Anal. Chem.*, **40**, 1031 (1968).
67. G. Wolff, H. W. Nürnberg. *Z. Anal. Chem.*, **216**, 169 (1966).
68. D. E. Prue, C. R. Warner, B. T. Kho. *J. Pharm. Sci.*, **61**, 249 (1972).
69. M. I. Abdulah, L. G. Royale. *Anal. Chim. Acta*, **58**, 283 (1972).
70. R. Michielli, G. Bowning, Yr., J. Arg. *Food Chem.*, **22**, 449 (1974).
71. K. M. Kadish, V. R. Spiehler. *Anal. Chem.*, **47**, 1714 (1975).
72. K. Hasebe, J. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **47**, 2412 (1975).
73. J. F. Coetzee, G. H. Kazi, J. C. Spurgeon. *Anal. Chem.*, **48**, 2170 (1976).
74. E. Paleček, V. Brabec, F. Jelen. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 471 (1977).
75. W. M. Chey, R. N. Adams, M. S. Yllo. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 731 (1977).

Глава 7

СИНУСОИДАЛЬНАЯ ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

7.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ

В методе переменноточковой полярографии используется периодически изменяющееся напряжение любой формы волны. На рис. 7.1 показаны хорошо известные примеры периодических волн напряжения, получаемых большинством функциональных генераторов. Так как число возможных форм волн, по существу, неограниченно, то многие авторы считают одной из основных трудностей при описании метода переменноточковой полярографии точное определение методов, охватываемых этим термином. Например, Флит и Джи [1] начинают раздел, посвященный переменноточковой полярографии, следующим образом.

«Область переменноточковой полярографии становится все более сложной благодаря большому разнообразию методов, которые теперь в нее входят. На ячейку можно наложить пере-

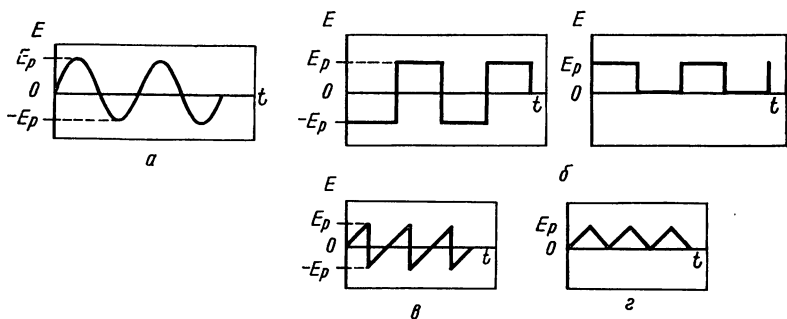


РИС. 7.1. Примеры периодических волн, используемых в переменноточковой полярографии:

а — синусоидальная волна; б — квадратные волны; в — пилообразная волна; г — треугольная волна. [Anal. Chem. 47, 2321 (1975).]

менноточковые сигналы в виде напряжения или тока, и они могут иметь синусоидальную, квадратноволновую, треугольную или амплитудно-модулированную форму. Измеряемый сигнал может иметь ту же самую частоту, что и накладываемый, или быть гармоническим или интермодуляционно-гармоническим».

Рис. 7.2 иллюстрирует различные формы волн, используемых в переменноточковых полярографических методах. На этом рисунке представлен и метод дифференциальной полярографии, уже рассмотренный в гл. 6. Данная глава посвящена широко применяемому методу синусоидальной переменноточковой полярографии, в котором на обычную развертку потенциала, используемую в постоянноточковой полярографии, налагается синусоидальный переменный потенциал малой амплитуды. После

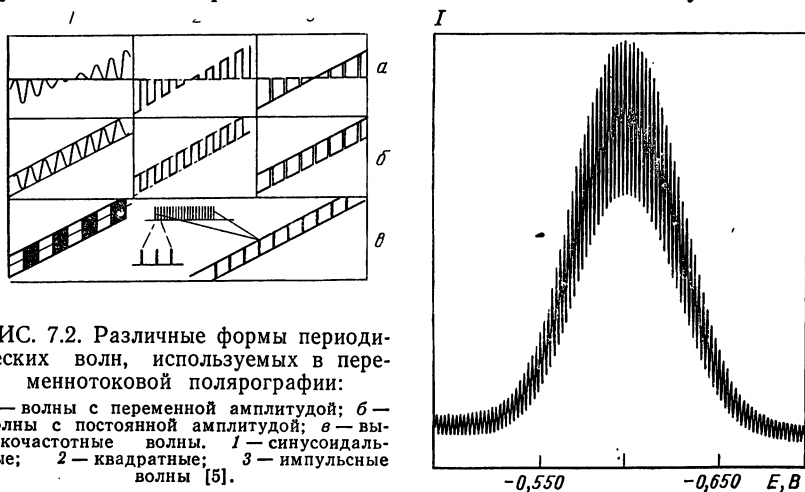


РИС. 7.2. Различные формы периодических волн, используемых в переменноточковой полярографии:

а — волны с переменной амплитудой; б — волны с постоянной амплитудой; в — высокочастотные волны; г — синусоидальные; з — импульсные волны [5].

РИС. 7.3. Переменноточковая полярограмма основной частоты $3 \cdot 10^{-3}$ М Cd^{II} на фоне 1 М Na_2SO_4 . Налагается синусоидальная волна с амплитудой 10 мВ (от пика до пика) и частотой 320 Гц [Anal. Chem. 35, 1811 (1963)].

отделения постоянноточковой компоненты строят график зависимости переменного тока от постоянного потенциала, который представляет собой переменноточковую полярограмму, показанную на рис. 7.3 (только основная частота). Так как все периодические волны можно описать посредством рядов Фурье как наложение синусоидальных волн, то рассмотрение чисто синусоидальной формы волны, очевидно, является простейшим случаем математической обработки. Другие переменноточковые методы, в которых на постоянноточковую развертку напряжения налагается пилообразная, импульсная, квадратная, треугольная или какая-либо другая волна [2—7], могут быть рассмотрены теоретически с помощью более сложных функций Фурье или других методов.

Вместо измерения переменного тока как функции постоянного потенциала полностью автоматизированной аппаратурой можно измерять импеданс в зависимости от постоянного потенциала с помощью импедансного моста. Измерение импеданса посредством мостовых схем — обычно длительная процедура. Этот метод называют методом измерения фарадеевского импеданса, а по существу он эквивалентен переменноточковой полярографии, но не имеет такой степени автоматизации, которая необходима для его использования в современной аналитической лаборатории [8]. На этом основании данный альтернативный вариант измерений в переменноточковой полярографии в этой книге из последующего обсуждения исключается. Однако следует заметить, что для исследований в области кинетики электродных процессов в отличие от аналитических приложений измерения импеданса оказываются исключительно ценными [8—11]. Конечно, характеристики импеданса как функции потенциала могут быть преобразованы в переменноточковую полярограмму с использованием обобщенной формы закона Ома, и наоборот, так что область переменноточковой полярографии включает и метод импеданса. Для дополнительного обсуждения вопросов терминологии, а также других аспектов обширной темы переменноточковой полярографии имеет несколько прекрасных обзоров [8—11].

7.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

В обычной переменноточковой полярографии на ячейку налагает потенциал, состоящий из небольшой синусоидальной компоненты фиксированной частоты (f , Гц или ω , рад/с) с амплитудой ΔE обычно в интервале от 10 до 50 мВ от пика до пика и из постоянной компоненты E_{dc} , которая медленно изменяется, как и в постоянноточковой полярографии. Поэтому потенциал E ячейки представляет собой сумму переменной и постоянной компонент:

$$E = E_{dc} + \Delta E \sin \omega t \quad (7.1)$$

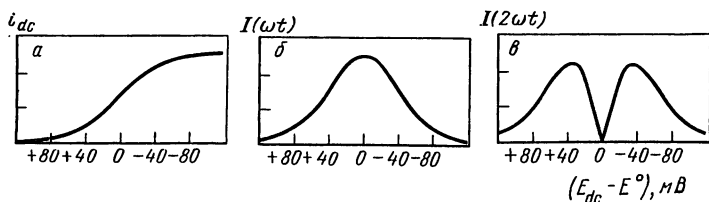


РИС. 7.4. Полярограммы для обратимого (контролируемого диффузией) электрохимического процесса:

a — постоянноточковая; *б* — переменноточковая на основной частоте; *в* — переменноточковая на второй гармонике [11].

Следует отметить, что в этом уравнении ΔE должно быть равно половине значения амплитуды от пика до пика, хотя это не всегда отмечается исследователями, которые ошибочно используют значения амплитуды от пика до пика или среднеквадратичное или же при обсуждении теории опускают единицы измерения.

Обычно условия, для которых создается теория переменноточковой полярографии, те же, что и в обычной постоянноточковой полярографии; в частности, используют фоновый электролит в концентрации, существенно превосходящей концентрацию исследуемого электрохимически активного вещества (см. гл. 2). Такие условия, как и в случае предварительно рассмотренных полярографических методов, позволяют решить проблему для обычных, скоростьопределяющих стадий, которыми могут быть диффузия, гетерогенный перенос электрона, гомогенные химические реакции, сопряженные со стадией переноса электрона, заряджение двойного электрического слоя и др.

Переменный ток, частота которого совпадает с частотой налагаемого переменного потенциала, измеряется в зависимости от постоянного потенциала. Получаемый таким образом график зависимости переменного тока основной частоты $I(\omega t)$ от постоянного потенциала представляет собой обычную переменноточковую полярограмму. Как и для всех полярографических методов, $I(\omega t)$ содержит как фарадеевскую, так и емкостную компоненту тока. Фарадеевскому току отвечает кривая в форме пика, которая в случае обратимого процесса соответствует восходящему участку постоянноточковой полярографической волны (рис. 7.4). Ток пика I_p переменноточковой полярограммы, как правило, является линейной функцией концентрации, и он обычно используется как основной параметр в количественных аналитических определениях. Потенциал пика E_p , соответствующий значению I_p , тесно связан с $E_{1/2}$ и характеризует электрохимически активное вещество и среду так же, как и $E_{1/2}$ в постоянноточковой полярографии. Применение переменноточковой полярографии в кинетических исследованиях основано на том, что значение, форма и положение фарадеевской

волны зависят от кинетических и термодинамических свойств электродного процесса.

Ток заряжения i_c^{ac} в переменноточковой полярографии получают легко, используя методы, указанные в гл. 2, и уравнение (7.1):

$$i_c^{ac} = AC_{dl}\Delta E\omega \cos \omega t \quad (7.2)$$

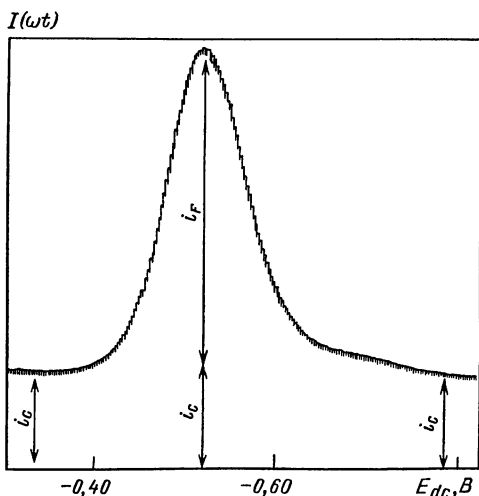
где A — площадь поверхности электрода; C_{dl} — дифференциальная емкость двойного электрического слоя.

В большинстве случаев ток заряжения в переменноточковой полярографии является основным нефарадеевским компонентом, наличие которого в конце концов ограничивает чувствительность и возможность разностороннего использования метода. На рис. 7.5 показана переменноточковая полярограмма, включающая ток заряжения. Как и в большинстве полярографических методов, характеристики тока заряжения в переменноточковой полярографии связаны с зарядением простого конденсатора. Так, из уравнения (7.2) видно, что i_c^{ac} увеличивается линейно с ΔE и ω и опережает налагаемый потенциал на 90° .

Омические потери напряжения iR в синусоидальной переменноточковой полярографии очень важны, и они должны быть выявлены. Даже с трехэлектродным потенциостатом нескомпенсированное сопротивление может привести к значительному искажению фарадеевского сигнала [9, 12]. Сопротивление раствора в сочетании с током приводит к омическому падению напряжения iR ; это в свою очередь приводит к тому, что переменный потенциал электрода отклоняется по амплитуде и фазовому углу от приложенного внешнего переменного потенциала. Так как омические потери напряжения прямо пропорциональны току, то искажение проявляется в нелинейности калибровочных кривых I_p — концентрация, в расширении и уплощении переменноточковых волн и в изменении фазового угла (см. ниже).

Пока рассматривались только обычные переменноточковые полярограммы, представляющие

РИС. 7.5. Переменноточковая полярограмма на основной частоте, включающая ток заряжения (i_c — ток заряжения двойного слоя; i_F — фарадеевский ток) [11].



собой график зависимости общего тока основной частоты от налагаемого постоянного потенциала. В любом переменноточном методе могут быть также измерены компоненты при различных фазовых углах относительно приложенного переменного потенциала, а не только общий ток. Это ведет к фазочувствительной переменноточковой полярографии и к измерениям фазового угла, которые будут рассмотрены позже в данной главе.

Переменноточковый сигнал кроме тока на основной частоте включает компоненты, которые появляются потому, что электрохимическая ячейка является нелинейным элементом. При проведении эксперимента с синусоидальным переменным напряжением, который рассматривается в данной главе, находят компоненты тока более высокого порядка при частотах, кратных основной частоте, а также, конечно, и при нулевой частоте (постоянный ток). Таким образом, при разработке соответ-

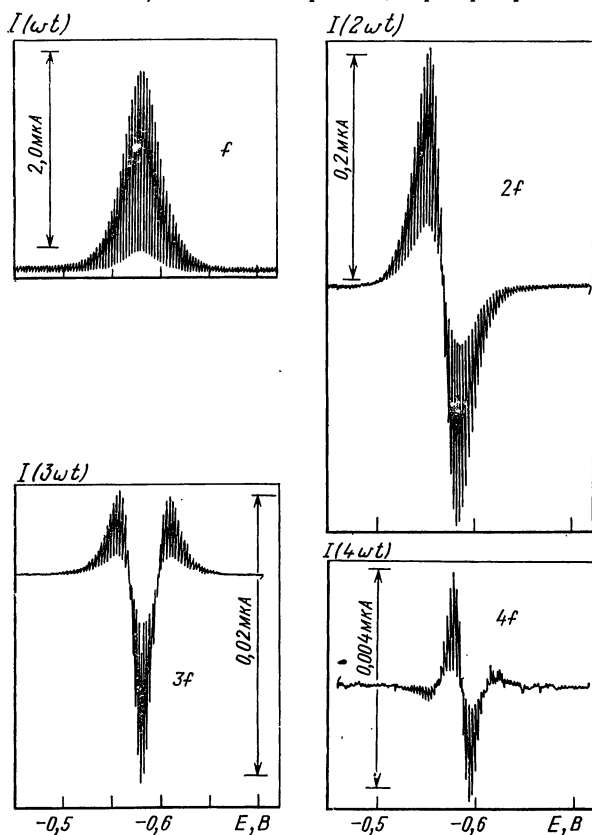


РИС. 7.6. Фазочувствительные переменноточковые полярограммы на основной частоте, второй, третьей и четвертой гармониках. Раствор $5 \cdot 10^{-4}$ М кадмия(II) на фоне 1 М HCl.

Надлагается синусоидальная волна с амплитудой 10 мВ (от пика к пику) на частоте $f=156$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [Anal. Chem. 47, 2321 (1975)].

Таблица 7.1. Переменнотокковые методы [12]

Метод	Налагаемый переменный потенциал	Наблюдаемый параметр
Измерение фарадеевского выпрямления	$E = \Delta E \sin \omega t$	Измененный постоянный ток
Переменнотокковая полярография на второй гармонике	$E = \Delta E \sin \omega t$	Компонента общего тока на частоте 2ω
Фазочувствительная переменнотокковая полярография на второй гармонике	$E = \Delta E \sin \omega t$	Компонента тока в фазе или перпендикулярно к ней на частоте до 2ω
Переменнотокковая полярография на третьей гармонике	$E = \Delta E \sin \omega t$	Компонента общего тока на частоте 3ω
Интермодуляционная полярография	$E = \Delta E (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)$	Компонента общего тока на частоте $\omega_1 - \omega_2$
Фазочувствительная интермодуляционная полярография	$E = \Delta E (\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)$	Компонента тока в фазе или перпендикулярно к ней на частоте $\omega_1 - \omega_2$

ствующих измерительных систем на переменнотокковых полярограммах могут быть выделены сигналы второй, третьей, четвертой и еще более высоких гармоник [7, 11, 12].

На рис. 7.4 показан пример сигнала второй гармоники, а на рис. 7.6 сопоставлены фазочувствительные переменнотокковые полярограммы для первых четырех гармоник. С помощью любого конкретного метода более высокого порядка можно, конечно, измерять или общий ток, или составляющие фазочувствительные полярограммы, или фазовый угол [12]. Переход к использованию более высоких гармоник происходит потому, что, хотя абсолютное значение фарадеевского тока меньше, чем на основной частоте, отношение фарадеевского тока к току заряжения крайне благоприятно. В отличие от фарадеевской компоненты ток заряжения двойного слоя ведет себя подобно линейному элементу и содержит очень небольшой вклад более высоких гармоник.

Если две частоты f_1 и f_2 одновременно налагаются на электрохимическую ячейку, то в результате ее нелинейного поведения возникают сигналы с частотами $f_1 + f_2$ и $f_1 - f_2$, так же как и на основной частоте, рассмотренной выше. Измерение компоненты для разности частот $f_1 - f_2$ относится к интермодуляционной полярографии. Этот метод полярографии второго порядка также характеризуется весьма благоприятным отношением фарадеевского тока к току заряжения.

Измерение составляющей нулевого порядка, т. е. постоянного тока, на который оказывает влияние наложение синусоидального переменного потенциала, относится к полярографии фарадеевского выпрямления. В табл. 7.1 представлены некоторые полярографические методы, которые основаны на использовании наложенной синусоидальной волны.

Теперь должно быть очевидным, что ток ячейки в переменноточковой полярографии содержит значительно больше информации, чем в обычной постоянноточковой полярографии. Последующее обсуждение покажет, как различные переменноточковые методы могут быть использованы.

7.3. ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ ОСНОВНОЙ ЧАСТОТЫ

7.3.1. Систематическое использование суммарной переменноточковой полярографии основной частоты*

Метод суммарной переменноточковой полярографии на основной частоте [7] уже используется более 30 лет. К сожалению, однако, первоначальные теоретические исследования в нескольких важных аспектах были некорректными, и в ранней литературе появились некоторые исверные представления. Более ранние теоретические работы теперь заменены более сложными теориями, которые точно соответствуют экспериментальным данным (см., например, [9—13]).

Теоретически и экспериментально теперь установлено, что методы переменноточковой полярографии пригодны для изучения всех классов электродных процессов, включая квазиобратимые [9] и необратимые [11, 14, 15], а также процессы со сложными механизмами [11]. Вывод о том, что переменноточковая полярография может быть пригодна только для обратимых электродных процессов, должен был бы исчезнуть из текущей литературы. Однако в других разделах этой книги неоднократно подчеркивалось, что современные полярографические методы, как правило, обеспечивают оптимальные аналитические характеристики для обратимых процессов, и это особенно верно в переменноточковой полярографии.

Для установления обратимости постоянноточкового электродного процесса обычно необходимо строго доказать, что выдерживаются определенные критерии (см. гл. 2). Существенно, что обратимость или необратимость электродного процесса в переменноточковой полярографии должна бы определяться даже более строго, чем в случае постоянноточковой. Временная шкала в переменноточковой полярографии зависит в основном, хотя и не полностью, от частоты, и возможно, что электродный процесс, обратимый в постоянноточковой полярографии, будет необратимым во временной шкале переменноточковой полярографии. Более того, поскольку в переменноточковой полярографии доступен широкий интервал частот, то электродный процесс может быть обратимым, скажем, при низкой частоте (например, 20 Гц) и необратимым при более высоких частотах (например, 1000 Гц).

Для удобства фарадеевские электродные процессы для переменного тока могут быть разделены на обычные четыре класса:

1. Обратимые (контролируемые диффузией, нернстовские) переменноточковые электродные процессы.
2. Квазиобратимые переменноточковые электродные процессы:
 - а) обратимый постоянноточковый перенос заряда;
 - б) квазиобратимый постоянноточковый перенос заряда.
3. Необратимые переменноточковые электродные процессы.
4. Переменноточковые электродные процессы с сопряженными химическими реакциями или адсорбцией.

Подразделение класса квазиобратимых процессов отражает двойственный характер временной области переменноточковой полярографии. Так как на ячейку налагают и постоянный и переменный потенциалы, то временная шкала зависит и от постоянноточкового параметра (период капания) и от

* Частично обсуждение материала этого раздела воспроизведено из обзора [13] с разрешения автора.

переменного тока параметра (частота). О необходимости учитывать постоянно-токовый аспект в переменноточковом эксперименте часто забывают, но, как будет показано впоследствии, некоторые более новые достижения в переменноточковых методах основаны на преимуществах, которые получаются путем изменения постоянно-токовой компоненты в данном эксперименте.

7.3.2. Обратимые переменноточковые электродные процессы

Обратимые переменноточковые волны, контролируемые только диффузией при всех потенциалах, относительно редки. Значение k_s должно быть крайне велико (например, от 0,5 до 1 см/с), а частота низка (например, 100 Гц). Для настоящего обсуждения теория обратимого переменноточкового электродного процесса взята из работы [9]. Предполагается линейная диффузия к плоскому электроду.

Используются те же самые граничные условия задачи, что и для вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения и других методов, но потенциал задается уравнением (7.1) ($E = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t$). Предполагается, что составляющая E_{dc} остается постоянной. Это означает, что скорость развертки постоянного потенциала меньше, чем скорость изменения переменного потенциала, и что постоянный потенциал в течение жизни одной капли ртути изменяется незначительно. Последнее условие справедливо и в постоянно-токовой полярографии.

Подстановка уравнения (7.1) в уравнение Нернста приводит к появлению экспоненциальных членов, которые могут быть разложены в степенной ряд [9]. Приравнивание коэффициентов дает систему интегральных уравнений, решения которых отвечают обратимым волнам в случае постоянного тока, постоянно-токового фарадеевского выпрямления, переменного тока основной частоты, переменного тока второй гармоники и др. Предполагая, что переменный потенциал имеет малую амплитуду ($\leq 8/n$ мВ), получают выражение для переменного тока обратимой волны на основной частоте:

$$I(\omega t) = \frac{n^2 F^2 A c_A (\omega D_A)^{1/2} \Delta E}{4RT \operatorname{ch}^2(j/2)} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (7.3)$$

где A — площадь поверхности электрода; c_A — концентрация электрохимически активного вещества; ω — круговая частота; D_A — коэффициент диффузии электрохимически активного вещества; ΔE — амплитуда налагаемого переменного потенциала; t — время.

Величина j , входящая в уравнение (7.3), — это функция постоянного потенциала:

$$j = \frac{nF}{RT} (E_{dc} - E'_{1/2})$$

где E_{dc} — постоянный потенциал; $E'_{1/2}$ — потенциал полуволны обратимой волны.

Форма обратимой переменноточковой волны может быть описана выражением

$$E_{dc} = E_{r_{1/2}} + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right] \quad (7.4)$$

и может быть легко показано, что потенциал пика волны $E_p = E_{r_{1/2}}$. В уравнении (7.4) I_p — ток пика, соответствующий значению $\text{ch}^2(j/2) = 1$, т. е. это максимум пика фарадеевского переменного тока $[I(\omega t)]_{\max}$ при E_p , а I — это $I(\omega t)$. Форма обратимой переменноточковой волны, описываемая уравнением (7.4), действительно та же, что и производной обратимой постоянноточковой волны. Этот вывод также распространяется на более высокие гармоники, так как было показано, что для обратимых процессов (но не для других классов) n -ная гармоника имеет форму n -ной производной постоянноточковой волны [9].

Исследование уравнения (7.4) показывает, что E_{dc} при половине высоты волны, где $I = I_p/2$, дается уравнением

$$E_{dc} = E_{r_{1/2}} + \frac{2RT}{nF} \ln (\sqrt{2} - 1) \quad (7.5)$$

или

$$E_{dc} = E_{r_{1/2}} + \frac{2RT}{nF} \ln (\sqrt{2} + 1) \quad (7.6)$$

причем эти два решения отвечают двум эквивалентным частям симметричной переменноточковой волны. Вычитанием уравнения (7.5) из (7.6) получают ширину переменноточковой волны на половине ее высоты (полуширину):

$$\Delta E_{p/2} = \frac{2RT}{nF} \ln \left(\frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{2} - 1} \right) = \frac{4RT}{nF} \ln (\sqrt{2} + 1) = 1,52 \left(2,303 \frac{RT}{nF} \right) \quad (7.7)$$

При 25°C по уравнению (7.7) получают значение полуширины волны, близкое к 90/ n мВ. Следовательно, экспериментальное измерение полуширины пика является удобным способом проверки обратимости или необратимости переменноточкового электродного процесса на основной частоте.

Полуширина пика является весьма полезным параметром идентификации обратимого переменноточкового электродного процесса, но, так как этот способ основан на анализе только двух точек переменноточковой волны, он не совсем удовлетворителен. Используя уравнение (7.4), можно проанализировать всю волну. График зависимости E_{dc} от $\lg \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$ должен быть прямой линией с наклоном, равным

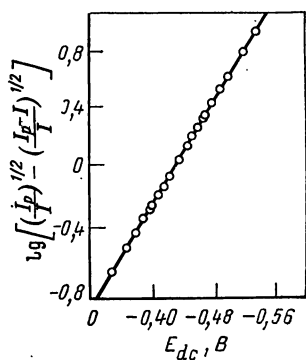


РИС. 7.7. Полулогарифмический график для переменноточкового электродного процесса $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg)$ на фоне 0,5 М $NaClO_4$ (электрод сравнения $Ag|AgCl$) [13].

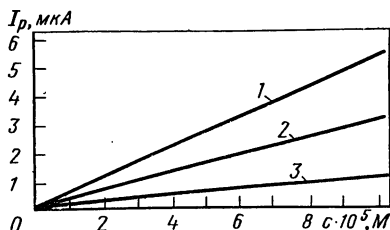


РИС. 7.8. Графики зависимости I_p от концентрации для In^{III} (1), Cd^{II} (2) и Tl^+ (3) на фоне 1 М $NaCl$. $\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц [13].

$2(2,303 RT/nF)$ для обратимого процесса, если $\Delta E \leq 8/n$ мВ. На рис. 7.7 показан такой график для процесса восстановления $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg)$ на фоне 0,5 М $NaClO_4$ при 25 °С. Получается прямая линия с наклоном (118 ± 2) мВ, что прекрасно согласуется с теоретическим значением $118,2/n$ мВ.

Обратимый переменноточковый электродный процесс на основной частоте типа $A + ne^- \rightleftharpoons B$ характеризуется и некоторыми другими особенностями. Потенциал пика и форма волны не должны зависеть от концентрации и периода капания. Отсутствие зависимости E_p и формы волны от этих переменных само по себе не является однозначным признаком обратимости, но, как будет показано, форма волн некоторых квазиобратимых процессов и процессов, сопровождающихся явлениями адсорбции и химическими реакциями, часто существенно зависит от периода капания. Поэтому исследование влияния периода капания на форму и положение волны иногда может быть весьма полезным для подтверждения характера электродного процесса.

Было установлено, что, хотя одним из признаков обратимого процесса является равенство $E_{1/2}$ и E_p , близкое или точное соответствие между постоянноточковым и переменноточковым параметрами может наблюдаться и для квазиобратимых или других классов электродных процессов. Простое совпадение этих двух параметров собственно еще не определяет процесс как обратимый (как это иногда предполагалось в литературе). Необходимо, чтобы это наблюдение сочеталось с существенно большим числом доказательств, прежде чем можно будет сделать сколько-нибудь надежное заключение об обратимости.

Уравнение (7.3), очевидно, имеет важное значение в аналитической работе. При построении градуировочной кривой

интересующим исследователя параметром является I_p :

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A c_A (\omega D_A)^{1/2} \Delta E}{4RT} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (7.8)$$

На основе уравнения (7.8) можно предсказать линейную зависимость I_p от концентрации, площади поверхности электрода и ΔE и квадратичную зависимость от n . Так как A пропорциональна $m^{2/3}l^{2/3}$, то I_p не должен зависеть от высоты ртутного столба для эксперимента, в котором используют свободное капание ртути. Это является отличием от волн в постоянноточковой полярографии, контролируемых диффузией, когда i_d пропорционален корню квадратному из высоты ртутного столба. Для обратимых окислительно-восстановительных процессов, у которых как окисленная, так и восстановленная форма деполяризатора растворимы, это предсказание подтверждается экспериментально. Для обратимых систем, образующих амальгамы, вклад сферической диффузии приводит к небольшой зависимости от высоты ртутного столба, в особенности при больших периодах капания. Смит с сотр. [16] в ряде статей обсудил это влияние сферической диффузии. Для систем, не образующих амальгам, зависимость тока от высоты ртутного столба указывает на кинетические осложнения процесса.

На рис. 7.8 показан график зависимости I_p от концентрации для In ($n=3$), Cd ($n=2$) и Tl ($n=1$) на фоне 1 М NaCl. Помимо линейности второй особенностью графика является зависимость величины I_p на единицу концентрации от n . В постоянноточковой полярографии наблюдается линейная зависимость i_d от n , и параметр n^2 в переменноточковой полярографии [см. (7.8)] подчеркивает разницу в чувствительности для трех рассматриваемых деполяризаторов. Поэтому обратимые трех-электронные процессы восстановления таких ионов, как In^{III} , Sb^{III} или Bi^{III} , на фоне хлористоводородной кислоты являются в переменноточковой полярографии самыми чувствительными. При оптимальных условиях пределы обнаружения для измерений суммарного переменного тока в случае деполяризаторов, приведенных на рис. 7.8, равны приблизительно $5 \cdot 10^{-6}$ М для Tl^I , $2 \cdot 10^{-6}$ М для Cd^{II} и $1 \cdot 10^{-6}$ М для In^{III} .

Следует заметить, что для обратимого процесса I_p не зависит от k_s . Это особенно важно, так как любое изменение k_s в результате небольшого изменения состава раствора не будет изменять I_p . Для сравнения отметим, что, как будет показано далее, в случае квазиобратимых процессов I_p зависит от k_s и аналитическое использование переменноточковых волн необратимых процессов значительно более подвержено действию помех. Эта и другие причины приводят к заключению, что переменноточковая полярография является методом, обычно лучше всего пригодным для обратимых электродных процессов, и поэтому выяснение природы переменноточкового электродного процесса является существенным.

7.3.3. Квазиобратимые переменнотокковые электродные процессы

Обратимый постояннотокковый перенос заряда. Квазиобратимость переменнотокковых электродных процессов более обычна, чем полная обратимость. Квазиобратимые электродные процессы описываются частично, но не полностью, уравнениями (7.3) и (7.4), которые применимы к обратимым переменнотокковым электродным процессам. Однако такие электродные процессы контролируются диффузией в переменнотокковом смысле не полностью. Первый тип квазиобратимого процесса, когда наблюдается обратимый постояннотокковый перенос заряда или близкий к этому, иногда трудно отличить от полностью обратимого электродного процесса. В действительности в аналитических и электроаналитических приложениях низкочастотной переменнотокковой полярографии это различие очень мало.

Теоретическое рассмотрение квазиобратимой электродной реакции [9] показывает, что E_p зависит от частоты, но при низкой частоте и $k_s \geq 10^{-2}$ см/с он приближается к $E_{r_{1/2}}$. При таком значении k_s электродный процесс является, конечно, обратимым или близким к обратимому, и к таким системам применимо равенство

$$E_{1/2} = E_{r_{1/2}} = E_p$$

так же как и в случае обратимых переменнотокковых электродных процессов. Однако квазиобратимая переменнотокковая волна, как правило, несколько шире, чем волна для обратимого электродного процесса, и даже небольшое отклонение от теоретического нернстовского наклона ($2,303 RT/nF$) постояннотокковой графика будет проявляться как расширение переменнотокковой волны.

В данной главе постояннотокковый перенос заряда считается обратимым, если постояннотокковый график зависимости E_{dc} от $\lg[(i_a - i)/i]$ представляет собой прямую линию с наклоном $2,303 RT/nF$. Если этот график криволинейный или прямолинейный, но с наклоном больше, чем $2,303 RT/nF$, то постояннотокковый перенос заряда будет относиться к квазиобратимому, и соответствующий переменнотокковый квазиобратимый электродный процесс будет рассматриваться в следующем разделе.

Важным критерием отличия квазиобратимого электродного процесса от обратимого является величина $I(\omega t)$. Выражение для $I(\omega t)$ квазиобратимого процесса является сложным [9]. Однако оно содержит параметры k_s и α , и в этом его основное отличие от обратимого случая. Кроме того, величина $I(\omega t)$ заметно меньше, чем для обратимого электродного процесса.

Полезной иллюстрацией квазиобратимого переменнотоккового электродного процесса с обратимым постояннотокковым переносом заряда может служить восстановление висмута(III) $[\text{Bi}^{\text{III}} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{Hg})]$ в хлорной кислоте в присутствии изменяющейся концентрации хлорида. В табл. 7.2 приведены некоторые данные для этого процесса, полученные Бауэром и Элвингом [17].

Таблица 7.2. Влияние хлорида на восстановление висмута(III)

[17]

(Концентрация висмута $2,53 \cdot 10^{-4}$ М; фон — 0,5 М хлорная кислота)

Концентрация хлорида, М	Константа скорости, см/с	Наклон постояннотокowego графика E_{dc} , $\lg[(i_d - i)/i]$, мВ
0,0000	0,023	40
0,0022	0,030	23
0,0062	0,079	23
0,018	0,21	23
0,060	0,20	21
0,180	0,20	20

В отсутствие хлорида электродный процесс для висмута(III) согласно обычным постояннотокowym критериям является необратимым. Однако уже при добавлении таких малых количеств хлорида, как $2,2 \cdot 10^{-3}$ М, постояннотоковой график зависимости E_{dc} от $\lg[(i_d - i)/i]$ совпадает с графиком для обратимого постояннотокowego электродного процесса, причем с увеличением концентрации хлорида возрастает константа скорости.

Данные Бонда и Вога [18] зависимости величины I_p от концентрации хлорида приведены на рис. 7.9. Величина I_p заметно увеличивается с ростом концентрации хлорид-ионов вплоть до приблизительно 0,1 М и затем перестает зависеть от концентрации хлорида. При концентрации хлорида ниже 0,1 М электродный процесс включает стадию обратимого постояннотокowego переноса заряда, но переменнотоковой электродный процесс является квазиобратимым и I_p возрастает по мере того, как увеличивается k_s . При концентрации хлорида выше 0,1 М значение k_s становится достаточно большим, чтобы электродный процесс был обратимым даже в переменнотокowym режиме, и I_p становится независимым от k_s . В концентрированных хлоридных средах для электродного процесса восстановления Bi^{III} достигается значение $k_s \geq 1$ см/с [19, 20]. Чтобы переменнотоковой электродный процесс контролировался диффузией и, следовательно, был полностью обратимым, требуются величины k_s как раз такого порядка.

Квазиобратимый постояннотоковой перенос заряда. Если значение k_s находится между $2 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ см/с, то постояннотоковой электродный процесс может быть определен как квазиобратимый (см. гл. 2).

Восстановление и окисление олова(II) во фторидных средах [21] является прекрасным примером такой системы. Постояннотоксовая полярограмма Sn^{II} на фоне 0,8 М NaF показана на рис. 7.10. Наблюдаются два квазиобратимых постояннотоксовых электродных процесса. Волна окисления (более положитель-

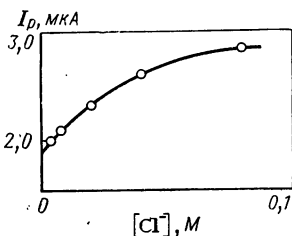


РИС. 7.9. Зависимость I_p от концентрации хлорида для электродного процесса $\text{Bi}^{\text{III}} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}^0$.

$\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц [13].

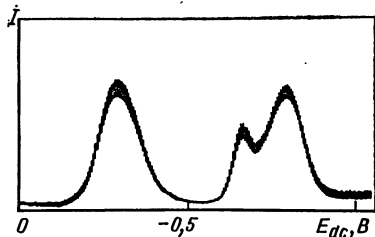
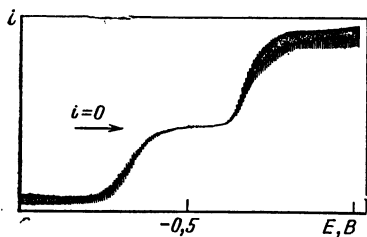


РИС. 7.10. Полярограмма квазиобратимого постояннотокowego электродного процесса для Sn^{II} на фоне 0,8 М NaF (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

РИС. 7.11. Полярограмма квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса для Sn^{II} на фоне 0,8 М NaF.

$\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

ная) отвечает электродному процессу $\text{Sn}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^-$, а волна восстановления — процессу $\text{Sn}^{\text{II}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{Hg})$. Высоты постояннотокowych волн не зависят от кинетики электродного процесса, i_d для обеих волн одинаковы, за исключением знака. Кроме того, форма постояннотокowych волн почти идентична. Рис. 7.11 с очевидностью показывает, что для этой системы две переменнотокowych волны совершенно разные: эти два квазиобратимых переменнотокowych электродных процесса имеют разные значения k_s и α , поэтому форма и высоты волн не совпадают. Двойной пик для процесса восстановления соответствует тому, что значение α сильно отличается от 0,5. Следует отметить, что большинство приборов регистрирует такие переменнотокowych полярограммы, по которым невозможно установить различие между волнами окисления и восстановления, и чтобы это различие установить, необходимо использовать постояннотокową полярографию.

Теоретически в случае квазиобратимых процессов значения E_p почти равны $E_{1/2}$ [9]. Будут ли эти значения более положительными или более отрицательными, чем $E'_{1/2}$, зависит от значений k_s и α . Хотя интуитивно может показаться странным, что E_p более положителен, чем $E'_{1/2}$, и поэтому, конечно, также более положителен, чем $E_{1/2}$, это теоретическое положение согласуется с экспериментом.

Данные для восстановления цинка(II) при различных концентрациях фторида натрия представлены в табл. 7.3; $E'_{1/2}$ вычислены из постояннотокowych полярограмм путем экстраполяции предельного наклона криволинейного графика в координатах $E_{dc} - \lg[(i_d - i)/i]$.

Для этой серии данных форма переменнотоковой волны остается, по существу, той же самой для всех концентраций фторида, хотя I_p с увеличением концентрации фторида уменьшается и k_s , по-видимому, при этом также слегка уменьшается.

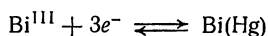
Для таких ионов, как олово(II) и цинк(II), отклонение от обратимости мало и E_p также близко к $E'_{1/2}$. Можно привести примеры, когда величины

Таблица 7.3. Переменнотокковые и постояннотокковые полярографические параметры процесса восстановления цинка во фторидных средах

$[Zn^{II}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Ионная сила раствора 1,0 поддерживалась перхлоратом натрия. $\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц; электрод сравнения $Ag|AgCl$.

$[NaF]$, М	$-E_{1/2}$, В	i_d , мкА	$-E_{1/2}^r$, В	$-E_p$, В	I_p , мкА
0,00	0,9547	1,535	0,9505	0,9443	0,975
0,16	0,9636	1,495	0,9611	0,9508	0,785
0,24	0,9651	1,481	0,9625	0,9533	0,690
0,40	0,9731	1,421	0,9705	0,9610	0,585
0,56	0,9764	1,403	0,9726	0,9655	0,520
0,80	0,9821	1,367	0,9780	0,9716	0,440

k_s значительно меньше. На фоне 1 М хлорной кислоты для электродного процесса



$k_s = 3,8 \cdot 10^{-4}$ см/с [20]. Постояннотокковая волна достаточно хорошо выражена, но она сильно растянута; $E_{1/4} - E_{3/4} = 64$ мВ. При частоте 50 Гц переменнотокковая волна слегка асимметрична и полуширина равна 96 мВ; очевидно, электродный процесс необратим. $E_p = -0,004$ В (отн. $Ag|AgCl$) по сравнению с величиной $E_{1/2} = 0,000$ В [13] в постояннотокковом методе.

На фоне 1 М HNO_3 электродный процесс восстановления висмута характеризуется величиной $k_s = 3,7 \cdot 10^{-3}$ см/с [20]. Получается очень хорошо выраженная волна, как это видно на рис. 7.12, с полушириной 64 мВ. Как и на фоне 1 М хлорной кислоты процесс восстановления необратим, хотя наблюдается строго симметричная и очень хорошо выраженная волна, которая без математического анализа может быть принята за обратимую. Более того, при

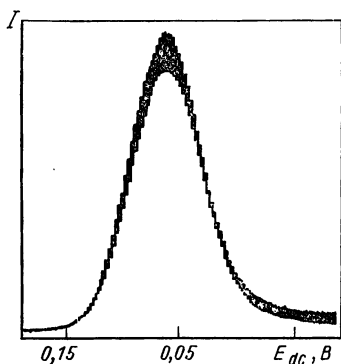


РИС. 7.12. Переменнотокковая полярограмма восстановления висмута(III) на фоне 1 М HNO_3 .

$\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц (электрод сравнения $Ag|AgCl$) [13].

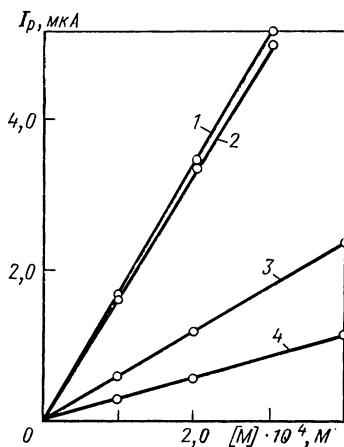
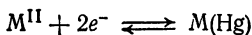


РИС. 7.13. Градуировочные графики меди и цинка в различных средах: 1 — Cu^{II} на фоне 0,5 М $NaClO_4$; 2 — Cu^{II} на фоне 0,5 М NaF ; 3 — Zn^{II} на фоне 0,5 М $NaClO_4$; 4 — Zn^{II} на фоне 0,5 М NaF , $\Delta E = 10$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц [13].

частоте 50 Гц получают $E_p=0,048$ В (отн. $\text{Ag}|\text{AgCl}$), что весьма близко к значению $E_{1/2}=0,050$ В [13]. Очевидно, соответствие между E_p и $E_{1/2}$ не может быть использовано для определения обратимости электродного процесса.

В приведенных примерах было показано, что форма полярмографических волн для квазиобратимых процессов крайне изменчива, и эта особенность типична для квазиобратимых процессов в переменноточковой полярмографии. Любое изменение k_s или α может заметно изменить I_p и форму волны. Следовательно, изменение периода капания в результате изменения состава электролита часто определяет форму и высоту наблюдаемой переменноточковой волны.

На рис. 7.13 показаны аналитические градуировочные кривые зависимости тока пика от концентрации Cu^{II} и Zn^{II} на фоне 0,5 М перхлората натрия и 0,5 М фторида натрия. В этих средах медь(II) и цинк(II) восстанавливаются согласно реакции



Но электродный процесс для меди(II) почти обратим, а процесс для цинка квазиобратим. Из рис. 7.13 следуют две важные особенности. Первая — это значительно большая чувствительность для более обратимого электродного процесса. Вторая — значение I_p для меди(II) фактически одинаково как в перхлоратной, так и во фторидной среде, тогда как для цинка значения I_p в этих средах сильно различаются. Поведение цинка — типичный пример квазиобратимого электродного процесса, и даже небольшие изменения состава электролита часто могут сильно изменить I_p , так как он зависит от k_s . С другой стороны, обратимые переменноточковые электродные процессы не зависят от k_s , и I_p обычно не изменяется заметно даже при существенном изменении природы электролита, если только электродный процесс не изменяется по существу, например вследствие комплексообразования. Единственной причиной изменения I_p в случае обратимого переменноточкового электродного процесса, согласно уравнению (7.8), может быть изменение $D_A^{1/2}$, но в большинстве случаев оно должно быть невелико.

Из приведенных примеров видно, что использование квазиобратимых переменноточковых процессов для аналитических целей может быть крайне ненадежным. Измерение I_p в анализируемом растворе и сравнение его с I_p в стандартном растворе обычно следует проводить только в том случае, если предварительно установлено, что значения k_s в анализируемом и стандартном растворах одинаковы. Следовало бы, конечно, строго придерживаться обычной аналитической процедуры, гарантирующей получение надежных данных. Для этого нужно убедиться, что форма и положение волны для исследуемого и стандартного растворов одинаковы. Любой комплексообразующий реагент, адсорбирующееся вещество или другое электрохимически активное вещество, имеющееся в исследуемом растворе, но не включенное в состав стандартного раствора, потенциально может изменить k_s и привести к неправильным результатам. Эта особенность в сочетании с более низкой чувствительностью квазиобратимых электродных процессов не позволяет рекомен-

довать их для использования в аналитических целях наряду с обратимыми переменноточковыми электродными процессами, за исключением случаев, когда процесс весьма тщательно исследован и обеспечен методиками анализа и проверки данных или же когда намереваются использовать метод стандартных добавок к каждому образцу, полагая, что он применим.

7.3.4. Необратимые переменноточковые электродные процессы

Согласно первоначальной неточной теории переменноточковой полярографии величина переменноточковой полярографической волны для необратимого электродного процесса исчезающе мала. Однако вопреки более ранним мнениям, Тиммер с сотр. [14] и Смит и Маккорд [15] установили теоретически и экспериментально, что в случае необратимого процесса получается конечная, измеримая переменноточковая полярографическая волна. Несмотря на эти результаты, идея переменноточковых измерений для необратимых электродных процессов проникала к электрохимикам медленно, и в литературе появилось очень мало примеров ее применения.

Хотя теории для необратимых переменноточковых электродных процессов различаются количественно, все они согласуются в том, что для необратимых систем величина и форма переменноточковой волны не должна зависеть от k_s . Величина k_s влияет лишь на положение волны относительно оси постоянных потенциалов [15]. Величина $I(\omega t)$ является довольно сложной функцией. Однако в отличие от тока для обратимого процесса она пропорциональна α , т. е. коэффициенту переноса. Положение необратимой волны характеризуется следующими уравнениями:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{1,349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) - \frac{RT}{2\alpha n F} \ln Q \quad (7.9)$$

где

$$Q = 1,907 (\omega t)^{1/2}, \quad D = D_A^\beta D_B^\alpha \quad \text{и} \quad \beta = 1 - \alpha$$

Так как

$$E_{1/2} = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{1,349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) \quad (7.10)$$

то

$$E_p - E_{1/2} = - \frac{RT}{2\alpha n F} \ln Q \quad (7.11)$$

Этот результат показывает, что величина E_p для необратимых систем существенно смещена в отрицательную область потенциалов от постоянноточкового потенциала полуволны. Этот критерий характеризует необратимую переменноточковую волну восстановления.

Необратимые переменнотокковые волны характеризуются также другими особенностями. Волны чрезвычайно широки, и они обеспечивают лишь очень низкую чувствительность (т. е. малый ток на единицу концентрации) по сравнению с чувствительностью для обратимых переменнотокковых электродных процессов. Для полностью необратимых электродных процессов в аналитических исследованиях предпочтительна постояннотокковая полярография или даже еще лучше — импульсная полярография, а не переменнотокковая полярография. Конечно, малый ток на единицу концентрации обеспечивает значительное преимущество, если нужно определить вещество, участвующее в обратимом процессе, в присутствии вещества, участвующего в необратимом процессе. Высокая специфичность переменнотокковых методов будет подробно обсуждена в конце этой главы.

7.3.5. Переменнотокковые электродные процессы с сопряженными химическими реакциями или адсорбцией

В разделах 7.3.3 и 7.3.4 рассматривались отклонения от обратимости электродных процессов, обусловленные замедленностью переноса заряда. Однако в некоторых типах систем могут преобладать кинетические эффекты, вызванные сопряженными химическими реакциями или адсорбцией, и часто отклонения от обратимости можно объяснить этими эффектами, а не замедленным переносом заряда. Работа [11] содержит прекрасный пример некоторых влияний сопряженных химических реакций на электродные процессы. В этой же работе подробно рассматриваются адсорбционные эффекты.

Рассмотрение теории электродных процессов с сопряженными химическими реакциями [9, 11] показывает, что влияние химических реакций на амплитуду тока и форму волны сходно с влиянием квазиобратимого переноса заряда, так что один эффект ошибочно можно принять за другой, и причина отклонения от обратимости часто может оставаться спорной, если не проводить измерений влияния частоты, а еще лучше — угла сдвига фаз (см. дальше) и других трудоемких измерений и вычислений, выполненных, например, Хубертом и Смитом в работе по изучению полярографического поведения циклооктатетраена [22].

Адсорбция и другие поверхностные явления, сопровождающие перенос заряда, могут привести к получению сильно искаженных волн. Такие волны обычно не находят аналитического использования, хотя в некоторых случаях может быть достигнута чрезвычайно высокая чувствительность. Особая разновидность нефарадеевских процессов, называемая тенсаметрическими волнами, являющимися результатом процессов адсорбции — десорбции, будет рассмотрена в отдельном разделе.

С учетом особенностей имеющейся в продаже аппаратуры химик-аналитик, вероятно, сочтет слишком трудоемким или

даже невозможным предпринять исследование механизма электродного процесса с сопряженными химическими реакциями или адсорбцией и, по-видимому, делать это действительно нет необходимости. Поскольку ток пика, а может быть, и другие параметры [11] пропорциональны k_s и α , это означает, что аналитическое использование электродного процесса с замедленным переносом электрона сопряжено с возможными ошибками, если только не используют метод «стандартных добавок» (предполагая, что он применим) или не приняты строгие меры, чтобы обеспечить точно ту же самую среду при приготовлении и хранении стандартных и анализируемых растворов. Так же как и в случае квазиобратимого процесса, вызываемого замедленным переносом заряда, на ток пика вероятно должны влиять даже небольшие изменения состава фонового электролита. Например при определении органического вещества, участвующего в электродном процессе с сопряженной химической реакцией или адсорбцией, в неводном растворителе нужно быть уверенным, что такая наиболее вероятная примесь, как вода, полностью отсутствует во всех и стандартных, и анализируемых растворах или же ее содержание во всех растворах не меняется, так как электродный процесс, вероятно, зависит от концентрации воды.

Хотя чем более обратим электродный процесс, тем это, очевидно, лучше для аналитического метода, тем не менее часто приходится использовать электродные процессы, не полностью обратимые. По опыту автора, если используют необратимый электродный процесс, то лучшей проверкой правильности получаемых результатов является идентичность потенциалов пиков и формы переменноточковых волн для анализируемых и стандартных растворов, используемых для определения. Любое отклонение от этого соответствия указывает с несомненностью на наличие помех в аналитическом методе.

7.4. ФАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ ОСНОВНОЙ ЧАСТОТЫ

В разд. 7.3 приведены некоторые сопоставления теории и эксперимента для обычной переменноточковой полярографической аппаратуры. Рассмотрим теперь фазочувствительную, с переменной частотой и амплитудой трехэлектродную переменноточковую полярографию как с позиций экспериментальных и теоретических положений, изложенных ранее, так и дополнительных положений, получаемых на аппаратуре этого типа, особенно таких, которые непосредственно относятся к аналитическим применениям.

В разд. 7.3 было установлено и настоятельно рекомендовалось ограничивать аналитическое использование переменноточковой полярографии быстрыми электродными процессами. Там же с аналитической точки зрения были рассмотрены особенности необратимых электродных процессов и было решено, что полностью необратимые электродные процессы, равно как и электродные процессы с сопряженными химическими реакциями, хотя они и представляют значительный интерес с точки зрения механизма электродных процессов, в дальнейшем учитывать не нужно. Поэтому в этом разделе в основном будут обсуждаться такие моменты, которые влияют на исследование и аналитическое применение быстрых электродных процессов.

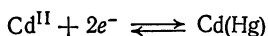
7.4.1. Ток фона, или заряжения

Для того чтобы понять преимущества использования фазочувствительной аппаратуры в переменноточковой полярографии, необходимо обсудить ток заряжения, которым в первом разделе, по существу, пренебрегали. Уравнение (7.2) выражает математически ток заряжения в переменноточковой полярографии. В последующем обсуждении рассматриваются следствия, вытекающие из этого уравнения.

7.4.2. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от частоты

Ток заряжения. На рис. 7.14 показано, как влияет частота на ток заряжения в 0,5 М NaClO₄. Видно, что в этом электролите с ростом частоты ток фона, или заряжения, сильно увеличивается. В соответствии с уравнением (7.2) при условии, что отсутствуют омические потери iR и приборные помехи, ток заряжения фактически возрастает линейно с частотой.

Обратимый переменноточковый электродный процесс. Рис. 7.15 иллюстрирует влияние частоты на фарадеевский ток электродного процесса:



на фоне 5 М HCl. Согласно уравнению (7.8) для обратимого процесса I_p пропорционален корню квадратному из частоты, и для кадмия это соотношение вполне выполняется, а именно график зависимости I_p от $f^{1/2}$ представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, что может служить дополнительным критерием переменноточковой полярографической обратимости.

Квазиобратимые переменноточковые электродные процессы с обратимым постоянноточковым переносом заряда. Вероятно, лишь очень немногие переменноточковые электродные процессы, используемые в аналитических целях, являются обратимыми, как для кадмия, и поэтому такой вид электродного процесса не может считаться типичным.

Предположив, что переменноточковый электродный процесс для меди (II), вероятно, действительно является типичным примером аналитически используемого переменноточкового электродного процес-

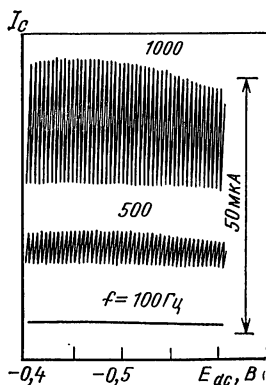


РИС. 7.14. Зависимость тока заряжения от частоты.

$\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); среда — 0,5 М NaClO₄ (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

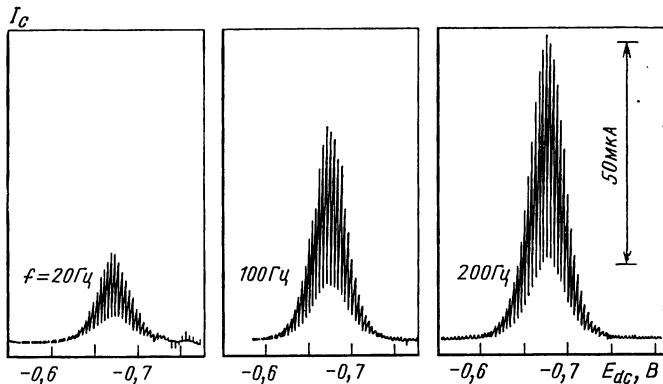


РИС. 7.15. Зависимость фарадеевского тока от частоты для обратимого переменнотокowego электродного процесса:

$\text{Cd}^{\text{II}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$ на фоне 5 М НСl. $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); фазочувствительная запись (электрод сравнения Ag|AgCl) $[\text{Cd}^{\text{II}}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М [13].

са, Бонд и Кантерфорд [23] всесторонне исследовали переменнотокowego полярографическое поведение меди на фоне 1 М NaNO_3 с применением большого числа переменнотокowych методов. Ниже в дополнение к рассмотрению высокообратимого электродного процесса кадмия приведены данные [23] для электродного процесса меди(II) на фоне 1 М NaNO_3 , чтобы пояснить различные особенности переменнотоковой полярографии с фазочувствительным трехэлектродным аппаратным оформлением.

На рис. 7.16 показан график зависимости I_p от $f^{1/2}$ для меди на фоне 1 М NaNO_3 . При низких частотах этот график приближается к прямой линии, проходящей через начало координат, и фарадеевский ток пропорционален $f^{1/2}$. При более высоких частотах I_p уже не пропорционален $f^{1/2}$. Объяснить это поведение можно просто тем, что частота влияет в переменнотокowym полярографическом эксперименте на временную шкалу. При низких частотах быстрый электродный процесс по своему поведению может приближаться к поведению обратимого переменнотокowego электродного процесса. Любое увеличение частоты в полярографическом эксперименте уменьшает временную шкалу, и в конце концов достигается такая

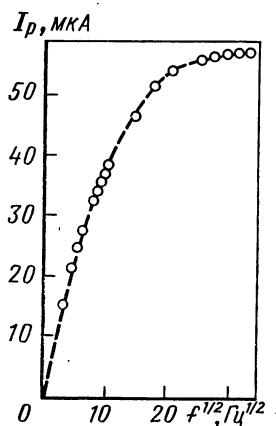


РИС. 7.16. Зависимость I_p от частоты для квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса

$\text{Cu}^{\text{II}} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ на фоне 1 М NaNO_3 .
 $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика) [13].

Таблица 7.4. Зависимость E_p и полуширины пика от частоты для квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса медь(II)|медь(0) на фоне 1 М NaNO₃ [23]

$\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $[Cu^{II}] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ М

Частота, Гц	E_p , В (отн. Ag AgCl)	Полуширина пика, мВ	Частота, Гц	E_p , В (отн. Ag AgCl)	Полуширина пика, мВ
10	0,075	48	600	0,081	67
100	0,076	53	800	0,082	68
200	0,078	56	1000	0,083	71
500	0,080	63			

частота, которая не позволяет электродному процессу приблизиться к диффузионноконтролируемым условиям. Таким образом, при высоких частотах пропорциональная зависимость I_p от $f^{1/2}$ вследствие увеличения отклонения электродного процесса от обратимости существенно нарушается.

Следует заметить, что измерение полуширины пика или более строгое исследование формы переменнотокковой волны, основанное на зависимости E_{dc} от $\lg \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$, как предлагалось в разд. 7.3.2, также указывает на отклонение от обратимости при более высоких частотах. В табл. 7.4 суммированы данные, полученные для меди при изменяющихся частотах. При частоте 1000 Гц полуширина, равная 71 мВ, значительно больше, чем значение 90/n мВ, ожидаемое для обратимого двух-электронного процесса восстановления. Можно видеть, что по мере уменьшения частоты полуширина также уменьшается до тех пор, пока при частотах между 10 и 100 Гц полуширина не достигнет значения, близкого к обратной величине. Интересно, что по данным табл. 7.4 E_p зависит от частоты лишь очень слабо, а тот факт, что значения E_p близки к значениям $E_{1/2}$, опять показывает, что сопоставление $E_{1/2}$ и E_p не представляет собой очень чувствительного или удовлетворительного критерия для переменнотокковой обратимости.

Относительная зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от частоты. Выше было установлено, что ток заряжения прямо пропорционален ω , а фарадеевский ток увеличивается со скоростью $\leq \omega^{1/2}$. Следовательно, ток заряжения, или ток фона, увеличивается с ростом частоты быстрее, чем фарадеевский ток. Таким образом, можно было бы ожидать от высокочастотной переменнотокковой полярографии повышенной чувствительности вследствие более высоких фарадеевских токов на единицу концентрации. Однако более неблагоприятное отношение токов заряжения и фарадеевского сводит это преимущество на нет. Поэтому высокочастотная переменнотокковая полярография не обладает лучшей чувствительностью. Вот почему измерения в обычной, не фазочувствительной переменнотокковой полярографии, рассмотренной в разд. 7.3, выполняют при низких частотах (приблизительно 50 Гц), а не при высоких.

Использование крайне низких частот теоретически обеспечивает самое благоприятное соотношение фарадеевского тока и тока заряжения, но для аналитических приложений переменнотокковой полярографии оно непригодно, так как сопряжено с относительно высоким уровнем шумов аппаратуры.

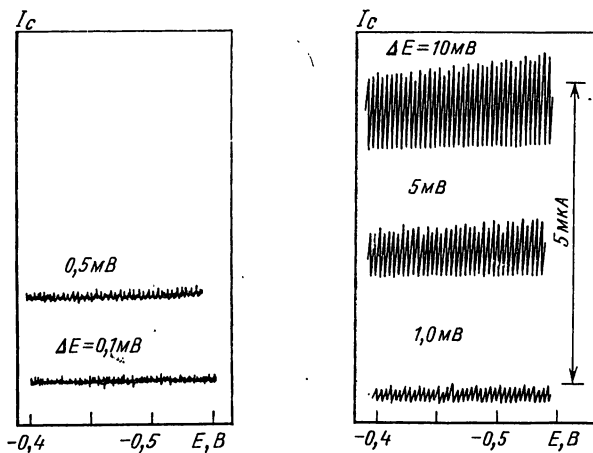


РИС. 7.17. Зависимость тока заряжения от амплитуды переменного напряжения.

$f=200$ Гц; среда — 5 М НСl (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

7.4.3. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от амплитуды переменного напряжения

Ток заряжения. На рис. 7.17 показан ток заряжения на фоне 5 М НСl в зависимости от амплитуды переменного напряжения ΔE в интервале от 0,1 до 10 мВ. Получается приблизительно прямолинейная зависимость. Видно также, что с увеличением ΔE сильно уменьшаются шумы.

Фарадеевский ток. На рис. 7.18 показано влияние ΔE на фарадеевский ток восстановления кадмия(II) на фоне 5 М НСl. В соответствии с уравнением (7.8), которое применимо

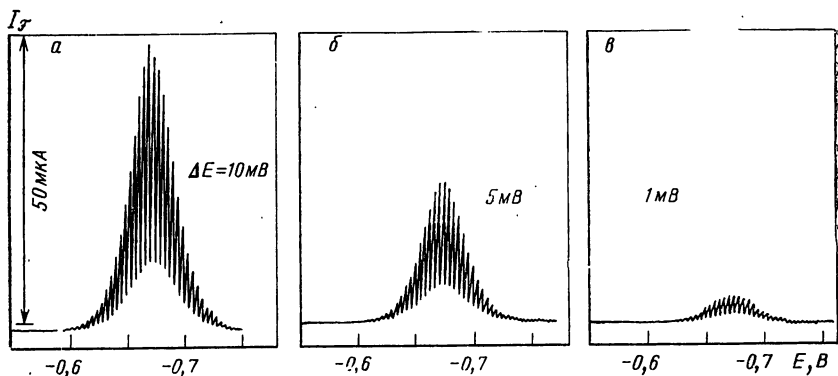
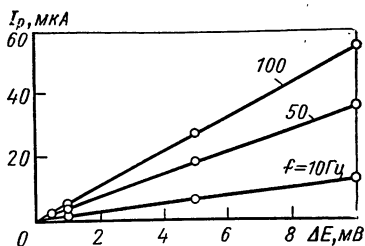


РИС. 7.18. Зависимость фарадеевского тока от амплитуды переменного напряжения для обратимого переменнотокowego электродного процесса: $\text{Cd}^{II} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$ на фоне 5 М НСl.

$[\text{Cd}^{II}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $f=100$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

РИС. 7.19. Зависимость I_p от ΔE для квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса: $\text{Cu}^{II} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ на фоне 1 М NaNO_3 при разных частотах.
 $[\text{Cu}^{II}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М [13].



к обратимым переменнотокowym электродным процессам, получается прямолинейная зависимость.

На рис. 7.19 представлены графики зависимости I_p от ΔE при различных частотах для квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса восстановления меди(II) на фоне 1 М NaNO_3 . Опять очевидна линейная зависимость.

По существу полуширина и потенциал пика не зависят от ΔE как для обратимого, так и для квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса. Из вышесказанного можно видеть, что изменение ΔE (при условии, что ΔE не слишком велико, например ≤ 20 мВ от пика до пика) прямо пропорционально увеличивает только фарадеевский ток.

Относительная зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от амплитуды переменного напряжения. Из предыдущего следует, что ток заряжения и фарадеевский ток зависят от ΔE приблизительно одинаково. Отсюда следует, что выбор значения ΔE не должен давать особых аналитических преимуществ. Однако использование меньших значений ΔE приводит к уменьшению фарадеевского тока на единицу концентрации и вследствие этого к увеличению инструментальных шумов при определении той же самой концентрации. Поэтому в аналитических приложениях переменнотоковой полярографии предпочтительны более высокие значения ΔE для всех типов быстрых электродных процессов. Теперь должно быть понятно, почему в обычной переменнотоковой полярографической аппаратуре используют значения ΔE в интервале от 10 до 50 мВ (от пика до пика).

7.4.4. Зависимость тока заряжения и фарадеевского тока от угла сдвига фаз

В разделах 7.4.1—7.4.3 было рассмотрено влияние ΔE и ω (или f) на ток заряжения и на фарадеевский ток и было пояснено, почему низкочастотная переменнотоквая полярография при значениях $\Delta E \approx 10$ мВ является предпочтительной. Этот разбор, хотя он и важен как вспомогательный материал и по другим причинам и применим ко всей переменнотоквой полярографической аппаратуре, все же определенно не подводит к реальному использованию и задачам фазочувствительной, трехэлектродной переменнотоквой полярографии. Достоинства полярографической аппаратуры этого типа станут очевидными в результате рассмотрения различия зависимостей угла сдвига фаз фарадеевского тока и тока заряжения относительно приложенного переменного напряжения.

Теоретические аспекты фазочувствительного определения.

В любой переменноточковой цепи существует особая фазовая зависимость составляющих переменного тока от входного напряжения, и значения токов при различных углах к этому напряжению определяются с применением векторной алгебры. Следовательно, поскольку ток заряжения и фарадеевский ток имеют разные углы сдвига фаз, можно отделить ток заряжения и при определенном значении угла сдвига фаз измерять только чисто фарадеевские токи с помощью специально разработанного устройства, позволяющего проводить измерение переменного тока при выбранных углах сдвига фаз относительно входного переменного напряжения.

Углы сдвига фаз тока заряжения и фарадеевского тока.

В переменноточковой полярографии емкостная составляющая тока, или ток заряжения, опережает входное переменное напряжение по фазе на 90° . В отличие от тока заряжения угол сдвига фаз для фарадеевского тока зависит от природы электродного процесса [9]. В частности, для обратимого электродного процесса фарадеевский ток опережает приложенное переменное напряжение по фазе на 45° . Для квазиобратимого переменноточкового электродного процесса угол сдвига фаз близок к 45° в случае низкочастотной переменноточковой полярографии, когда система наиболее приближается к диффузионным обратимым переменноточковым условиям. При высоких частотах наблюдаются значительные отклонения от этих условий и угол сдвига фаз становится меньше 45° . Эти соотношения для угла сдвига

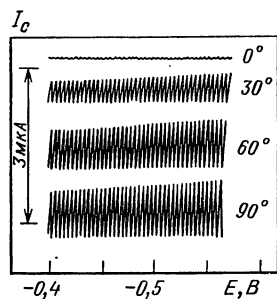
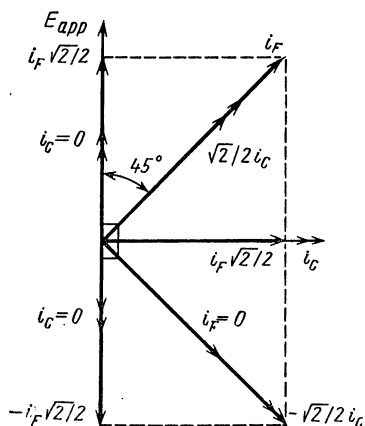


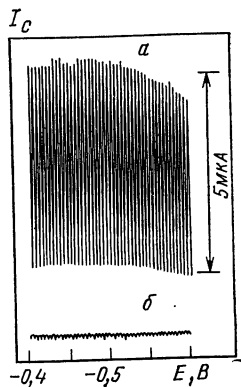
РИС. 7.21. Полярограммы тока заряжения как функции угла сдвига фаз относительно приложенного переменного напряжения.

Среда — 5 М НСl; $f=200$ Гц (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [13].

РИС. 7.20. Фазовые соотношения тока заряжения и фарадеевского тока относительно приложенного переменноточкового напряжения (i_F — фарадеевский ток; i_c — ток заряжения) [13].

РИС. 7.22. Полярограммы тока заряжения, полученные без фазочувствительного устройства (а) и с фазочувствительным устройством (б).

Среда — 0,5 М NaClO₄; $\Delta E=10$ мВ; $f=100$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].



фаз в случае фарадеевского тока справедливы опять-таки в отсутствие влияний омического падения напряжения iR . На рис. 7.20 графически показаны фазовые соотношения для тока заряжения и фарадеевского тока. Из этого обсуждения следует, что измерение угла сдвига фаз обеспечивает дополнительный критерий для оценки обратимости электродного переменноточкового процесса. Однако измерение угла сдвига фаз при использовании большей части имеющейся в продаже аппаратуры для химико-аналитика обычно слишком трудоемко и утомительно, поэтому рекомендуется применять другие описанные выше критерии как более простые в экспериментальном отношении.

Отделение тока заряжения. Из вышесказанного следует, что если переменноточковые измерения выполнить при 0° или 180° относительно приложенного переменного напряжения, то емкостная составляющая тока будет равна нулю и измеряемый сигнал для обратимого процесса будет представлять собой только $\pm\sqrt{2}/2$ фарадеевского тока. Ток заряжения отделяют посредством фазочувствительного детектора, способного измерять только такую составляющую переменного тока, которая находится в определенной фазе. Поэтому использование фазочувствительной переменноточковой полярографии с теоретической точки зрения существенно более предпочтительно, чем обычной переменноточковой полярографии.

Экспериментальные аспекты фазочувствительного определения. Вышеприведенное обсуждение относится к полностью идеализированной, или теоретической, ситуации для фазочувствительной переменноточковой полярографии и предполагает полное отсутствие омических эффектов. В следующих разделах будет рассмотрена более реальная ситуация, встречающаяся при выполнении эксперимента.

Ток заряжения. На рис. 7.21 представлен ряд измерений тока заряжения в 5 М HCl при конкретных углах сдвига фаз относительно приложенного переменного напряжения, выполненных на частоте 200 Гц. Видно, что ток заряжения зависит от угла сдвига фаз. На рис. 7.22 сравниваются токи заряжения, полученные с фазочувствительным устройством и без него. Очевидно значительное уменьшение тока заряжения. Однако следует также признать, что теоретическое, или идеальное, положение, при котором ток заряжения при угле сдвига фаз $\Phi=0^\circ$ равен нулю, не соблюдается. Как будет показано, это отклоне-

ние от теории в основном является результатом влияния сопротивления.

Фарадеевский ток. На рис. 7.23 показаны кривые для электродного процесса восстановления кадмия(II) на фоне 5 М НСl при различных значениях Φ от 0° до 360° . Наблюдается приблизительно ожидаемая зависимость I от Φ . Однако из рис. 7.23 следует, что когда Φ равен 135° или 315° , фарадеевский ток не равен нулю, как следовало бы ожидать из векторной алгебры для обратимого электродного процесса, согласно которой фарадеевский ток опережает приложенное переменное напряжение на 45° . Эта кажущаяся аномалия также в основном является результатом неидеального поведения, обусловленного влиянием сопротивления.

Влияние сопротивления (iR -падения напряжения) на соотношения фаз. Теоретическое положение, что ток заряжения и фарадеевский ток должны опережать по фазе приложенное переменное напряжение соответственно на 90° и 45° , сформулировано в предположении об отсутствии влияния сопротивления (iR -падение напряжения). В действительности же сопротивление сильно изменяет соотношения фаз как для тока заряжения, так и для фарадеевского тока. В разд. 7.3 было показано, что сопротивление нарушает и другие корреляции между теорией и экспериментом, так что в переменноточковой полярографии сопротивление является весьма важным фактором. Можно считать поэтому, что если фазочувствительную переменноточковую полярографию нужно использовать с максимальной эффективностью, и не эмпирически, а строго научным или логическим способом, то влияние iR -падения напряжения следует свести к минимуму или даже полностью устранить. Необходима поэтому трехэлектродная система. Даже в этом случае нескомпенсированное сопротивление (см. гл. 2) вызывает отклонение от идеального поведения, и для точных измерений угла сдвига фаз необходима схема положительной обратной связи.

На рис. 7.24 сравниваются токи заряжения, измеренные при 0° относительно приложенного переменного напряжения при частоте 1000 Гц как с устройством с положительной обратной связью, так и без него. Можно отметить, что по мере устранения омического падения напряжения ток заряжения сильно уменьшается вплоть до теоретически ожидаемого уровня. Рис. 7.25 показывает, что с этим устройством с обратной связью действительно получается нулевое значение фарадеевского тока при угле сдвига фаз 135° даже с концентрированными растворами деполяризатора. Следовательно, такой режим приводит к более близкому достижению идеальных условий работы, при которых возможно измерение действительно чистых

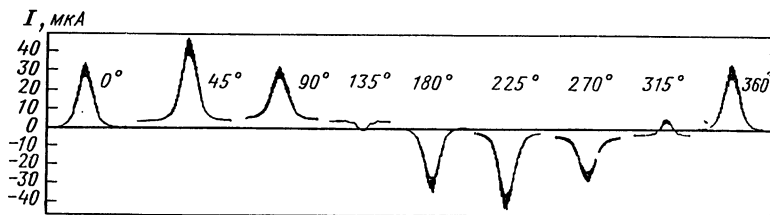
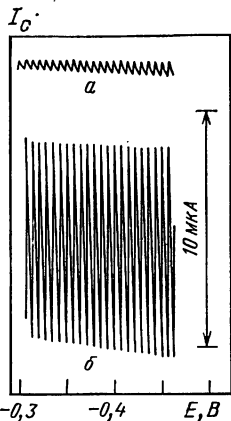


РИС. 7.23. Полярограммы фарадеевского тока при различных углах сдвига фаз относительно приложенного переменного напряжения для электродного процесса: $\text{Cd}^{II} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$ на фоне 5 М НСl.

$[\text{Cd}^{II}] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 100$ Гц [13].

РИС. 7.24. Полярограммы тока заряжения, измеренные с помощью устройства с положительной обратной связью для устранения большей части нескомпенсированного сопротивления (а) и без него (б).

Среда — 0,5 М NaClO₄; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 1000$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].



фарадеевских токов при 0° относительно приложенного переменного напряжения. Сомнительно, однако, чтобы химик-аналитик, выполняющий обычную работу, не пользовался стандартным фазочувствительным трехэлектродным полярографом, если только не используется растворитель с крайне высоким сопротивлением или необходима высокочастотная переменноточковая полярография. Поэтому на данной стадии обсуждения можно вернуться к рассмотрению стандартной формы аппаратуры.

Оптимальные условия использования фазочувствительной трехэлектродной переменноточковой полярографии. Так как было установлено, что в фазочувствительной переменноточковой полярографии при использовании трехэлектродной аппаратуры возможно значительное, хотя и не полное отделение фонового тока, или тока заряжения, то из предыдущего обсуждения становится очевидным, что такая аппаратура должна обеспечивать значительное улучшение характеристик по сравнению с типом аппаратуры, рассмотренным в разд. 7.3.1.

Особенно подчеркнем, что, поскольку ток заряжения устраняется не полностью, ранее сформулированные аргументы в защиту оптимальной частоты и приложенного переменного напряжения все еще применимы. Следовательно, использование низкочастотной переменноточковой полярографии с фазочувствительной аппаратурой все же предпочтительно, так как ток заряжения с ростом частоты увеличивается быстрее, чем фарадеевский ток. Остается справедливым, конечно, и то, что переменноточковые электродные процессы при низкой частоте больше приближаются к диффузионным. Кроме того, с фазочувствительной аппаратурой все еще рекомендуется использовать более высокие значения ΔE , например, 10 мВ, которые приводят к увеличению фарадеевских токов на единицу концентрации и к

РИС. 7.25. Полярограммы фарадеевского тока для электродного процесса: $\text{Cd}^{11} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$, измеренные при угле сдвига фаз 135° без устройства (а) и с устройством с положительной обратной связью (б) для устранения большей части нескомпенсированного сопротивления. Среда — 5 М HCl [Cd^{11}] = $1 \cdot 10^{-3}$ М; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 100$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

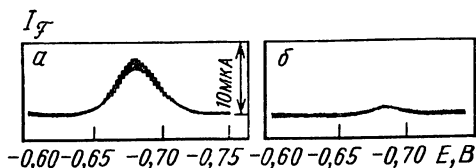


Таблица 7.5. Аналитическое использование квазиобратимого переменнотокowego электродного процесса медь(II)|медь(0) на фоне 1 М NaNO₃ с фазочувствительной трехэлектродной аппаратурой [23]*

[Cu ^{II}], М	ΔE , мВ (от пика до пика)	Частота, Гц			[Cu ^{II}], М	ΔE , мВ (от пика до пика)	Частота, Гц		
		10	100	1000			10	100	1000
$6 \cdot 10^{-4}$	10	КО	КО	КО	$4 \cdot 10^{-5}$	10	КО	КО	КО
	1,0	О	КО	КО		1,0	НО	КО	КО
	0,1	НО	КО	КО		0,1	НО	НО	О
$4 \cdot 10^{-4}$	10	КО	КО	КО	$1 \cdot 10^{-5}$	10	О	КО	КО
	1,0	О	КО	КО		1,0	НО	КО	КО
	0,1	НО	КО	КО		0,1	НО	НО	НО
$1 \cdot 10^{-4}$	10	КО	КО	КО	$6 \cdot 10^{-6}$	10	О	КО	КО
	1,0	О	КО	КО		1,0	НО	О	О
	0,1	НО	О	КО		0,1	НО	НО	НО
$6 \cdot 10^{-5}$	10	КО	КО	КО	$4 \cdot 10^{-6}$	10	НО	КО	О
	1,0	НО	КО	КО		1,0	НО	О	О
	0,1	НО	О	О		0,1	НО	НО	НО
					$1 \cdot 10^{-6}$	10	НО	О	НО
						1,0	НО	НО	НО
						0,1	НО	НО	НО

* КО — количественно определимо с воспроизводимостью лучше 2%; О — определимо, но с воспроизводимостью меньше 2%; НО — неопределимо.

уменьшению вероятности возникновения проблемы шумов, возрастающих при малых значениях ΔE , например, 0,1—1, мВ.

В табл. 7.5 приведены результаты исследования определения меди на фоне 1 М NaNO₃ методом фазочувствительной переменнотокowej полярографии при различных значениях f и ΔE .

Из табл. 7.5 видно, что оптимальные условия определения реализуются приблизительно при $f=100$ Гц и $\Delta E=10$ мВ.

На рис. 7.26 сопоставляются полярограммы меди на уровне концентрации $6 \cdot 10^{-6}$ М на фоне 1 М NaNO₃. Можно видеть, что при этой концентрации ток заряжения действительно маскирует фарадеевский ток, если только не используется фазочувствительная переменнотокowej полярография. Из рис. 7.26 можно также заметить, что при использовании фазочувствительного отсчета существенно улучшается не только абсолютный

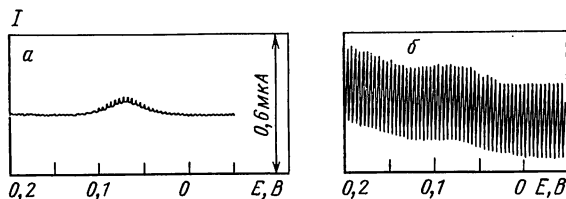


РИС. 7.26. Фазочувствительная (а) и нефазочувствительная (б) переменнотокowe полярограммы для $6 \cdot 10^{-6}$ М раствора меди на фоне 1 М NaNO₃.

$\Delta E=10$ мВ (от пика до пика); $f=100$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

предел обнаружения, но скорее увеличиваются точность и правильность измерений, которые могут быть сделаны при низких концентрациях. По опыту автора, абсолютный предел обнаружения, получаемый на обычной аппаратуре и описанный в разд. 7.3.1, улучшается примерно в 15—20 раз.

7.5. Усовершенствования переменноточковой полярографии основной частоты

Большинство усовершенствований в переменноточковой полярографии, рассмотренных ниже, основывается на использовании приемов, описанных в предыдущих разделах, посвященных постоянноточковой полярографии. Однако степень успеха, достигнутого при реализации таких приемов, как станет очевидно из последующего обсуждения, в переменноточковом и в постоянноточковом вариантах часто совершенно различна.

7.5.1. Короткие принудительно регулируемые периоды капания

Использование коротких периодов капания в методе скоростной полярографии (см. гл. 4) позволяет применить в постоянноточковой полярографии высокие скорости развертки напряжения. В переменноточковой полярографии короткие принудительно регулируемые периоды капания в сочетании с большими скоростями развертки напряжения также широко используются, в частности, в работах автора [11, 24—29]. Как было показано в гл. 4, помимо экономии времени в постоянноточковой полярографии при использовании коротких периодов капания появляются и другие преимущества (например, уменьшение проблем, возникающих вследствие образования пленки), и они автоматически переносятся на переменноточковый метод, так как он включает постоянноточковый полярографический сигнал. Это общее заключение при рассмотрении переменноточковой полярографии часто не учитывают, вероятно, потому, что составляющие постоянного тока отфильтровываются и не появляются в конечной форме сигнала.

При скоростных переменноточковых полярографических условиях измерение может быть фазочувствительным [27] или нефазочувствительным [24], и теория предсказывает закономерности в основном правильно [24, 25]. Следует принять, что площадь поверхности в уравнениях переменноточковой полярографии можно изменять либо путем изменения периода капания при (почти) фиксированной скорости истечения ртути, или наоборот. Поэтому представление, что высота пика обратимой переменноточковой волны не должна зависеть от высоты ртутного столба, является неправильным.

Из-за различия зависимости фарадеевского тока и тока заряжения от времени некоторые представления постоянноточкового метода не могут быть перенесены без изменения в скоростную переменноточковую полярографию. Как теоретически, так и экспериментально для скоростной постоянноточковой полярогра-

фии было показано, что отношение фарадеевского тока к току заряжения становится тем менее благоприятным, чем короче период капания. В случае переменноточкового метода как фарадеевский ток, так и ток заряжения при данной скорости вытекания ртути пропорциональны $t^{2/3}$ [см. уравнения (7.2) и (7.3)], и поэтому отношение фарадеевского тока к току заряжения почти не зависит от периода капания [29]. Следовательно, использование коротких, принудительно регулируемых периодов капания в переменноточковой полярографии не приводит к потере чувствительности, и использование более быстрых скоростей развертки напряжения (экономия времени) не сопровождается ухудшением этого показателя.

Наконец, с использованием коротких периодов капания связаны некоторые важные аппаратные достоинства метода [29], особенно в отношении омического падения напряжения iR .

Общие некомпенсированные омические потери в любом электрохимическом эксперименте, конечно, определяются законом Ома. Поэтому изменение произведения тока на составляющие сопротивления по мере уменьшения периода капания в скоростной переменноточковой полярографии будет определять величину омических потерь.

Величина переменного тока $I(\omega t)$, как описано ранее, зависит от нескольких параметров, включая природу электродного процесса, приложенный переменный потенциал ΔE , частоту ω , концентрацию c и площадь поверхности электрода A .

В общем виде

$$I(\omega t) \sim A c \Delta E f(\omega) f(\Phi) \quad (7.12)$$

где $f(\omega)$ — функция частоты; $f(\Phi)$ — функция угла сдвига фаз.

Если предположить, что капля ртути представляет собой сферу, что для капилляров с внутренним радиусом от 0,017 до 0,2 мм является хорошим приближением [30], то можно вычислить площадь поверхности капли в любой момент во время ее роста. Выражение, которым нужно пользоваться, уже приводилось в гл. 3:

$$A = 0,85 m^{2/3} t^{2/3} \quad (7.13)$$

где m — скорость истечения ртути; t — период капания.

Из уравнений (7.12) и (7.13) следует, что отношение фарадеевского тока для естественного периода капания $I(\omega t)_{nat}$ к току для быстрого периода капания $I(\omega t)_{rap}$ при определенных условиях и одной и той же скорости истечения ртути имеет вид

$$\frac{I(\omega t)_{nat}}{I(\omega t)_{rap}} = \frac{t_{nat}^{2/3}}{t_{rap}^{2/3}} \quad (7.14)$$

Чтобы завершить обсуждение влияния омического падения напряжения iR , необходимо рассмотреть некомпенсированное сопротивление электрохимической ячейки. Зависимость этой

составляющей от периода капания определяется экспериментально [31—33]. Если используется простая двухэлектродная система, то нескомпенсированным будет полное сопротивление, включающее сопротивление электрода сравнения, раствора, КРЭ и др., изменяющееся с изменением периода капания и зависящее от точности эксперимента. Однако с трехэлектродной потенциостатистической системой и с устройством с положительной обратной связью или без него нескомпенсированными остаются в основном сопротивление раствора между КРЭ и электродом сравнения и сопротивление самого КРЭ. Тогда полагают, что нескомпенсированное сопротивление зависит от периода капания. В предельном случае, в предположении, что соответствующие уравнения справедливы и для очень коротких периодов капания, можно показать [34], что нескомпенсированное сопротивление R изменяется обратно пропорционально r — радиусу КРЭ; так как

$$R \sim 1/r \quad (7.15)$$

и

$$r \sim t^{1/3} \quad (7.16)$$

то в этом предельном случае

$$R \sim t^{-1/3} \quad (7.17)$$

Так как переменный ток пропорционален $t^{2/3}$, то омическое сопротивление iR должно зависеть от периода капания в степени между предельными значениями $1/3$ и $2/3$. Отсюда следует, что, даже если нескомпенсированное сопротивление с уменьшением периода капания увеличивается, омическое падение напряжения iR уменьшается. Следовательно, когда нескомпенсированное сопротивление велико, влияние этого параметра в скоростном переменноточном методе должно быть меньше, чем в обычном переменноточном.

Абсолютная величина $I(\omega t)$ также важна при обсуждении омических потерь. При высоких частотах $I(\omega t)$, очевидно, увеличивается и омические потери должны быть более значительными. Действительно, хорошо известно [9], что верхний предел частоты, которую можно использовать, определяется величиной омического падения напряжения. Таким образом, в переменноточной полярографии короткие периоды капания ртутти должны распространяться на доступный интервал частот. Важным следствием влияния омического падения напряжения, как показано ранее, является то, что оно исключает возможность использования простых теоретических соотношений для угла сдвига фаз между фарадеевским и емкостным компонентами тока как по отношению друг к другу, так и по отношению к приложенному переменному потенциалу. В идеале ток заряжения должен опережать на 90° по фазе входной переменный потенциал, и измерение тока, совпадающего по фазе с переменным потенциалом, должно обеспечивать получение фарадеевских то-

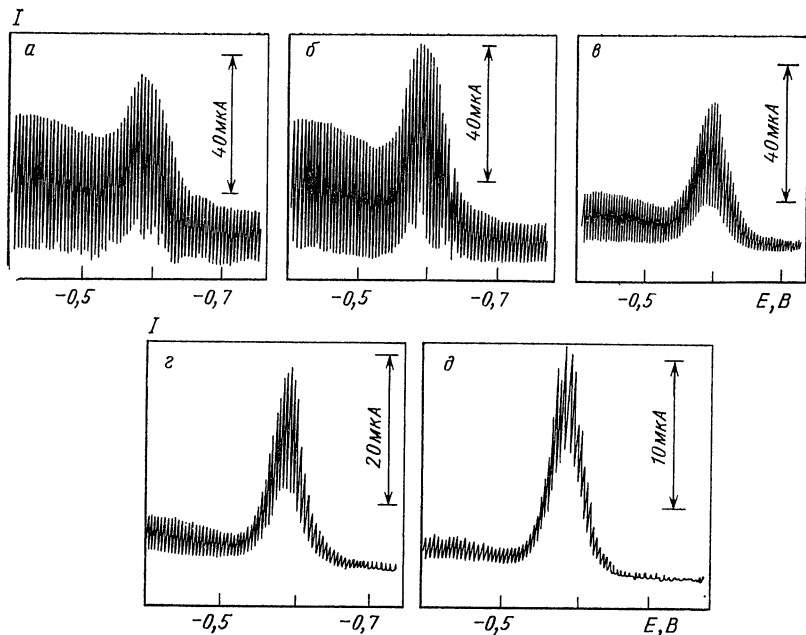


РИС. 7.27. Переменноточковые полярограммы Cd^{II} на фоне 1 М HCl . $[\text{Cd}^{\text{II}}]=3 \cdot 10^{-4}$ М; $\Delta E=10$ мВ (от пика до пика); $f=1$ кГц (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [29].

ков, не искаженных током заряжения. Однако омические потери вызывают отклонение от этого соотношения.

На рис. 7.27 представлены активные переменноточковые полярограммы Cd^{II} на фоне 1 М хлористоводородной кислоты при 1000 Гц, снятые в одинаковых условиях при естественном периоде капания и при принудительно регулируемых периодах капания [29]:

	а	б	в	г	д
Период капания, с	Естественный	5	2	1	0,5
Скорость развертки	1	1	2	5	10
напряжения, мВ·с ⁻¹					

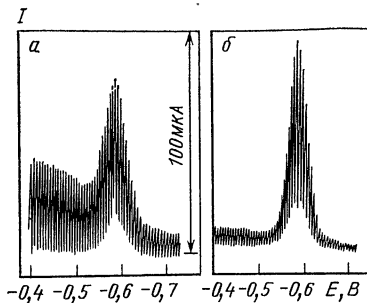
Использована трехэлектродная потенциостатическая система без устройства с положительной обратной связью.

Полярограмма с естественным периодом капания ртути содержит существенный вклад тока заряжения в активную составляющую. Полярограммы с принудительно регулируемым периодом капания четко показывают уменьшение отношения тока заряжения к фарадеевскому току, т. е. уменьшение влияния сопротивления по мере уменьшения периода капания.

Рис. 7.28 показывает, что устройство с положительной обратной связью может быть использовано для устранения основ-

РИС. 7.28. Переменнотокковые полярораммы $3 \cdot 10^{-4}$ М Cd^{II} , полученные с помощью трехэлектродной потенциостатической системы без устройства с положительной обратной связью (а) и с использованием такого устройства (б) для устранения влияния сопротивления в переменнотокковой полярорафии с естественным периодом капания.

Фон 1 М НСl, $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); скорость развертки напряжения 2 мВ·с⁻¹; $f = 1$ кГц (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [29].



ной части тока заряжения и для получения такой же идеальности, как в эксперименте с коротким периодом капания. Эти данные подтверждают, что ток заряжения в опытах, представленных на рис. 7.27, возникает вследствие влияния нескомпенсированного сопротивления, которое проявляется даже при работе с трехэлектродным переменнотокковым полярорафом.

Из этих наблюдений очевидно, что рабочие характеристики любого фазочувствительного трехэлектродного переменнотоккового полярорафа могут быть существенно улучшены путем использования коротких принудительно регулируемых периодов капания, особенно при высоких частотах [29, 35].

В двухэлектродной переменнотокковой полярорафии градуировочные кривые обычно получаются сильно искривленными вследствие влияния омического падения напряжения. На рис. 7.29 сравниваются аналитические градуировочные кривые с естественным и принудительно регулируемым периодами капания; различия кривых является следствием различия в омических потерях. Те же соображения применимы и к трехэлектродным системам, особенно в неводных растворителях, и линейные градуировочные графики должны получаться в переменнотокковых экспериментах с коротким периодом капания в более широких интервалах концентрации.

Другой возможной проблемой в высокочастотной переменнотокковой полярорафии являются затруднения, связанные с нестабильностью потенциостата. Теория [36] предсказывает, что более короткий период капания и связанная с ним меньшая величина заряда двойного слоя действительно должны приво-

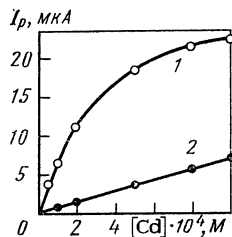


РИС. 7.29. Градуировочные кривые, полученные в переменнотокковой полярорафии с двухэлектродной системой с естественным периодом капания (1) и с коротким периодом капания 0,16 с (2) для Cd^{II} на фоне 0,5 М NaClO_4 .

$\Delta E = 50$ мВ (среднеквадратичная); $f = 50$ Гц [29].

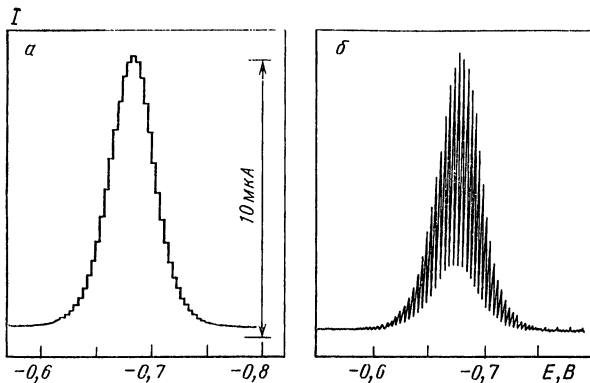


РИС. 7.30. Переменноточковые полярограммы:

а — со сравнением токов и с принудительно регулируемым периодом капания 5 с; *б* — с принудительно регулируемым периодом капания 5 с. $[Cd^{II}] = 10^{-3}$ М в 5 М НСl; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 100$ Гц. Измеряются активные составляющие тока (электрод сравнения Ag|AgCl) [13].

дить к увеличению стабильности. Это также наблюдалось экспериментально.

Изучение кривых ток — время показывает также, что во многих рабочих условиях уровень шума минимален в начале жизни капли и максимален в конце. Таким образом, скоростные полярографические измерения часто выполняют в тот момент жизни капли, в котором помеха минимальна.

7.5.2. Переменноточковая полярография с использованием приема сравнения токов

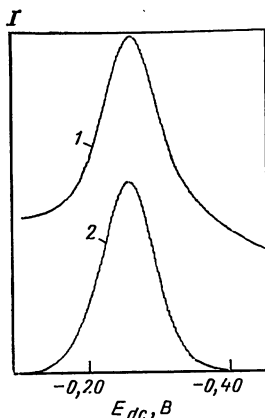
В постоянноточковой полярографии использование приема сравнения токов, в котором ток регистрируется только в конце жизни капли, обеспечивает как уменьшение тока заряжения, так и улучшение формы записи (см. гл. 4). В переменноточковой полярографии зависимость фарадеевского тока и тока заряжения от времени одинакова и первое преимущество при использовании этого приема измерения тока не может быть реализовано. Однако, как показано на рис. 7.30, он улучшает или упрощает форму записи. Этот вариант измерения теперь доступен в нескольких выпускаемых промышленностью переменноточковых полярографах и постепенно он становится стандартным.

7.5.3. Переменноточковая полярография в разностном варианте

Как и во всех других полярографических измерениях, в переменноточковой полярографии можно использовать устройство с двумя ячейками или аппаратуру в сочетании с ЭВМ и вычитать ток фона из измеряемого сигнала (см. гл. 4—6). Первый прием уже использовался в переменноточковой полярографии [36, 37]. Из рис. 7.31 видно, насколько эффективно может быть выполнено вычитание тока заряжения в измерениях общего переменного тока. Как отмечалось при рассмотрении других полярографических методов, в обычной аналитической работе разностный вариант без ЭВМ использовать трудно, и в общем случае фазочувствительное определение является более предпочтительным приемом уменьшения тока заряжения. Однако, как указывают Баркер и Файрклот [37], хотя разностный вариант не может дать боль-

РИС. 7.31. Переменноточковые полярограммы на основной частоте системы железо(III) — железо(II) без вычитания (1) и с вычитанием (2) тока заряжения.

$[Fe^{III}] = 0,80 \cdot 10^{-3} M$ в $0,50 M K_2C_2O_4$; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 160$ Гц; синусоидальная волна. Измеряется ток в конце жизни капли с компенсацией омического падения напряжения iR (электрод сравнения нас. КЭ) [36].



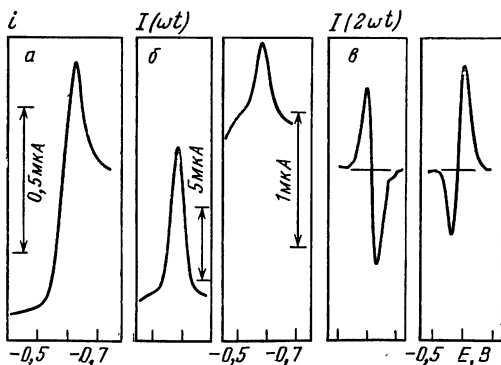
шого увеличения чувствительности, при использовании фазочувствительного определения он все же приводит к общему улучшению характеристики вследствие устранения сигналов, создаваемых примесями в фоновом электролите и небольшим некомпенсированным током заряжения.

7.5.4. Переменноточковая вольтамперометрия с капающим ртутным электродом и быстрой разверткой потенциала

В гл. 5 был описан метод постоянноточковой вольтамперометрии с быстрой линейной разверткой потенциала на неподвижных электродах. Измерения в переменноточковой вольтамперометрии на неподвижных электродах также можно выполнять со значительно более высокими скоростями развертки потенциала, чем обычно используемые в переменноточковой полярографии, и этот прием должен быть важным изменением этого метода. Оказывается, что теория для обратимого процесса на неподвижном электроде такая же, как и для полярографических условий, если предположить, что $\Delta E \omega \gg v$ (где v — скорость

РИС. 7.32. Постоянноточковая (а) и переменноточковые (б, в) вольтамперограммы с линейной разверткой напряжения на КРЭ для $7,5 \cdot 10^{-5} M Cd^{II}$ в $1 M HCl$:

а — задержка перед разверткой напряжения — 3 с; $v = 100$ мВ·с⁻¹; б — активная и реактивная составляющие тока на основной частоте; задержка перед разверткой напряжения 3 с; $v = 50$ мВ·с⁻¹; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 500$ Гц; в — активная и реактивная составляющие тока на второй гармонике; задержка перед разверткой напряжения 3 с; $v = 50$ мВ·с⁻¹; $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика); $f = 500$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [44].



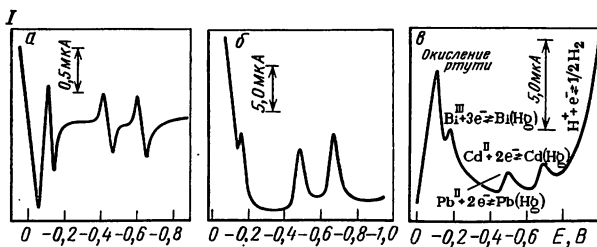


РИС. 7.33. Переменноточковые (а, б) и постоянноточковая (в) вольтамперограммы для многокомпонентной системы, содержащей $1 \cdot 10^{-4}$ М Bi^{III} , Pb^{II} и Cd^{II} в 5 М HCl :

а — активная составляющая тока на второй гармонике; задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=200$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta E=10$ мВ (от пика до пика); $f=400$ Гц; б — активная составляющая тока на основной частоте; задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=200$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta E=10$ мВ (от пика до пика); $f=400$ Гц; в — задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=200$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [44].

развертки постоянного потенциала). Таким образом, уравнение (7.1) справедливо и не зависит от постоянноточковых (скорость развертки потенциала) составляющих. Однако если скорость-определяющими являются химические или другие стадии, то нельзя ожидать такой эквивалентности теорий для неподвижного и капающего электродов, так как постоянноточковые составляющие будут оказывать значительное и, по существу, разное влияние на процессы с разными скоростью-определяющими стадиями.

Все возможности, обсужденные в гл. 5 для постоянноточковой вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, можно распространить и на переменноточковый вариант, но вместо использования неподвижных электродов [38, 39] развертку потенциала можно синхронизировать с КРЭ [40—44], и получится прекрасный электроаналитический метод. На рис. 7.32—7.34 схематически представлены результаты использования этого метода в сопоставлении при тех же самых условиях с постоянноточковой вольтамперометрией с линейной разверткой потенциала. На рисунках приведены также кривые на второй гармонике

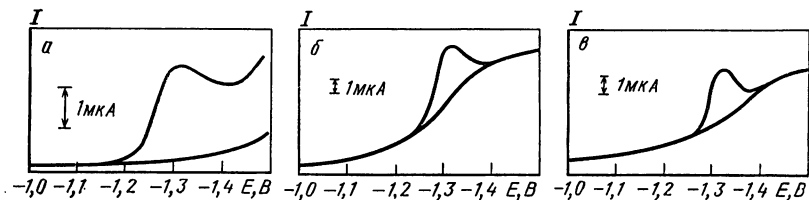


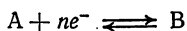
РИС. 7.34. Вольтамперограммы (а и в) и полярограмма (б) для $2 \cdot 10^{-4}$ М окиси мезитила:

а — постоянноточковая вольтамперограмма на КРЭ с быстрой разверткой; $v=500$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; б — нефазочувствительная переменноточковая полярограмма; $\Delta E=50$ мВ ; $f=20$ Гц; в — фазочувствительная переменноточковая вольтамперограмма с быстрой разверткой напряжения; $v=500$ $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta E=50$ мВ ; $f=20$ Гц (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [43].

для последующего обсуждения в разделе, посвященном данному вопросу в конце главы.

Краткая и приближенная трактовка теории этого метода представлена ниже.

Фарадеевский ток. Для обратимого восстановления



с растворимыми А и В уравнение для переменного тока основной частоты со стационарным электродом может быть получено следующим образом.

Как и для переменноточковой полярографии

$$E = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t$$

Однако в отличие от полярографических условий постоянный потенциал является функцией времени и

$$E_{dc} = E_i - vt$$

где v — скорость развертки постоянного потенциала; t — время (см. гл. 5).

Решение этих двух уравнений дает:

$$I(\omega t) = \frac{n^2 F^2 A c_A (\omega D)^{1/2} \Delta E F'(vt)}{4RT \operatorname{ch}^2(j/2)} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (7.18)$$

Уравнение (7.18) — это то же уравнение (7.3), за исключением зависящей от времени функции $F'(vt)$, которая, по существу, представляет собой составляющую скорости развертки постоянного потенциала [44]. При условии $\Delta E \omega \gg v$, при котором переменноточковая временная шкала намного короче, чем постоянно-точковая, оказывается, что $F'(vt) \rightarrow 1$.

В случае КРЭ площадь поверхности электрода зависит от времени и A в уравнении (7.18) нужно заменить на A_t , т. е.

$$A_t = 0,85 m^{2/3} \left[t_0 + \left(\frac{E_t - E_i}{v} \right) \right]^{2/3} \quad (7.19)$$

где t_0 — задержка перед включением развертки напряжения; E_t — потенциал, с которого начинается развертка.

Важность использования A_t вместо A в уравнениях при работе на КРЭ станет очевидна при обсуждении тока заряжения.

Уравнение (7.18) может быть проверено, как и в полярографии, путем построения графиков зависимости $[I(\omega t)]_{\max} = I_p$ от различных параметров. Обычно имеет место превосходное согласие теории и эксперимента [38, 44]. Например на рис. 7.32, б показаны активная и реактивная составляющие тока для восстановления кадмия и получены ожидаемые соотношения угла сдвига фаз. Реактивная составляющая на рисунке содержит существенный вклад тока заряжения, как это имеет место в полярографии. Следовательно, фазочувствительное определение также обеспечивает значительное усовершенствование метода переменноточковой вольтамперометрии.

Влияние медленного переноса электрона и тонкостей механизма описывается в работе Бонда с сотр. [45]. В общем, при условии $\Delta E \omega \gg v$ существует аналогия скоростной переменнотокковой вольтамперометрии с полярографией, только вместо периода капания в полярографии здесь следует рассматривать скорость развертки напряжения.

Ток заряжения. Ток заряжения в переменнотокковой вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при условии $\Delta E \omega \gg v$, по существу, дает те же уравнения, что и в полярографии (теоретически E не зависит от v). Однако параметр A_t [см. уравнение (7.19)] обуславливает важную особенность уравнений для тока заряжения на КРЭ.

Если мы предположим, что электроактивные вещества не влияют на двойной слой и постояннотокковые и переменнотокковые составляющие могут быть рассмотрены независимо друг от друга, то выражение для тока заряжения может быть выведено следующим образом при использовании методов, представленных в гл. 2 и 5:

$$i_c = -\frac{d}{dt} (A_t q') \quad (7.20)$$

$$i_c = -q' \frac{dA_t}{dt} - A_t \frac{dq'}{dt} \quad (7.21)$$

где q' — плотность заряда поверхности электрода; A_t — площадь поверхности КРЭ в момент времени t .

Дифференциальная емкость двойного слоя единицы площади поверхности определяется уравнением

$$C_{dl} = \frac{dq'}{dE} = \frac{dq'}{dt} \frac{dt}{dE} \quad (7.22)$$

где E — налагаемый согласно уравнению (7.1) потенциал.

Уравнение (7.21) может быть теперь записано в виде

$$i_c = -q' \frac{dA_t}{dt} + A_t C_{dl} v + A_t C_{dl} \Delta E \omega \cos \omega t \quad (7.23)$$

Следовательно, постояннотокковые и переменнотокковые составляющие тока заряжения могут быть выражены

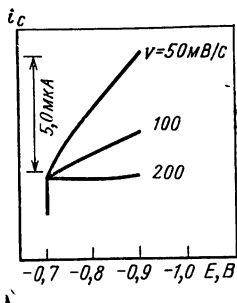
$$(i_c)_{dc} = -q' \frac{dA_t}{dt} + A_t C_{dl} v \quad (7.24a)$$

$$(i_c)_{ac} = A_t C_{dl} \Delta E \omega \cos \omega t \quad (7.24b)$$

Величина A_t в уравнениях (7.24 а) и (7.24 б) означает, что ток заряжения зависит от времени, что вызывает нежелательный наклон линии фона как в постояннотокковых вольтамперометрических методах с быстрой разверткой напряжения, так и в переменнотокковых методах на основной частоте при использовании КРЭ.

РИС. 7.35. Зависимость тока заряжения от скорости развертки напряжения в 1 М НСІ.

Вариант на основной частоте; реактивная составляющая тока; задержка перед разверткой напряжения 2 с. $\Delta E = -10$ мВ (от пика до пика); $f = 600$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [44].



Уравнение (7.24 а) уже было рассмотрено в гл. 5 и там было показано, что при выполнении ряда условий оно приблизительно правильное. Уравнение (7.24 б) может быть легко проверено на основной частоте при использовании фазочувствительной аппаратуры: ток заряжения двойного слоя должен иметь угол сдвига фаз $\pi/2$, поэтому реактивная составляющая тока должна включать чистый ток заряжения, а активная составляющая тока не должна его содержать.

Это уравнение было исследовано на фоне 1 М НСІ [44] и было найдено значение угла сдвига фаз, близкое к ожидаемому. Однако при более высоких частотах, чем обычно используемые в полярографии, в основном необходимо работать при условии $\Delta E \omega \gg v$. Потому ток заряжения часто бывает большим, и наблюдается некоторая неидеальность поведения, проявляющаяся в том, что активная составляющая тока содержит небольшой, но конечный вклад тока заряжения. Из-за этой неидеальности поведения наклон линии фона наблюдается даже при измерении активной компоненты тока, хотя очевидно, что это становится существенным только при значительно меньших концентрациях, чем в случае измерения общих переменных токов. Как и следовало ожидать, параметр A_i является основным фактором в этой проблеме: чем меньше скорость развертки напряжения, тем большим становится наклон линии фона, и это иллюстрирует рис. 7.35.

Аналитические аспекты. Переменнотоковый вольтамперометрический метод с быстрой разверткой напряжения, особенно при использовании КРЭ, обеспечивает уменьшение времени, затрачиваемого на анализ, и сохраняет все преимущества переменнотокowego метода. При восстановлении кадмия на фоне НСІ линейные градуировочные графики получаются в интервале концентраций по крайней мере трех порядков величины (от 10^{-3} до 10^{-6} М) [44]. Воспроизводимость этих вольтамперограмм более 1%. Эту воспроизводимость полезно сопоставить с данными, обычно приводимыми для полярографии с естественными периодами капания ртути (1—2%) или для вольтамперометрии на других неподвижных электродах (2—5%).

На рис. 7.33 сопоставлены постояннотоксовая и переменнотоксовая фазочувствительные вольтамперограммы на основной

частоте и на второй гармонике, полученные на КРЭ в растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ М Bi^{III} , Pb^{II} и Cd^{II} на фоне 5 М HCl .

В постоянноточковом методе трудно оценить высоты волн для более катодно восстанавливающихся свинца и кадмия, потому что для нахождения высот пиков нужно вычитать токи предшествующих электродных процессов. Кроме того, окисление ртути затрудняет оценку высоты пика висмута.

Форма сигнала в методе с использованием основной частоты более благоприятна для точной интерпретации сигнала, потому что ток быстро падает до нуля как на положительной, так и на отрицательной стороне пика. Это облегчает измерение высоты пика.

Из-за наличия тока заряжения двойного слоя, как можно видеть на рис. 7.33, б, в фазочувствительном варианте на основной частоте наблюдается слегка наклонная линия фона. Вот почему переменноточковая вольтамперометрия с использованием основной частоты на КРЭ, но не в фазочувствительном варианте, не обладает даже такой же чувствительностью, что и постоянноточковый метод. Поэтому настоятельно рекомендуется в переменноточковом методе использовать фазочувствительный вариант.

Переменноточковая вольтамперограмма на второй гармонике (см. также дальнейшее обсуждение), полученная на КРЭ, показана на рис. 7.33, а. Наблюдается фактически горизонтальная линия фона по сравнению с постоянноточковым или переменноточковым методом на основной частоте, потому что ток заряжения мал или отсутствует совсем. Разрешающая способность также хороша, и этот метод более предпочтителен, чем метод на основной частоте или постоянноточковый метод. Следует заметить, конечно, что эти рассуждения применимы к обратимым электродным процессам, и аналитические приложения обычно ограничиваются этим классом электродных процессов. Это означает, что исключение необратимых электродных процессов должно быть довольно строгим, так что метод весьма специфичен. Бонд [46] и Джи [47] недавно рассмотрели другие аспекты переменноточковой вольтамперометрии на стационарных электродах.

7.5.5. Переменноточковая циклическая вольтамперометрия

Постоянноточковая циклическая вольтамперометрия заключается в наложении на электрохимическую ячейку треугольной развертки постоянного напряжения и измерении постоянного тока как функции приложенного напряжения. Этот метод позволяет изучать как прямую, так и обратную стадию окислительно-восстановительной реакции. Он был распространен на переменноточковый вариант на стационарных электродах путем наложения переменного напряжения на постоянноточковую треугольную развертку напряжения и последующей регистрации

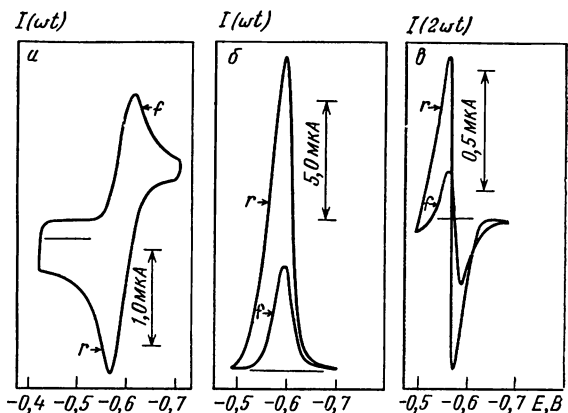


РИС. 7.36. Постоянноточковая (а) и переменноточковые (б, в) циклические вольтамперограммы для $1 \cdot 10^{-4} M \text{ Cd}^{II}$ в $1 M \text{ HCl}$ на КРЭ:

а — задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; б — активная составляющая тока на основной частоте; задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta E=10 \text{ мВ}$ (от пика до пика); $f=400 \text{ Гц}$; в — активная составляющая тока на второй гармонике; задержка перед разверткой напряжения 1 с; $v=50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta E=10 \text{ мВ}$ (от пика до пика); $f=400 \text{ Гц}$; f — прямая съемка; r — обратная съемка (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$) [44].

переменноточкового сигнала основной частоты или второй гармоники как функции приложенного постоянного потенциала [45, 48—51]. Как и ожидалось, это дает существенное улучшение качества сигнала как из-за улучшения формы волны, так и из-за устранения тока заряжения.

На рис. 7.36 приведены постоянноточковая и переменноточковые вольтамперограммы на основной частоте и на второй гармонике для восстановления $\text{Cd}^{II} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$ на КРЭ. В случае образования амальгамы на сферических электродах сигнал на обратной развертке напряжения больше, чем на прямой [51] (явление инверсионной вольтамперометрии). Для обратимой системы из двух растворимых веществ ($A + ne^- \rightleftharpoons B$) кривые прямой и обратной разверток напряжения полностью совпадают (предполагаются равные коэффициенты диффузии). Очевидно, что переменноточковая циклическая вольтамперометрия является эффективным методом исследования электродных процессов, поскольку существенно расширяет возможности постоянноточкового варианта, описанного в гл. 5. Этот метод в настоящее время находится на ранней стадии развития, но полученные результаты являются весьма обнадеживающими [45].

7.5.6. Импульсные постоянные потенциалы в переменноточковой полярографии

В дифференциальной импульсной полярографии (см. гл. 6) незадолго до отрыва капли на нормальную развертку постоянного напряжения накладывается периодический импульс потен-

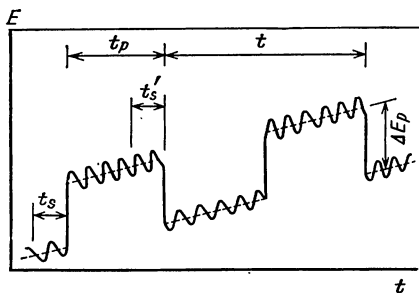


РИС. 7.37. Форма волны $E-t$ в дифференциальной импульсной переменноточковой полярографии:

пунктир — дифференциальная импульсная развертка; сплошная — импульсная переменноточковая развертка; ΔE_p — высота импульса; t_p — продолжительность импульса; t — период капания; t_s и t'_s — моменты сравнения тока перед импульсом и во время импульса соответственно [52].

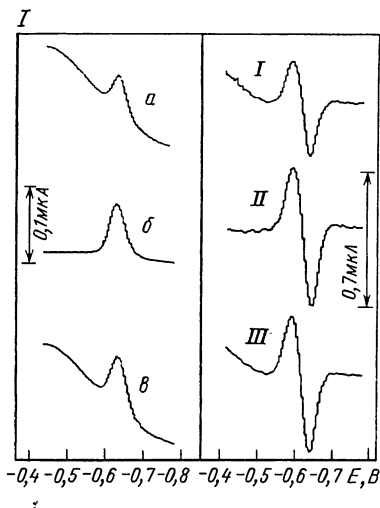


РИС. 7.38. Дифференциальные импульсные переменноточковые фазочувствительные и общие полярограммы $1 \cdot 10^{-4} M \text{ Cd}^{II}$ в $1 M \text{ KNO}_3$:

a — реактивная составляющая переменного тока; $б$ — активная составляющая переменного тока; $в$ — общий переменный ток; I, II, III — соответствующие $a, б, в$ дифференциальные импульсные переменноточковые полярограммы. Высота импульса — 50 мВ; продолжительность импульса 57 мс; $\Delta E = 30$ мВ (от пика до пика); $f = 957$ Гц; период капания 0,5 с; время сравнения токов 17 мс (электрод сравнения $\text{Ag}[\text{AgCl}]$ [52].

циала заданной амплитуды ΔE . Разность между двумя значениями тока запоминается с помощью электроники и представляется соответствующим регистрирующим устройством. Если теперь такой импульс наложить на развертку напряжения, используемую в переменноточковой полярографии, то результирующая кривая напряжение — время будет иметь вид, показанный на рис. 7.37. Используя такой же прием сравнения токов, что и в дифференциальной импульсной постоянноточковой полярографии, получают дифференциальную импульсную переменноточковую полярограмму, представляющую собой график зависимости разности переменного тока $\Delta I(\omega t)$ от постоянного потенциала [52]. Так как это разность, то форма кривой $\Delta I(\omega t) - E$ близка к форме производной переменноточковой полярограммы основной частоты. Измерение разности приводит к уменьшению составляющей тока заряжения, и при сочетании с фазочувствительным отсчетом используется двойной прием уменьшения тока заряжения.

На рис. 7.38 показан ряд дифференциальных импульсных переменноточковых полярограмм. Дифференциальные импульсные переменноточковые вольтамперограммы с измерением общего тока характеризуются весьма плоскими линиями фона по сравнению с обычными переменноточковыми полярограммами. С фазочувствительным устройством измерение реактивной составляющей тока также показывает заметное преимущество

дифференциального импульсного переменнотокowego варианта из-за вычитания составляющих тока заряжения. При высоких частотах (например, 1000 Гц), когда ток заряжения чрезвычайно велик, даже активная составляющая тока обычных переменнотокowych полярограмм содержит значительную составляющую тока заряжения, обусловленную неидеальностью поведения. Однако, как показано в [52], сочетание фазочувствительного варианта (активная составляющая тока) с дифференциальной импульсной переменнотоковой полярографией действительно обеспечивает полное устранение тока заряжения даже при высоких частотах и низких концентрациях. Короче говоря, обсуждаемый метод представляет собой сочетание дифференциальной импульсной и переменнотоковой полярографии и объединяет характерные признаки обоих методов устранения тока заряжения.

В разделе о скоростной переменнотокковой полярографии было отмечено, что любое усовершенствование, которое улучшает постояннотокковой аспект переменнотоккового эксперимента, будет полезным. На этом основании вполне может быть, что обычно используемая линейная развертка постоянного потенциала в переменнотокковой полярографии не является оптимальной, но относительно небольшие усилия были затрачены на то, чтобы оценить это соображение. В гл. 6 было показано, что метод нормальной импульсной полярографии весьма перспективен в качестве средства устранения нежелательных явлений, возникающих вследствие образования пленки на ртути. Бонд и Грабарич [53] теперь показали, что использование нормальной импульсной развертки потенциала для обеспечения постояннотокковой составляющей переменнотоккового полярографического эксперимента весьма полезно в тех же ситуациях или всякий раз, когда нормальные импульсные полярограммы действительно предпочтительны постояннотокковым аналогам.

Действительно, все достижения и нововведения последнего десятилетия касались переменнотокковых аспектов переменнотокковой полярографии. Однако даже при ограниченной информации, доступной сейчас, следует, что теперь область для дальнейших усовершенствований может находиться в другом, пренебрегаемом пока направлении — исследовании постояннотокковой составляющей этого эксперимента [53].

7.5.7. Аналитические приложения высокочастотной переменнотокковой полярографии

Как было показано ранее [54—56], в аналитических приложениях переменнотокковой полярографии обычно рекомендуются низкие частоты, так как электродные процессы в этих условиях более обратимы. Поэтому волны часто лучше выражены при более низких частотах.

Рис. 7.39 иллюстрирует возможность устранения волны необратимо восстанавливающегося водорода с помощью высокочастотного переменноточкового метода, что позволяет тем самым определить цинк в среде, в которой он не мог бы быть определен с помощью дифференциальной импульсной или постоянноточковой полярографии. Возможность устранения необратимо восстанавливающегося ионов водорода также четко демонстрируется в переменноточковой вольтамперометрии с быстрой разверткой напряжения (см. рис. 7.33) и в данных, содержащихся в работах [29 и 56]. Рис. 7.40 показывает, что методом высокочастотной переменноточковой полярографии уран и свинец можно определить непосредственно в сложном минерале урана — самарските [55].

Одним из недостатков полярографических методов анализа по сравнению с другими методами является то, что часто необходимо удалять кислород. Растворение многих проб требует, чтобы приготовленные растворы были кислыми. В кислых средах кислород восстанавливается необратимо, и при использовании высокочастотного переменноточкового метода волны, соответствующие электродным процессам кислорода, успешно устраняются [29, 54]. Кроме того, в кислых средах обычно нет сопряженных химических реакций, характерных для электродных процессов кислорода в нейтральных или щелочных средах. Поэтому иногда можно избежать удаления кислорода путем использования высокочастотной переменноточковой полярографии [54].

Это довольно специфичное применение переменноточковой полярографии в высокочастотной области ясно показывает необходимость выяснения природы электродного процесса. Оно также говорит о том, что, например, переменноточковый и импульсный методы не эквивалентны. Переменноточковые методы несколько более специфичны, чем импульсный или постоянноточковый методы. Конечно, дифференциальный импульсный и постоянноточковый методы вообще-то более пригодны для определения более широкого ряда веществ. Тем самым хорошо иллюстрируется то положение, что различные варианты полярографии скорее дополняют друг друга, чем конкурируют. Аппарату-

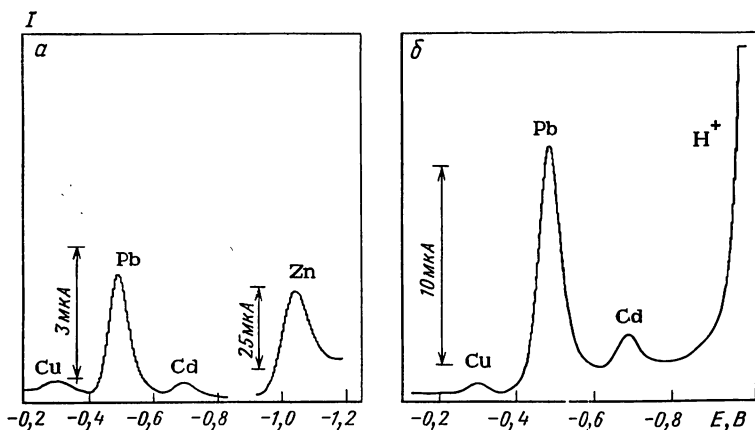
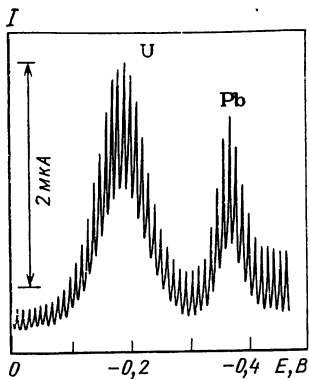


РИС. 7.39. Фазочувствительная переменноточковая полярограмма на основной частоте раствора цинка в 2 М НСl при $\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика) и $f = 400$ Гц (а). Дифференциальная импульсная полярограмма того же самого раствора (б) (электрод сравнения Ag|AgCl) [56].

РИС. 7.40. Высокочастотная фазочувствительная переменноточковая полярограмма для прямого определения урана и свинца в минерале самарските.

$\Delta E = 10$ мВ (от пика до пика), $f = 900$ Гц (электрод сравнения Ag|AgCl) [55].



ра, применяемая в низкочастотной переменноточковой полярографии, также проще, чем в высокочастотном варианте, поэтому в аналитической работе используются почти исключительно частоты от 10 до 100 Гц. Однако в сложных объектах анализа одновременно с определяемым веществом может находиться почти любой элемент Периодической системы, поэтому необходимо располагать таким аналитическим методом, который обладает высокой избирательностью [54, 55].

Высокочастотная переменноточковая полярография может обеспечить избирательность благодаря тому, что она способна устранять необратимые электродные процессы. Величина переменного тока для обратимого электродного процесса пропорциональна корню квадратному из частоты. Но, как уже отмечалось, переменноточковый метод не очень-то чувствителен к необратимым электродным процессам (т. е. малый ток на единицу концентрации). Действительно, для необратимых электродных процессов величина переменного тока обычно не зависит от частоты. Поэтому если можно подобрать такую среду, в которой переменноточковый электродный процесс для определяемого вещества остается близким к обратимому даже при высоких частотах и в которой в то же время потенциально мешающие вещества восстанавливаются необратимо, то для обеспечения значительной селективности по отношению к определяемому веществу можно использовать высокочастотную переменноточковую полярографию. Таким образом, при решении сложных аналитических задач эта несколько необычная рекомендация высоких частот, а не низких, вполне себя оправдывает.

Использование высоких частот обуславливает применение высококачественной аппаратуры. При этом в области частот около 100 Гц ток заряжения нужно устранить или отделить. Фазочувствительное определение позволяет это выполнить. Для использования фазочувствительного определения, в котором измеряется только активная составляющая переменного тока, необходимо, чтобы омические потери iR были минимальными. Высокочастотная переменноточковая полярография подвержена влиянию омического падения напряжения, и поэтому использование трехэлектродной потенциостатической системы с iR -компенсацией совершенно необходимо.

7.6. ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ НА ВТОРОЙ ГАРМОНИКЕ

В разд. 7.2 отмечалось, что методы второго порядка основаны на нелинейном поведении электрохимической ячейки в электрической цепи. Первым из этих методов подробно обсуждается переменнотокковая полярография на второй гармонике, в которой сигнал ячейки изучается на удвоенной основной частоте. На рис. 7.4, 7.6, 7.32, 7.33 и 7.36 уже приводились примеры как общих, так и фазочувствительных полярограмм или вольтамперограмм на второй гармонике (методы с частотой $2f$) и очевидно, что сохраняются все особенности метода на основной частоте (метод с частотой $1f$). Действительно, почти все рассуждения применительно к методам на основной частоте легко распространяются на $2f$ -вариант, но с учетом того, что временная шкала короче ($2f$, а не f) и что, хотя ток невелик, но и ток заряжения, который ведет себя как линейный элемент цепи (см. разд. 7.2), чрезвычайно мал. Общим выводом из этих двух особенностей является то, что метод второго порядка чрезвычайно чувствителен при определении обратимо восстанавливающихся или окисляющихся веществ, но дает малые токи на единицу концентрации для веществ, участвующих в необратимых электродных реакциях. Принимая это во внимание, мы обсудим только уни-

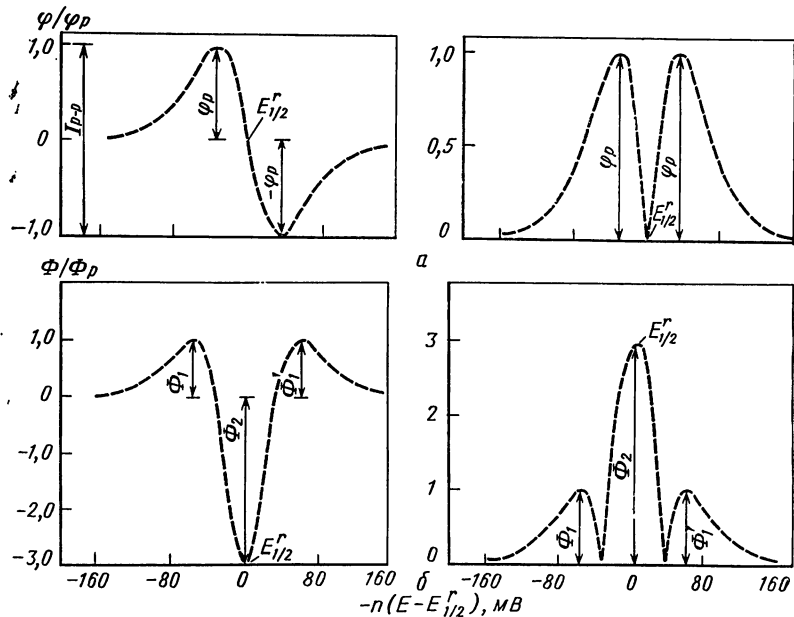


РИС. 7.41. Переменнотокковые полярограммы обратимого процесса на второй гармонике (а) и на третьей гармонике (б):

слева — фазочувствительный вариант; справа — нефазочувствительный вариант [J. Electroanal. Chem., 35, 343 (1972)].

кальные особенности, присущие $2f$ -варианту, так как вся информация, необходимая химику-аналитику, уже изложена в разделе, в котором рассмотрен метод на основной частоте.

На рис. 7.41, а сопоставлены фазочувствительная и общая переменноточковые полярограммы обратимой системы на второй гармонике. На рис. ф — переменный ток на частоте $2f$, $[I(2\omega t)]$, а φ_p максимальное или минимальное значение φ , т. е. параметр, пропорциональный концентрации в полярографии на второй гармонике. Третья гармоника с аналогичными параметрами Φ и Φ_p показана на рис. 7.41, б. Так как было установлено, что ток заряжения в полярографии на второй гармонике очень мал, то могут возникнуть сомнения в необходимости использовать фазочувствительное определение. Однако для этого все же имеются некоторые основания. Как показано на рис. 7.41, градуировочную кривую, например, в фазочувствительном варианте можно построить по значениям тока от пика до пика i_{p-p} [58]. Величина i_{p-p} является единственным параметром, измеряемым независимо от линии фона, что требуется при получении φ_p в нефазочувствительном варианте. Кроме того, ток заряжения не равен точно нулю, а в полярографии на второй гармонике также имеет конечное значение [9, 11]. Поэтому использование фазочувствительного определения позволяет отделить ток заряжения.

Из рис. 7.41 видно, что в $2f$ -варианте $E'_{1/2}$ (обратимый случай) определяется просто и точно [59]. Это либо потенциал точки пересечения кривой с осью абсцисс, в которой ток равен нулю (фазочувствительный вариант), либо минимум (нефазочувствительный вариант). Вообще форма волны в методе второй гармоники или в других методах второго порядка такова, что она способствует проведению очень точных измерений требуемых параметров. Девэй и сотр. [60] описали оптимальные условия для измерения сигнала второй гармоники.

Уравнения, представленные Смитом [9] с использованием уже применявшихся обозначений, дают величину переменного тока в следующем виде:

$$I(2\omega t) = \frac{2^{\frac{1}{2}} n^3 F^3 A c_A (\omega D_A)^{\frac{1}{2}} \Delta E^2 \operatorname{sh}(j/2)}{16 R^2 T^2 \operatorname{ch}^3(j/2)} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (7.25)$$

Это уравнение строго справедливо только при малой амплитуде ($\leq 16/n$ мВ от пика до пика), но оно вполне удовлетворительно и при несколько больших амплитудах.

Одной из возможных трудностей выполнения измерений в методе второй гармоники является то, что $I(2\omega t)$ мал и что в действительности приборные шумы, а не ток заряжения могут ограничивать чувствительность. Поэтому пропорциональность тока ΔE^2 , согласно уравнению (7.25), побуждает использовать большие амплитуды, порядка 50 мВ (от пика до пика). Ушире-

ние волны в результате превышения граничного значения амплитуды ($16/n$ мВ от пика до пика) при амплитуде до 50 мВ еще не велико, да и во всех других отношениях отклонение от уравнения (7.25) не существенно. Так как ток заряжения крайне мал, то здесь могут быть использованы и более высокие частоты, чем в $1f$ -варианте. Однако следует помнить, что большинство электродных процессов в $2f$ -варианте быстрее становятся необратимыми из-за более короткой временной шкалы, так что нескомпенсированное сопротивление и небольшой, но конечный ток заряжения при высокой частоте могут оказать самое неблагоприятное влияние на аналитические возможности метода. Поэтому в переменноточковой полярографии на второй гармонике обычно используется тот же интервал частот, что и в $1f$ -эксперименте. Благодаря пропорциональности тока n^3 , согласно уравнению (7.25), предел обнаружения для обратимого трехэлектронного восстановления (такого, как для Sb^{III} на фоне HCl) значительно ниже, чем для обратимого одноэлектронного восстановления (такого, как для Tl в той же среде).

Так как $2f$ -вариант имеет еще более короткую временную шкалу, чем $1f$ -вариант, то очень важно устанавливать обратимость или необратимость электродного процесса. Некоторые критерии обратимости табулированы Смитом [9], но самым доступным для химика-аналитика критерием является разность потенциалов между пиками, которая должна составлять $68/n$ (в мВ) при 25°C . Этот параметр по смыслу близок к полуширине пика $90/n$ (в мВ) на основной частоте. Более детальный анализ обратимости должен включать зависимость $I(2\omega t)$ от частоты (линейный график зависимости от $\omega^{1/2}$), измерение угла сдвига фаз (45 и 225° относительно основной частоты соответственно на положительном и отрицательном пиках) и рассмотрение формы волны (эквивалентность второй производной постоянноточковой полярограммы).

С учетом указанных сходства и различия вариантов $1f$ и $2f$ легко можно было бы разработать другие модификации метода на второй гармонике, например $2f$ -полярографию с коротким принудительно регулируемым периодом капания (скоростная), $2f$ -полярографию с использованием приема сравнения токов, разностный вариант $2f$ -полярографии, и так далее. Общим для всех этих вариантов является то, что к ним применимы те же самые выводы, которые получены для варианта на основной частоте. Например, сигналы на второй гармонике были включены в рис. 7.32, 7.33 и 7.36 в разделах, посвященных вольтамперометрии с быстрой разверткой напряжения и циклической вольтамперометрии, и сравнение их характеристик не дает никаких неожиданных результатов. Нет никаких сомнений, что для обратимого или близкого к обратимому процесса достоинства $2f$ -метода легко могут быть реализованы с помощью современной аппаратуры. Метод на второй гармонике, действительно, является одним из самых чувствительных, пригодных для обра-

тимых электродных процессов с пределом обнаружения в водных средах в интервале концентраций от 10^{-7} до 10^{-8} М. Низкие пределы обнаружения являются прямым следствием весьма благоприятного отношения фарадеевского тока к току заряжения. К сожалению, пока имеется мало аналитических примеров, которые подтверждали бы это положение. Поскольку, однако, в большинстве современных серийных промышленных переменноточковых полярографов теперь предусмотрен режим фазочувствительной полярографии на второй гармонике в качестве стандартного или дополнительного, можно ожидать, что это положение в ближайшие годы изменится. Оценка метода на второй гармонике во всех его аспектах дана в обзорах Смита [9, 11].

Третья и более высокие гармоники также могут быть легко измерены с помощью современных инструментальных методов (см. рис. 7.6 и 7.41, б), но автор книги не видит дополнительных аналитических достоинств, которые можно было бы реализовать. Поэтому кроме признания их существования, автор не уделяет этим методам внимания. Девэй с сотр. [60] обсудили оптимальные условия измерения третьей гармоники.

7.7. ИНТЕРМОДУЛЯЦИОННАЯ ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ И ФАРАДЕЕВСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ СИНУСОИДАЛЬНЫХ ВОЛН

Рейнмут [61] представил изящный обзор различных вариантов электроаналитических методов второго порядка. Этот обзор освещает терминологию, аналитическую значимость различных методов, а также кинетику электродных процессов. Согласно Рейнмуту [61], методы второго порядка можно связать с тремя хорошо известными формами искажения электрического сигнала, а именно с искажением второй гармоники, которое приводит к возникновению токов второй гармоники при наложении напряжения основной частоты, или наоборот; с интермодуляционным искажением, которое приводит к возникновению суммы и разности составляющих частот, когда одновременно накладываются две частоты или больше; с выпрямлением, которое приводит к возникновению постоянноточковых напряжений при наложении переменных токов, и наоборот.

Уже рассмотренный метод второй гармоники является легко осуществимым расширением варианта на основной гармонике. Имеет ли интермодуляционный метод или метод фарадеевского выпрямления какие-либо преимущества перед методом переменноточковой полярографии на второй гармонике — вот тот вопрос, с помощью которого нужно оценивать другие методы второго порядка. Теория для каждого метода второго порядка предсказывает, что для обратимого процесса форма волны подобна второй производной переменноточковой полярограммы, так что

улучшенные разрешение и способ регистрации, вероятно, не обеспечивают преимуществ перед методом переменноточковой полярографии на второй гармонике.

Действительно, путем рассмотрения интермодуляционного метода можно выявить тесную связь всех методов. При наложении на электрохимическую ячейку двух синусоидальных волн с частотами f_1 и f_2 выходной сигнал будет состоять из сигналов с частотами f_1 , f_2 , $2f_1$, $2f_2$, f_1+f_2 , f_2-f_1 и так далее, а также из сигналов обычной постоянноточковой составляющей и фарадеевского выпрямления. Сигналы, представляющие интерес для интермодуляционного метода, имеют частоты f_1+f_2 и f_2-f_1 , и можно видеть, что если $f_1=f_2$, то сумма частот эквивалентна второй гармонике, а разность — составляющей фарадеевского выпрямления [61].

Что касается разработки аппаратуры для интермодуляционного метода, то ясно, что необходимость в двух источниках сигналов синусоидальных волн вместо одного является недостатком. Кроме того, очевидно, что при выполнении измерений должны быть выполнены дополнительные операции по сравнению с методом второй гармоники, так как рассматриваются два генератора вместо одного. Так как литература, относящаяся к аналитическим приложениям интермодуляционных методов [42, 61—64], не убеждает автора в том, что эти методы обладают преимуществами перед методом переменноточковой полярографии на второй гармонике, то рекомендуется, чтобы химик-аналитик, желающий использовать методы второго порядка, основанные на синусоидальной форме волны, остановил свой выбор на методе второй гармоники, поскольку он является простейшим в осуществлении и использовании.

Большинство методов фарадеевского выпрямления [61, 65—68] (обычно основанных на высокочастотных синусоидальных методах) нет необходимости обсуждать в этой книге, так как они обычно слишком неудобны для аналитической работы [9], несмотря на то, что убедительно была продемонстрирована прекрасная их применимость для изучения кинетики электродных процессов [68]. Были предложены также методы, связанные с методами второго порядка. По-видимому, методы, использующие развертку постоянного потенциала, являются самыми многообещающими. Например, Брокке [69] сообщил о методе, названном им «демодуляционной полярографией», в котором высокочастотный синусоидальный сигнал, например, 100 кГц, модулируется по амплитуде низкочастотным синусоидальным сигналом (37 Гц). Сообщалось, что демодуляция синусоидального сигнала (37 Гц) таким обратимым электродным процессом, как восстановление кадмия, дает предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ М. Предложена также усовершенствованная разновидность этого метода с использованием треугольного модулирующего поляризующего напряжения [70]. Однако даже этим способом не были получены данные, которые обнару-

жили бы хоть какое-нибудь улучшение или преимущество перед методом на второй гармонике.

Железцов [71, 72] также описал теорию и аппаратуру переменноточкового полярографического метода с амплитудно модулированным синусоидальным напряжением с нижним пределом обнаружения меньше $5 \cdot 10^{-9}$ М для кадмия. Несмотря на то, что Железцов предлагает метод, на порядок улучшающий чувствительность метода на второй гармонике, до некоторой степени еще преждевременно ожидать, что этот метод будет использоваться при обычном аналитическом применении полярографии. Дальнейшие замечания относительно переменноточковых методов, использующих один сигнал очень высокой частоты, а другой сигнал низкой частоты (с регистрацией сигнала при более низкой частоте), будут приведены в разд. 8.2. Вообще можно представить себе значительно большее число вариаций методов второго порядка, но их вероятно, можно считать скорее экзотическими. Следовательно, в литературе должны появиться убедительные данные в значительно более широком плане, чем просто предел обнаружения кадмия, прежде чем у химика-аналитика появится интерес к использованию этих методов в своей лаборатории.

7.8. ТЕНСАММЕТРИЯ

Одной из самых быстро расширяющихся областей аналитического применения переменноточковой полярографии является использование так называемых тенсамметрических волн. Эти нефарадеевские процессы происходят при очень положительных или отрицательных потенциалах, при которых адсорбированные вещества вытесняются с электрода благодаря усилению сродства металла электрода к фоновому электролиту. В гл. 5 отмечалось, что такие нефарадеевские процессы, являющиеся результатом адсорбции — десорбции, обуславливают возникновение пиков при измерениях на неподвижных электродах в методах вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения и в циклической вольтамперометрии. В той области потенциалов, в которой происходят адсорбционно-десорбционные изменения двойного слоя, существует большая дифференциальная емкость, которая и вызывает появление больших нефарадеевских волн.

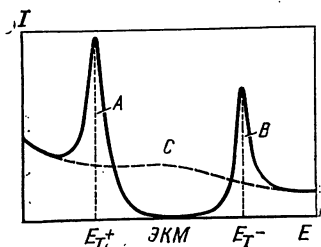


РИС. 7.42. Тенсамметрические волны (A, B) и фоновый ток (C):

A — положительная тенсамметрическая волна; B — отрицательная тенсамметрическая волна. E_T^+ и E_T^- — потенциалы соответствующих пиков [7].

На рис. 7.42 схематически изображена тенсамметрическая кривая [7]. Как и ожидалось из обсуждения в гл. 5, эта кривая подобна кривой емкость — потенциал, и ток между двумя волнами, которые расположены по обеим сторонам от электрокапиллярного максимума (ЭКМ), значительно понижен. При достаточно отрицательных или положительных потенциалах адсорбция не происходит и тенсамметрическая кривая совпадает с кривой фонового электролита. Так как адсорбция максимальна вблизи ЭКМ, то ток фона понижается сильнее всего вблизи этой области потенциалов. Большие изменения переменного тока при потенциалах адсорбции — десорбции возникают из-за особенностей переменного потенциала. Типичные тенсамметрические переменноточковые волны на основной частоте и второй гармонике показаны на рис. 7.43 и 7.44.

Бауэр и сотр. [73] представили обзор измерений адсорбции на электродах, который может быть использован читателем, интересующимся некоторыми теоретическими аспектами. Йеринг [74] опубликовал обзор достижений в этой области. Его работа исключительно ценна для химика-аналитика, так как в ней сообщены детальные характеристики тенсамметрических волн [74—77] в самых разнообразных условиях для переменноточковой полярографии как на основной частоте, так и на второй гармонике. Квадратно-волновая полярография (см. гл. 8) также рассматривается в работе Йеринга. Что касается чувствительности, то Йеринг и Столле [76] нашли, что чувствительности переменноточковых измерений на КРЭ на основной частоте, на неподвижной ртутной капле на основной частоте и на второй гармонике при определении полиэтиленгликоля относятся как

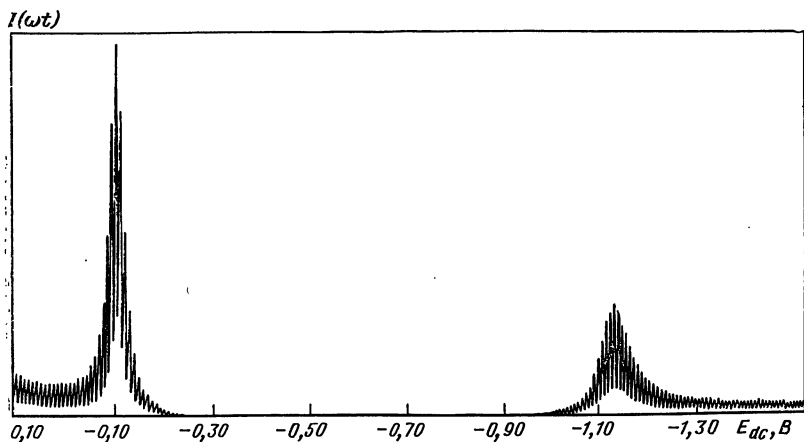


РИС. 7.43. Переменноточковая полярограмма на основной частоте с тенсамметрическими волнами циклогексанола. Раствор — 0,050 М циклогексанола в 0,5 М KNO_3 при 25 °С.

$\Delta E = 20$ мВ (от пика до пика); $f = 38,6$ Гц (электрод сравнения нас. КЭ) [11].

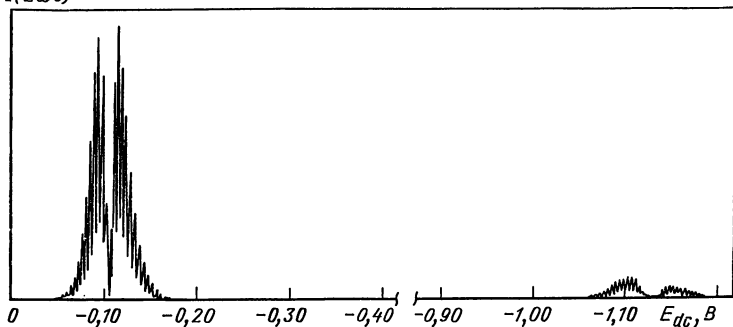
$I(2\omega t)$ 

РИС. 7.44. Переменноточковая полярограмма на второй гармонике с тенсамметрическими волнами циклогексанола. Условия те же, что и на рис. 7.43 (электрод сравнения нас.КЭ) [11].

1 : 25 : 250. Самым чувствительным измерением, как и ожидалось, является измерение на второй гармонике, причем предел обнаружения полиэтиленгликоля (средняя молекулярная масса: 1000) равен 0,02 мг/л.

При обсуждении тенсамметрических процессов уместно повторить предупреждение, касающееся особенностей использования электродных процессов, включающих адсорбцию. Тенсамметрический сигнал дает множество соединений, в особенности органических, однако, читателю, который интересуется возможными приложениями тенсамметрических волн, следует хорошо знать, что на них влияет состав среды [74]. Кроме того, эти волны часто ведут себя совсем не так, как волны фарадеевских процессов. Например, высота пика не является линейной функцией концентрации, и положение пика обычно зависит от концентрации. Природа электролита и его концентрация также могут влиять на форму и положение волны, причем значительно сильнее, чем в случае волн фарадеевских процессов. Поэтому использовать тенсамметрические волны в аналитической работе нужно с исключительной осторожностью. Работа Бауэра и сотр. [78] содержит данные, подтверждающие эти замечания.

Особенности такой сложной области анализа, как тенсамметрия, несомненно, лучше всего показать путем подробного описания некоторых реальных применений, почерпнутых из литературы [79].

Многие метилкарбаматы используются в сельском хозяйстве как инсектициды. В ряд самых обычных входят севин (карбарил, 1-нафтилметилкарбамат), альдекарб (раньше назывался темик; это 2-метил-2-метилпропиональдегид-О-метилкарбамоиллоксим) и бутакарб (3,5-ди-*трет*-бутилфенил-N-метилкарбамат). В работе Бута и Флита [79] описан метод прямого определения метилкарбаматов, основанный на их адсорбции и десорбции. Были использованы методы переменноточковой полярографии и циклической вольтамперометрии.

Ни одно из изученных соединений не дает обычных постоянноточковых полярографических волн. Однако в случае переменноточковой полярографии



РИС. 7.45. Переменноточковые полярограммы для А — 0; В — $5 \cdot 10^{-5}$ М бутакарба в 10%-ном метаноле при $\text{pH}=8,98$ (0,2 М борная кислота + 0,2 М гидроксид натрия) [79].

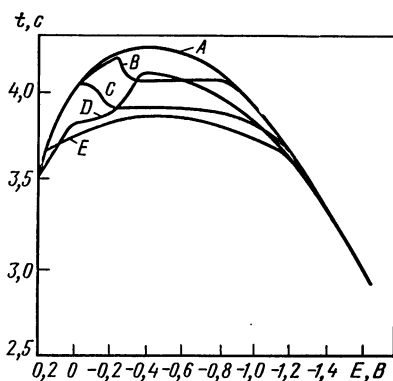


РИС. 7.46. Электрокапиллярные кривые: А — буферный раствор (0,5 М борная кислота + 0,5 М гидроксид натрия в 2%-ном метаноле); В — $5 \cdot 10^{-4}$ М альдекарб в 0,5 М буферном растворе (2%-ный метанол); С — 10^{-4} М метиокарб в 0,5 М буферном растворе (2%-ный метанол); Д — $5 \cdot 10^{-5}$ М бутакарб в 0,2 М буферном растворе (10%-ный метанол); Е — $2 \cdot 10^{-4}$ М карбарил в 0,05 М буферном растворе (2%-ный метанол) (электрод сравнения нас. КЭ) [79].

Все соединения образуют пики токов в области потенциалов от $-1,0$ до $-1,5$ В (отн. нас. КЭ). То, что эти пики являются тенсамметрическими, следует из понижения базовой линии фонового электролита (рис. 7.45) и отсутствия заметной постоянноточковой полярографической волны. Электрокапиллярные кривые (рис. 7.46) для этих соединений показывают, что они адсорбируются в широком интервале потенциалов по обе стороны от электрокапиллярного максимума, где адсорбция максимальна. При сильно катодных потенциалах емкостный ток (ток заряжения) совпадает с током фонового электролита, так как при этих потенциалах на границе ртуть — раствор поверхностно-активного вещества нет. Поэтому эти резкие емкостные пики появляются вследствие процессов десорбции, и они отражают периодические изменения емкости двойного слоя. Дополнительным доказательством тенсамметрического характера этих пиков является прямолинейная зависимость потенциала пика от логарифма концентрации инсектицида. Заслуживает внимания также то, что на постоянноточковой кривой для этих соединений при потенциалах тенсамметрических пиков наблюдаются небольшие волны. Характерно, что эти адсорбционные волны много меньше, чем обычные постоянноточковые полярографические волны.

Было установлено оптимальное значение $\text{pH}=8,4$ (водный буферный раствор 0,5 М дигидрофосфата натрия + 0,5 М гидроксида натрия). Исследование влияния концентрации буфера показало, что максимальные высоты пиков альдекарба, метиокарба и карбарила получаются в 0,5 М буферных растворах. Так как спирты поверхностно-активны, то максимально допустимой концентрацией метанола является 10%, но желательны растворы, содержащие от 1 до 2% метанола. Из-за ограниченной растворимости бутакарба потребовались 0,2 М буферные растворы в 10%-ном метаноле. Для всех соединений получена прямолинейная зависимость высоты пика (тока пика) от концентрации; результаты суммированы в табл. 7.6. Предел обнаружения для

Таблица 7.6. Данные зависимости тока пика от концентрации метилкарбаматов [79]

(В — бутакарб; С — карбарил; М — метиокарб; А — альдекарб, о. р. — ограниченная растворимость)

Концентрация метилкарбамата, М	Ток пика, мкА							
	Переменнотоковая полярография				Постояннотоковая циклическая вольтамперометрия			
	В	С	М	А	В	С	М	А
$2 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$4 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	0,40	—	0,40	—
$6 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	0,60	0,45	0,60	—
$8 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	0,87	0,60	0,75	—
$1 \cdot 10^{-5}$	0,05	—	0,05	—	1,10	0,70	1,00	—
$2 \cdot 10^{-5}$	0,07	0,05	0,09	—	2,00	1,30	2,40	—
$4 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,09	0,22	—	4,40	2,40	4,70	—
$6 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,14	0,29	—	6,60	3,20	7,60	—
$8 \cdot 10^{-5}$	0,37	0,18	0,41	—	9,00	4,40	9,20	0,40
$1 \cdot 10^{-4}$	0,49	0,24	0,52	0,06	11,00	4,80	11,40	0,50
$2 \cdot 10^{-4}$	о. р.	0,50	о. р.	0,12	—	—	—	0,95
$4 \cdot 10^{-4}$	—	1,00	—	0,28	—	—	—	1,70
$6 \cdot 10^{-4}$	—	1,41	—	0,43	—	—	—	2,80
$8 \cdot 10^{-4}$	—	1,73	—	0,59	—	—	—	3,75
$1 \cdot 10^{-3}$	—	2,07	—	0,71	—	—	—	4,40

альдекарба составляет 10^{-4} М, тогда как для других соединений 10^{-5} М. Это может быть связано с растворимостью, молекулярной массой и алифатической природой этого соединения.

Зависимость величины понижения тока фона от концентрации поверхностно-активного карбамата показана на рис. 7.47 для карбарила и альдекарба. Прямолинейная зависимость наблюдается в ограниченном интервале концентраций, при превышении которого она приобретает форму изотермы Лэнгмюра. Это, по-видимому, означает, что поверхность ртути покрывается адсорбированным веществом полностью.

Было исследовано влияние различных катионов (0,1 М в виде хлоридов) и различных анионов (0,1 М в виде натриевых солей) на тенсамметрические пики. В случае катионов потенциалы десорбции становятся более отрица-

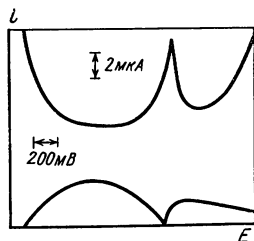
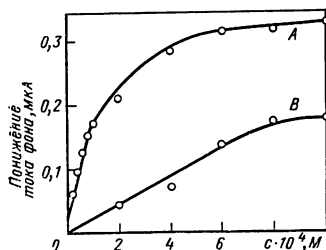


РИС. 7.47. Влияние концентрации на величину понижения тока фона для карбарила (А) и альдекарба (В) в буферном растворе [0,05 М борная кислота + 0,05 М гидроксид натрия (рН=8,4) в 2%-ном метаноле] [79].

РИС. 7.48. Постояннотоковая циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-5}$ М бутакарба в буферном растворе (0,2 М борная кислота + 0,2 М гидроксид натрия в 10%-ном метаноле).

Скорость развертки напряжения 4 В·с⁻¹ [79].

тельными в ряду $\text{La}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+$. Наблюдаемый эффект до некоторой степени зависит от способности катиона к замещению, а также от растворимости вещества. В случае анионов NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , CN^- и SO_4^{2-} их влияние на высоту и потенциал пика особым образом не проявляется. Это происходит главным образом потому, что при отрицательных потенциалах именно катион определяет емкость и строение двойного слоя.

Следовательно, степень адсорбции органической молекулы определяется не только ее собственной растворимостью. Должна также учитываться концентрация фонового электролита и любых посторонних ионов в растворе. Это мешает аналитическому использованию емкостных (тенсамметрических) пиков. Поэтому условия проведения этого эксперимента должны быть четко определены и тесно с ним увязаны.

Циклическая вольтамперограмма бутакарба показана на рис. 7.48. При используемых скоростях развертки напряжения наблюдается единственная пара катодного и анодного пиков. Катодный пик — это тенсамметрический пик, вызванный десорбцией этого поверхностно-активного карбамата. Он и был использован для аналитических целей. Анодный пик, возникающий при обратной развертке напряжения, обусловлен адсорбцией карбамата, замещающего катионы фонового электролита на поверхности электрода. Метиокарб и карбарил ведут себя так же. Альдекарб дополнительно дает емкостные пики, соответствующие адсорбции этого поверхностно-активного вещества при катодной развертке напряжения и десорбции при обратной развертке.

Для всех соединений наблюдалась прямолинейная зависимость тока пика от концентрации. В качестве нижнего предела, определяемого с используемой аппаратурой, для бутакарба, карбарила и метиокарба должна быть принята концентрация порядка $5 \cdot 10^{-6}$ М ($10^{-4}\%$), для альдекарба этот предел составляет $5 \cdot 10^{-5}$ М.

Это переложение части статьи Бута и Флита свидетельствует о трудностях и ограничениях использования тенсамметрических волн. Из вышесказанного может показаться, что постоянноточковая циклическая вольтамперометрия более чувствительна, чем переменноточковая полярография. Однако, если использовать переменноточковый полярограф с фазочувствительной основной частотой или второй гармоникой, то, вероятно, будет наблюдаться обратное.

7.9. ПРИМЕРЫ И ТЕНДЕНЦИИ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ СИНУСОИДАЛЬНОЙ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Синусоидальная переменноточковая полярография — это один из самых широко используемых непостоянноточковых полярографических методов. Монография Брейера и Бауэра [7] дает обзор более ранних приложений в аналитической химии, из которого видно, что масштаб работ, выполненных до начала 1960-х годов, значителен. В отличие от работ, рассмотренных в их монографии, в современной литературе преобладает использование фазочувствительной переменноточковой полярографии на основной частоте. Новые выпускаемые промышленностью переменноточковые полярографы дают возможность использовать фазочувствительный вариант методов как на основной частоте, так и на второй гармонике. Приложения 2f-варианта, сейчас пока редкие, могут стать преобладающими в будущем. Широкое использование других методов второго порядка кажется менее вероятным. Тенденция к использованию фазочувствительной

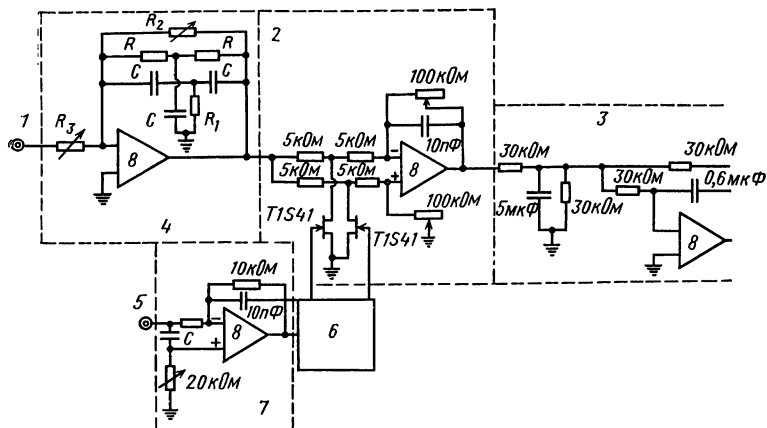


РИС. 7.49. Схема формирования сигнала для фазочувствительного переменнотокowego определения [12]:

1 — вход переменнотокowego сигнала; 2 — фазочувствительный детектор; 3 — низкочастотный фильтр; 4 — настроенный усилитель; 5 — вход опорного переменнотокowego сигнала; 6 — формирователь прямоугольных импульсов; 7 — фазовращатель; 8 — операционный усилитель.

формы сигнала, несомненно, сохранится, поскольку это решение, очевидно, обладает достоинствами, и оно легко осуществляется с помощью современной электронной техники. Возможность использования тенсамметрических волн в переменнотоковой полярографии также должна привести к новым приложениям этого метода.

В этой главе мало говорилось о подробностях устройства переменнотоковой аппаратуры, но из предшествующего обсуждения следует, что переменнотоковой полярограф представляет собой просто развитие постояннотоковой аппаратуры, в которой единственной новой особенностью является переменный сигнал с заданной амплитудой и частотой, налагаемый на постоянный. Поэтому, очевидно, важными инструментальными аспектами, которые нужно рассмотреть, являются источник переменного сигнала и схема формирования переменнотокowego сигнала. Для получения переменнотокowego сигнала имеется множество генераторов синусоидальных волн, и в качестве источника информации в этой области можно процитировать работу Бритца с соотр. [80]. Вероятно, важным было внедрение в переменнотоковой полярографии недорогих фазочувствительных детекторов (также известных как синхронные усилители) с высокими характеристиками, что помогло изготовителям приборов в качестве обычного стандартного режима обеспечить фазочувствительное определение, а это сделало фазочувствительный вариант обычным вариантом выполнения переменнотокowych полярографических измерений.

Фазочувствительные детекторы легко конструируются с помощью операционных усилителей. На рис. 7.49 дан пример схе-

мы формирования сигнала для фазочувствительного переменноточкового определения. Все компоненты теперь не очень дороги, и таким образом теперь становится возможным использовать несколько фазочувствительных детекторов в одном приборе для осуществления ряда функций. Смит и его группа [86, 87], например, используют этот метод для одновременной регистрации постоянноточковых и переменноточковых полярограмм на основной частоте и на второй гармонике (переменноточковая многоканальная полярография), а Блутштейн и сотр. [64] применили этот прием при создании многофункциональной переменноточковой системы, включающей фазочувствительную интермодуляционную переменноточковую полярографию, переменноточковую полярографию на основной частоте и на второй гармонике, а также одновременное измерение активной и реактивной составляющих. Таким образом, развитие методов второго порядка, как и метода на основной частоте, было весьма облегчено использованием фазочувствительных детекторов.

До сих пор было упомянуто несколько практических приложений переменноточковой полярографии, чтобы проиллюстрировать конкретные понятия. Создание библиографии приложений переменноточковой полярографии, хотя, несомненно, это и было бы крайне желательно, не является целью настоящей книги. Поэтому в заключении этой главы обсуждается несколько дополнительных и уместных приложений, демонстрирующих общие принципы и тенденции.

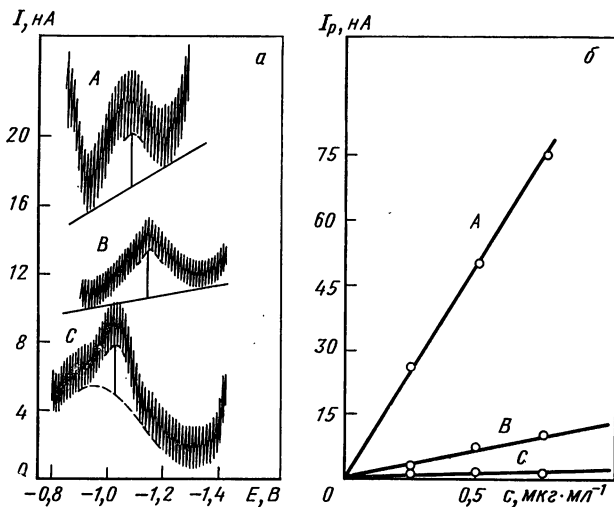


РИС. 7.50. Фазочувствительные переменноточковые полярограммы на основной частоте для концентрации деполаризатора, близкой к пределу обнаружения (а). Градуировочные кривые (б) для:

A — изоникотиновой кислоты, $0,03 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при $\text{pH}=5,0$; *B* — изониазида, $0,02 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при $\text{pH}=7,0$; *C* — *N*-ацетилизониазида, $1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при $\text{pH}=6,0$ (электрод сравнения нас. КЭ) [88].

Таблица 7.7. Постояннотокковые и переменнотокковые полярографические сигналы фармацевтических препаратов в ацетонитриле (0,1 М перхлорат тетрабутиламмония)^а [89]

(Электрод сравнения серебряный)

Соединение	$E_{1/2}$, В	E_p , В	$E_{min(2\omega t)}$, В	n_{dc}^b	$n_{\omega t}^b$	$n_{2\omega t}^b$	Приблизительные пределы обнаружения, моль/л		
							I_{dc}	$I_{\omega t}$	$I_{2\omega t}$
Атропин	-2,14	N.R. ^д	N.R.	0,60	N.R.	N.R.	$5 \cdot 10^{-5}$	N.R.	N.R.
Атропинметилнитрат	-2,04	-2,10	-2,13	0,50	N.A. ^е	0,60	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ацетилсалициловая кислота	-1,64	-1,76	-1,87	0,44	0,45	0,40	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Гидрокортизон	-1,58	-1,63	-1,68	0,90	0,56	0,54	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Гидрохлоротиазид	-1,56	-1,65	-1,62 ^ж	0,80	0,70	N.A.	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Десерпидин	-2,14	-2,14	-2,12	1,00	1,00	1,00	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Колхицин	-0,96	-1,00	-1,02	0,80	0,58	0,55	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Колхицин	-1,47	-1,47	-1,47	1,00	1,00	1,00	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Метилциклотиазид	-1,58	-1,60	-1,69 ^ж	0,58	0,45	N.A.	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Нитроглицерин	-0,59	N.R.	N.R.	0,50	N.R.	N.R.	$2 \cdot 10^{-5}$	N.R.	N.R.
Преднизолон	-1,64	-1,80	-1,85	0,93	0,50	0,38	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Преднизон	-1,65	-1,70	-1,80	0,32	0,35	0,26	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Прогестерон	-1,85	-1,91	-1,90	0,93	0,84	0,85	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Резерпин	-2,14	-2,15	-2,14	1,00	1,00	1,00	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Салициловая кислота	-1,54	-1,70	-1,66	0,50	0,60	0,60	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Сульфаметазин	-1,45	-1,57	-1,51 ^ж	0,33	0,37	N.A.	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Сульфациетимид	-1,85	-1,98	-1,98 ^ж	0,35	0,27	N.A.	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Тестостерон	-2,02	-2,03	-2,02	1,10	0,95	1,00	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Фенобарбитал	-2,07	-2,14	-2,18 ^ж	0,83	0,60	N.A.	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Эстрадиол	-0,64	N.R.	N.R.	0,30	N.R.	N.R.	$3 \cdot 10^{-5}$	N.R.	N.R.

^а Переменнотокковые сигналы относятся к измерениям общего переменного тока.

^б n_{dc} — кажущаяся величина n , вычисленная из полярографических данных с использованием соотношения $n = 56 / (E_{3/4} - E_{1/4})$, где $E_{1/4}$ — потенциал четверть волны; $E_{3/4}$ — потенциал три четверти волны, мВ.

^в $n_{\omega t}$ — кажущаяся величина n , вычисленная из переменнотокковых полярограмм на основной частоте с использованием соотношения $n = 90 / W_{1/2}$, где $W_{1/2}$ — ширина волны при половине высоты, мВ.

^г $n_{2\omega t}$ — кажущаяся величина n , вычисленная из переменнотокковых полярограмм на второй гармонике с использованием соотношения $n = 68 / \Delta E_p$, где ΔE_p — разность потенциалов пиков на второй гармонике, мВ.

^д N.R. — означает неопределяемый сигнал, в частности отсутствие волны.

^е N.A. — означает или отсутствие измерений, или, что данные трудно рассчитать.

^ж Значение потенциала пика; отсутствует минимум на переменнотокковой полярограмме на второй гармонике.

На рис. 7.50 показаны фазочувствительные полярограммы трех органических веществ при их низких концентрациях и градуировочные кривые для них [88]. При рассмотрении этих полярограмм выявляются некоторые типичные особенности. Во-первых, несмотря на фазочувствительное определение, чувствительность переменнотокковой полярографии в конечном счете все же ограничивается фоновым током, или током заряжения, и,

таким образом, модель идеального конденсатора и аппаратура, которая теоретически должна была позволить полностью отделить ток заряжения, экспериментально не реализуется. Во-вторых, на этом рисунке показан ряд форм волн и возможные чувствительности переменноточковой полярографии. Несмотря на вероятные различия механизма электродных процессов для этих трех веществ, в каждом случае получаются линейные градуировочные графики. (Линейность может быть получена для многих процессов со сложными механизмами.) В-третьих, упоминалось, что для необратимых электродных процессов могут быть весьма критичными условия в растворе, и они должны строго контролироваться. Многие электродные процессы органических веществ в водных средах включают протонирование или депротонирование реагента или продукта, и растворы должны быть буферными (см. также гл. 2). В переменноточковой полярографии это, вероятно, даже более необходимо, чем в постоянноточковой, и в рассмотренных примерах растворы были буферными.

Вудсон и Смит [89] показали, что так как для многих органических систем использование неводных растворителей устраняет или уменьшает влияние сопряженных химических реакций, то переменноточковая полярография широкого ряда фармацевтических препаратов часто значительно лучше получается именно в таких средах. Табл. 7.7 суммирует некоторые данные, полученные в этой статье. У тех систем, для которых метод на основной частоте дает более низкий предел обнаружения, чем постоянноточковый метод, электродные процессы обратимы или почти обратимы.

Усложнения механизма, вероятно, связанные с сопряженными химическими реакциями, уменьшают чувствительность переменноточкового метода для некоторых фармацевтических препара-

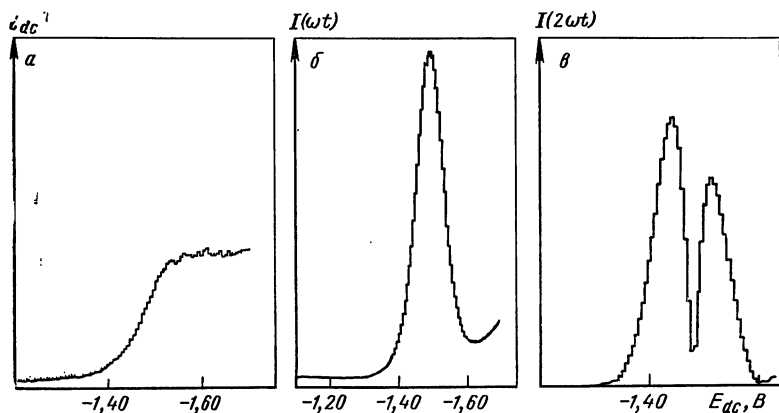


РИС. 7.51. Полярограммы $3,27 \cdot 10^{-4}$ М колхицина в ацетонитриле (0,1 М перхлорат тетрабутиламмония):

a — постоянноточковая полярограмма; *б* — переменноточковая полярограмма на основной частоте; *в* — переменноточковая полярограмма на второй гармонике [89].

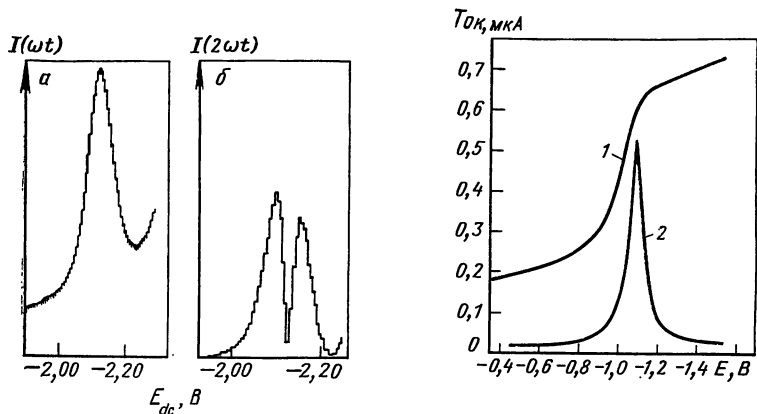


РИС. 7.52. Переменноточковые полярограммы $3,76 \cdot 10^{-5}$ М резерпина в ацетонитриле ($1 \cdot 10^{-3}$ М перхлорат тетрабутиламмония):
а — основная частота; б — вторая гармоника [89].

РИС. 7.53. Постоянноточковая (1) и активная переменноточковая (2) полярограммы $1 \cdot 10^{-4}$ М гексахлорофена в фосфатном буфере (рН=8,0) (электрод сравнения нас.КЭ) [90].

ратов. В таких случаях постоянноточковый метод может иметь более низкий предел обнаружения. Если использовать фазочувствительные измерения на основной частоте, то вероятно, получим улучшение на порядок или больше. Эта оценка следует из результатов переменноточковой полярографии на второй гармонике, приведенных в таблице рядом с данными постоянноточковой полярографии и переменноточковой полярографии на основной частоте.

На рис. 7.51 и 7.52 даны примеры постоянноточковых и переменноточковых полярограмм некоторых фармацевтических препаратов. Любому серьезно изучающему применение современных полярографических методов в аналитической химии было бы очень полезно прочитать статью Вудсона и Смита [89], так как она содержит информацию по систематическому использованию переменноточковой полярографии.

На рис. 7.53 показаны переменноточковая (фазочувствительная) и постоянноточковая полярограммы гексахлорофена. Ниже воспроизводятся выдержки из оригинальной статьи [90], чтобы продемонстрировать особенности, которые могут встретиться при разработке переменноточкового полярографического аналитического метода с помощью современной аппаратуры.

Как показано на рис. 7.53, постоянноточковые полярограммы гексахлорофена, зарегистрированные на фоне фосфатного и аммиачного буферных растворов, представляют собой вытянутые необратимые волны. Постоянноточковой полярографической волне соответствует очень хорошо выраженная

Таблица 7.8. Данные, иллюстрирующие влияние высоты ртутного столба на высоту полярографической переменноточковой волны I_p 0,05 М гексахлорофена в 0,1 М фосфатном буферном растворе (рН=8,0) [90]

h_{corr}^* , см	Постоянный предельный ток		I_p , мкА	h_{corr}^* , см	Постоянный предельный ток		I_p , мкА
	i_l , мкА	$i_l \cdot h^{-1}_{corr}$, мкА·см ⁻¹			i_l , мкА	$i_l \cdot h^{-1}_{corr}$, мкА·см ⁻¹	
39,9	0,265	0,0066	0,268	54,9	0,350	0,0064	0,266
44,9	0,280	0,0062	0,270	59,9	0,370	0,0062	0,268
49,9	0,310	0,0062	0,268	64,9	0,440	0,0067	0,270

* h_{corr} — высота ртутного столба, исправленная на обратное давление.

переменноточковая полярографическая волна. Волна активной составляющей переменного тока симметрична относительно потенциала пика, и полуширина равна 90 мВ, что близко к теоретическому значению для обратимого одно-электронного восстановления. Потенциал пика (—1,1 В отн. нас.КЭ) и потенциал полуволны ($E_{1/2}$ = —1,02 В отн. нас.КЭ) не зависят от рН в интервале от 6 до 11, а это значит, что ионы водорода не участвуют в скоростноопределяющей стадии.

Влияние высоты ртутного столба на высоты волн было исследовано путем регистрации полярограмм 0,1 и 0,05 ммоль/л гексахлорофена в фосфатном буферном растворе (рН=8) при различных высотах ртутного столба. Как показывают данные табл. 7.8, высота переменноточковой волны не зависит от высоты ртутного столба, а следовательно, и от периода капания, в то время как предельный ток постоянноточковой волны линейно увеличивается с ростом высоты ртутного столба; следовательно, ток контролируется адсорбционным процессом.

Переменноточковые полярограммы этого лекарственного вещества, зарегистрированные в нефазочувствительном варианте, показали, что фоновый ток понижается при потенциалах, более положительных, чем потенциал пика; это означает, что на поверхности электрода адсорбируется окисленная форма электроактивного вещества.

Полярограммы различных количеств гексахлорофена в 0,1 М фосфатном буферном растворе (рН=8) показали, что высота переменноточковой волны пропорциональна объемной концентрации этого лекарственного вещества в интервале от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ М (табл. 7.9).

Вследствие сильной адсорбции деполаризатора величина I_p/c при более высокой объемной концентрации уменьшается, однако полярограммы все же вполне воспроизводимы. Когда концентрация гексахлорофена уменьшается ниже 10^{-5} М, воспроизводимые волны получаются только при относительно больших периодах капания. Данные табл. 7.9 были получены при

Таблица 7.9. Переменноточковые полярографические данные для восстановления гексахлорофена в различных концентрациях в 0,1 М фосфатном буферном растворе (рН=8,0) [90]

c , ммоль·л ⁻¹	I_p , мкА	I_p/c , мкА/(ммоль· л ⁻¹)	c , ммоль·л ⁻¹	I_p , мкА	I_p/c , мкА/(ммоль· л ⁻¹)
0,100	0,415	4,15	0,0075	0,041	5,53
0,050	0,270	5,40	0,0050	0,028	5,60
0,025	0,138	5,52	0,0010	0,005	5,60
0,010	0,056	5,60			

высоте ртутного столба 45 см, что отвечает периоду капания 6 с. При низких концентрациях этого лекарственного вещества постоянноточковая полярографическая волна плохо выражена и при концентрациях ниже $5 \cdot 10^{-5}$ M волна полностью исчезает. Следовательно, для определения малых количеств гексахлорофена применима только фазочувствительная переменноточковая полярография.

На основании экспериментальных результатов для гексахлорофена предполагаются следующие электродные реакции:



где RCI — гексахлорофен.

Таким образом, гексахлорофен дает очень хорошо выраженную переменноточковую полярографическую волну на капающем ртутном электроде. Это лекарственное вещество можно легко определить с помощью фазочувствительного переменноточкового полярографа в интервале концентраций от 0,4 до 40 мкг·мл⁻¹. Предел обнаружения составляет около 100 нг·мл⁻¹. Высота пика не зависит от pH в интервале от 6 до 11. Предлагаемый метод определения этого лекарственного вещества является очень быстрым и селективным, и он более чувствителен, чем спектрофотометрические методы. К сожалению, переменноточковая волна в присутствии таких поверхностно-активных веществ, как белки, деформируется. Следовательно, гексахлорофен должен быть выделен из биологических проб перед полярографическим определением.

Предыдущие примеры были выбраны преднамеренно, так как рассматриваемые процессы характеризуются значительными усложнениями механизма. Другие примеры, демонстрирующие методологию и предел использования переменноточковой полярографии, читатель может почерпнуть непосредственно из литературы [91—96]. Эти работы включают определение взрывчатых веществ [91], нитрилотриуксусной кислоты [92], олова в сплавах [93], растворенного кислорода в бензине [94], а также свинца и цинка в смазочном масле [95].

Конечно, эти отдельные работы не раскрывают полностью всех возможностей переменноточковой полярографии, и только путем дальнейшего детального изучения оригинальной литературы и выполнения переменноточковых полярографических опытов можно оценить для себя возможности этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Fleet, R. D. Jee. *Electrochemistry*, vol. 3, Special. Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1973.
2. G. C. Barker, R. L. Faircloth. In *Advances in Polarography* (I. S. Longmuir, ed.), Pergamon, Oxford, 1960, p. 313.
3. G. C. Barker, I. L. Jenkins. *Analyst* 77, 685 (1952).
4. J. H. Sluyters, J. S. M. C. Brenkel, M. Sluyters-Rehbach. *J. Electroanal. Chem.*, 31, 201 (1971).
5. I. Ruzic. *J. Electroanal. Chem.*, 39, 111 (1972).
6. G. C. Barker. *J. Electroanal. Chem.*, 41, 95 (1973).
7. B. Breyer, H. H. Bauer. In *Alternating Current Polarography and Tensam-*

- motry, Chemical Analysis Series (P. J. Elving and I. M. Kolthoff, eds.), Interscience New York, 1963, vol. 13.
8. D. E. Smith. Applications of Minicomputers to Measurement of Faradaic Admittance. Topics in Pure and Applied Electrochemistry, SAEST, Karaikudi, India, 1976.
9. D. E. Smith. In Electroanalytical Chemistry (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1966, vol. I, chap. I.
10. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. In Electroanalytical Chemistry (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1970, vol. IV.
11. D. E. Smith, C. R. C. Crit. Rev. Anal. Chem., 2, 247 (1971).
12. D. E. Smith. Computers in Chemistry and Instrumentation, 2, 369 (1972).
13. A. M. Bond. Anal. Chem., 44, 315 (1972).
14. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. J. Electroanal. Chem., 14, 169 (1967); 14, 181 (1967).
15. D. E. Smith, T. G. McCord. Anal. Chem., 40, 474 (1968).
16. I. Ruzic, D. E. Smith. Anal. Chem., 47, 530 (1975).
17. H. H. Bauer, P. J. Elving. Electrochim. Acta, 2, 240 (1960).
18. A. M. Bond, A. B. Waugh. Electrochim. Acta, 15, 1471 (1970).
19. J. E. B. Randles, K. B. Somerton. Trans. Faraday Soc., 48, 951 (1952).
20. A. A. Moussa, H. M. Sammour. J. Chem. Soc., 1960, 2151.
21. A. M. Bond, R. J. Taylor. J. Electroanal. Chem., 28, 209 (1970).
22. B. J. Huebert, D. E. Smith. J. Electroanal. Chem., 31, 333 (1971).
23. A. M. Bond, D. R. Canterford. Anal. Chem., 44, 721 (1972).
24. A. M. Bond. J. Electrochem. Soc., 118, 1588 (1971).
25. A. M. Bond. Anal. Chem., 45, 2026 (1973).
26. A. M. Bond. Talanta, 20, 1139 (1973).
27. A. M. Bond, D. R. Canterford. Anal. Chem., 44, 1803 (1972).
28. A. M. Bond, R. J. O'Halloran. J. Phys. Chem., 77, 915 (1973).
29. A. M. Bond. Talanta, 21, 591 (1974).
30. G. S. Smith. Trans. Faraday Soc., 47, 63 (1951).
31. L. Nemec. J. Electroanal. Chem., 8, 166 (1964).
32. I. M. Kolthoff, J. C. Marshall, S. L. Gupta. J. Electroanal. Chem., 3, 209 (1962).
33. W. B. Schaap, P. S. McKinney. Anal. Chem., 36, 1251 (1964).
34. G. L. Booman, W. B. Holbrook. Anal. Chem., 35, 1793 (1963).
35. D. R. Canterford. Anal. Chem., 46, 763 (1974).
36. E. R. Brown, T. G. McCord, D. E. Smith, D. D. De Ford. Anal. Chem., 38, 1119 (1966).
37. G. C. Barker, R. L. Faircloth. J. Polarogr. Soc., 4, 11 (1958).
38. W. L. Underkofler, I. Shain. Anal. Chem., 37, 218 (1965).
39. H. Blumstein, A. M. Bond. Anal. Chem., 46, 1531 (1974).
40. C. I. Mooring. Polarogr. Ber., 6, 63 (1958).
41. R. Neeb. Z. Anal. Chem., 186, 53 (1962).
42. R. D. Jee. Z. Anal. Chem., 264, 143 (1973).
43. B. Fleet, R. D. Jee, C. J. Little. J. Electroanal. Chem., 43, 349 (1973).
44. H. Blumstein, A. M. Bond. Anal. Chem., 46, 1934 (1974).
45. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, I. Ruzic, D. E. Smith. Anal. Chem., 48, 872 (1976).
46. A. M. Bond. Anal. Chim. Acta, 74, 163 (1975).
47. R. D. Jee. Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 12, 184 (1975).
48. A. L. Juliard. Nature, 183, 1040 (1959).
49. A. L. Juliard. J. Electroanal. Chem., 1, 101 (1959).
50. A. M. Bond. J. Electroanal. Chem., 50, 285 (1974).
51. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, I. Ruzic, D. E. Smith. Anal. Chem., 50, 216 (1978).
52. A. M. Bond, R. J. O'Halloran. Anal. Chem., 47, 1906 (1975).
53. A. M. Bond, B. S. Grabaric. J. Electroanal. Chem., 87, 251 (1978).
54. A. M. Bond. Anal. Chem., 45, 2027 (1973).
55. A. M. Bond, V. S. Biskupsky, D. A. Wark. Anal. Chem., 44, 1551 (1974).
56. A. M. Bond, M. E. Beyer. Anal. Chim. Acta, 75, 409 (1975).
57. A. M. Bond, J. H. Canterford. Anal. Chem., 43, 228 (1971).

58. H. Blutstein, A. M. Bond. *Anal. Chem.*, **46**, 1754 (1974).
59. A. M. Bond, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **46**, 1946 (1974).
60. J. Devay, T. Garai, L. Meszáros, B. Palagyi-Fenyés. *Magyar Kém, Folyóirat*, **75**, 460 (1969).
61. W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **36**, 211 R. (1964).
62. R. Neeb. *Z. Anal. Chem.*, **188**, 401 (1962), **208**, 168 (1965). *Naturwiss.*, **49**, 1 (1962), **49**, 477 (1962).
63. D. Sauer, R. Neeb. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 171 (1977).
64. H. Blutstein, A. M. Bond, A. Norris. *Anal. Chem.*, **48**, 1975 (1976).
65. P. Delahay. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay and C. Tobias, eds). Interscience, New York, 1961, vol. 1, chap. 5.
66. W. A. Brocke, H. W. Nürnberg. *Z. Instrumenten.*, **75**, 291, 315, 355 (1967).
67. G. C. Barker. *Transactions Symposium Electrode Processes*, Philadelphia, 1959, Wiley, New York, 1961, chap. 18.
68. H. P. Agarwal. In *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard., ed.) Dekker, New York, 1974, vol. 7, pp. 161—271.
69. W. A. Brocke. *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 237 (1971).
70. W. A. Brocke. *J. Electroanal. Chem.*, **33**, App. 1 (1971).
71. A. B. Железцов. *Ж. аналит. химии*, **26**, 644, 650 (1971); **27**, 1461 (1972).
72. A. B. Железцов, Р. К. Рафиков. *Ж. аналит. химии*, **28**, 867 (1972).
73. H. H. Bauer, H. B. Herman, P. J. Elving. In *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O. M. Bockris and B. E. Conway, ed.), Plenum Press, New York, 1971.
74. H. Jehring. *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 77 (1969).
75. H. Jehring, E. Horn, A. Reklat, W. Stolle. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 1038 (1968).
76. H. Jehring, W. Stolle. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 1670 (1968).
77. H. Jehring. *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 33 (1969).
78. H. H. Bauer, H. R. Campbell, A. K. Shallal. *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 45 (1969).
79. M. D. Booth, B. Fleet. *Talanta*, **17**, 491 (1970).
80. D. Britz, J. S. Jackson, H. H. Bauer. *Chem. Instrum.*, **3**, 229 (1971).
81. R. F. Evilia, A. J. Diefenderfer. *Anal. Chem.*, **39**, 1885 (1967).
82. T. F. Retajczyk, D. K. Roe. *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 21 (1968).
83. R. de Levie, A. A. Husovsky. *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 181 (1969).
84. H. H. Bauer, D. Britz. *Chem. Instrum.*, **2**, 361 (1970).
85. D. E. Glover, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **43**, 775 (1971).
86. D. E. Glover, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **44**, 1140 (1972).
87. B. J. Huebert, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **44**, 1179 (1972).
88. J. J. Vallon, A. Badinand, C. Bichon. *Anal. Chim. Acta*, **78**, 93 (1975).
89. A. L. Woodson, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **42**, 242 (1970).
90. E. Jacobsen, T. Rojahn. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 320 (1972).
91. J. S. Hetman. *Z. Anal. Chem.*, **264**, 159 (1973).
92. G. den Boef, R. Oostervink, F. Frcese. *Z. Anal. Chem.*, **264**, 147 (1973).
93. T. Mukoyama, T. Yemane, N. Kiva, M. Tanaka. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 83 (1972).
94. I. Ishii, S. Musha. *Rev. Polarogr.*, **16**, 61 (1969).
95. T. Ishii, S. Musha. *Bunseki Kagaku*, **19**, 938 (1970).
96. H. K. Hoff, E. Jacobsen. *Anal. Chim. Acta*, **54**, 511 (1971).

ДРУГИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы, рассмотренные в предыдущих главах, составляют, по мнению автора, основной набор методов, которые необходимы химику-аналитику для выполнения обычного полярографического анализа. Они широко обсуждались в литературе, обеспечены относительно простой аппаратурой и основываются на вполне установленных теоретических принципах. В данной главе кратко обсуждаются другие хорошо развитые полярографические методы, либо уже нашедшие определенное аналитическое применение, либо обладающие в аналитическом аспекте достоинствами.

8.1. КВАДРАТНО-ВОЛНОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

В квадратно-волновой полярографии [1] применяют квадратно-волновое напряжение малой амплитуды вместо синусоидального, используемого в синусоидальной переменноточковой полярографии. Переменный ток определяется путем сравнения токов вблизи окончания каждого полуцикла квадратной волны, и $i-E$ -кривая представляет собой график зависимости переменного тока (или разности токов), сравниваемого на положительных и отрицательных полуциклах квадратных волн, от постоянного потенциала.

В литературе можно найти детальное обсуждение метода квадратно-волновой полярографии [1—6]. По существу своей природы квадратно-волновой полярографический эксперимент, очевидно, подобен высокочастотному импульсному полярографическому эксперименту. Связь его с синусоидальной переменноточковой полярографией также очевидна. Поэтому необходимо дать только краткое резюме особенностей и применения этого метода.

Уменьшение тока заряжения достигается с помощью нескольких особых приемов измерения, которые уже встречались в других методах. Ток заряжения, являющийся результатом роста ртутной капли, уменьшается путем измерения общего тока только в конце жизни капли, когда скорость изменения площади поверхности очень мала. Небольшой вклад тока заряжения, который еще остается из-за роста площади поверхности во время измерения тока, иногда компенсируют путем использования наклоненной квадратной волны (как показано на рис. 8.1), аналогично методу Ильковича и Семерано [7], используемому в постоянноточковой полярографии.

Рис. 8.2 показывает, что метод устранения тока заряжения, являющегося результатом периодической природы сигнала, основан на том же принципе, что и в импульсной полярографии (см. гл. 6). Если на постоянный потенциал налагаются квадратно-волновые импульсы, то в случае диффузионного процесса фарадеевский переменный ток изменяется как функция $t^{-1/2}$. Ток

заряжения изменяется со временем экспоненциально, причем его уменьшение пропорционально $e^{-t/RCdt}$ (где R — омическое сопротивление полярографической цепи, t — время и C_{dl} — емкость двойного слоя). Поэтому переменный ток заряжения уменьшается быстрее, чем фарадеевский ток, а измерения выполняются в конце квадратной волны. Ток заряжения после времени затухания $5RC$ в водных средах практически уменьшается до нуля, так что измерения, сделанные в любой момент времени t_m после периода затухания $5RC$ и перед окончанием квадратно-волнового импульса, могут быть использованы для определения самого благоприятного отношения сигнала к току заряжения или сигнала к помехе. Другим условием уменьшения тока заряжения является то, что значение R следует поддерживать настолько низким, насколько это возможно, так как емкость двойного слоя имеет фиксированное значение.

На рис. 8.3 показана квадратно-волновая полярограмма раствора, содержащего кадмий и индий; ее вид подобен переменноточковой полярограмме со сравнением токов. Согласно Баркеру [5], при малой амплитуде, т. е. при выполнении условия $\Delta E \ll RT/nF$ высота пика I_p для обратимого процесса $A + ne^- \rightleftharpoons B$ выражается следующим уравнением:

$$I_p = \frac{kn^2F^2\Delta E D_A^{1/2}c_A}{RT} \quad (8.1)$$

где k — константа для амплитуды квадратной волны ΔE и заданной частоты; другие символы соответствуют использованным в предыдущих главах.

Подобие сигнала для синусоидальной полярографии очевидно. Уравнения для необратимого случая значительно более сложны, но как и для синусоидальной полярографии, ток на единицу концентрации значительно ниже (см. гл. 7).

Квадратно-волновой переменноточковый метод не используется так широко, как синусоидальный вариант, причем опубликованные данные были получены при фиксированной частоте

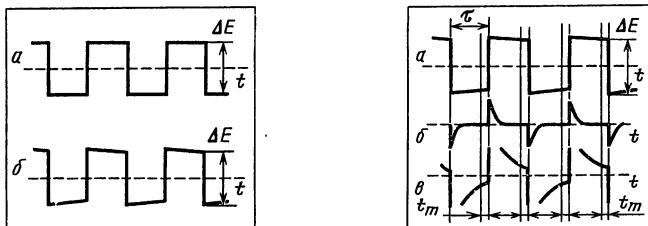


РИС. 8.1. Обычная квадратная волна (а) и наклоненная квадратная волна (б), используемые для уменьшения тока заряжения, образующегося из-за роста площади поверхности КРЭ.

РИС. 8.2. Схематическое изображение периодического поведения налагаемого квадратно-волнового напряжения (а), тока заряжения (б) и фарадеевского тока (в).

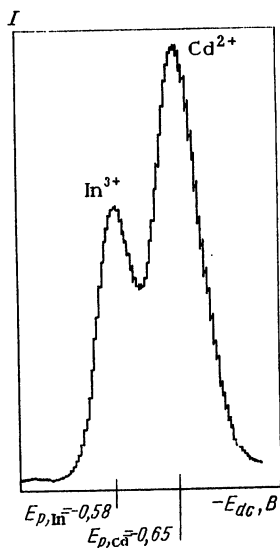


РИС. 8.3. Квадратно-волновая полярограмма $5 \cdot 10^{-5}$ М индия(III) и $1 \cdot 10^{-4}$ М кадмия [6].

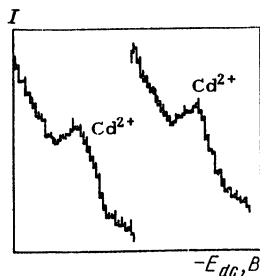


РИС. 8.4. Определение $2 \cdot 10^{-7}$ М кадмия методом квадратно-волновой полярографии. Две последовательные съемки [6].

225 Гц. Однако этот метод с успехом используется при анализе следов, поскольку с его помощью возможно определение некоторых обратимо восстанавливающихся ионов металлов в водных растворах в таких низких концентрациях, как $5 \cdot 10^{-8}$ М [8, 9].

На рис. 8.4 показано определение кадмия вблизи предела обнаружения. Для необратимо восстанавливающихся веществ нижний предел обнаружения около 10^{-6} М. По существу, квадратно-волновая полярография управляется теми же самыми законами, что и фазочувствительная переменноточковая полярография. Оба метода уменьшают ток заряжения в большей степени, чем фарадеевский ток вследствие того, что временная RC -константа процесса заряжения двойного слоя меньше, чем фарадеевского процесса. Угол сдвига фазы, почти равный 90° в синусоидальном методе, и затухание тока в начале полуцикла квадратной волны в сущности эквивалентны малой временной константе, а значит, оба метода эквивалентны. Это было показано автором при использовании трехэлектродной аппаратуры, хотя более ранние данные в литературе указывали на более высокую чувствительность квадратно-волновой полярографии.

Обзор аналитических приложений квадратно-волновой полярографии опубликовал Гейсслер [10]. Химик-аналитик, интересующийся возможными вариантами определений, может обратиться также к работам [8—20]. Другие аспекты теории можно найти в работе Ружича [21].

Так как этот метод близок к синусоидальному варианту переменноточковой полярографии, подробно описанному в гл. 7, то для его усовершенствования используют те же пути, что и в переменноточковой полярографии. Синхронизация начала развертки потенциала с ростом ртутной капли, так что i — E -кривая целиком регистрируется на одной капле, очевидно, является весьма полезным усовершенствованием [22, 23]. Этот прием используется во всех других полярографических методах. Также интересны сообщения о квадратно-волновых полярограммах второго порядка [23—27]. Например, квадратно-волновая интермодуляционная полярография [23, 25, 26] — сложный метод, основанный на том, что квадратная волна состоит только из нечетных гармоник квадратно-волновой основной частоты. Интермодуляция возникает в результате нелинейности электрохимической ячейки, приводящей к появлению небольших фарадеевских токов при частотах, которые четно кратны основной частоте квадратной волны (как исходной метке для отношения временных интервалов). Хотя в оригинальных публикациях об этом не упомянуто, следует ожидать, что должен быть также вклад второй гармоники.

На рис. 8.5 сопоставлены квадратно-волновая и интермодуляционная квадратно-волновая полярограммы с быстрой разверткой напряжения для восстановления Pb^{II} и Cd^{II} в 1 М $HClO_4$. Развертка начиналась при $-0,25$ В отн. нас. КЭ через 4 с после удаления капли и продолжалась 6 с. Квадратно-волновая кривая SW снята при частоте квадратной волны 225 Гц, а интермодуляционная квадратно-волновая кривая $SWIP$ — при частоте квадратной волны 112,5 Гц [25].

Без строгого теоретического доказательства утверждалось, что чувствительность очень низка как для полностью необратимых, так и для истинно обратимых процессов, причем чувствительность максимальна для квазиобратимых электродных процессов. Этот весьма необычный тип селективности мог бы сделать квадратно-волновой интермодуляционный полярограф идеальным средством определения малых количеств компонента в присутствии обратимо или необратимо восстанавливающихся веществ [26]. К сожалению, экспериментально подтвердилась только низкая чувствительность к необратимым процессам. Например, Баркер показал, что Zn^{II} легко может быть определен

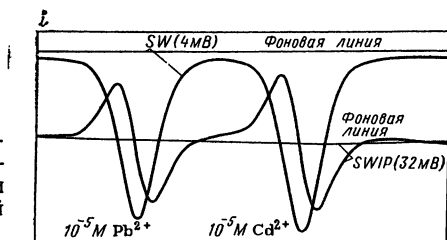


РИС. 8.5. Квадратно-волновая и интермодуляционная квадратно-волновая полярограммы свинца(II) и кадмия(II) в 1 М $HClO_4$ с быстрой разверткой напряжения [25].

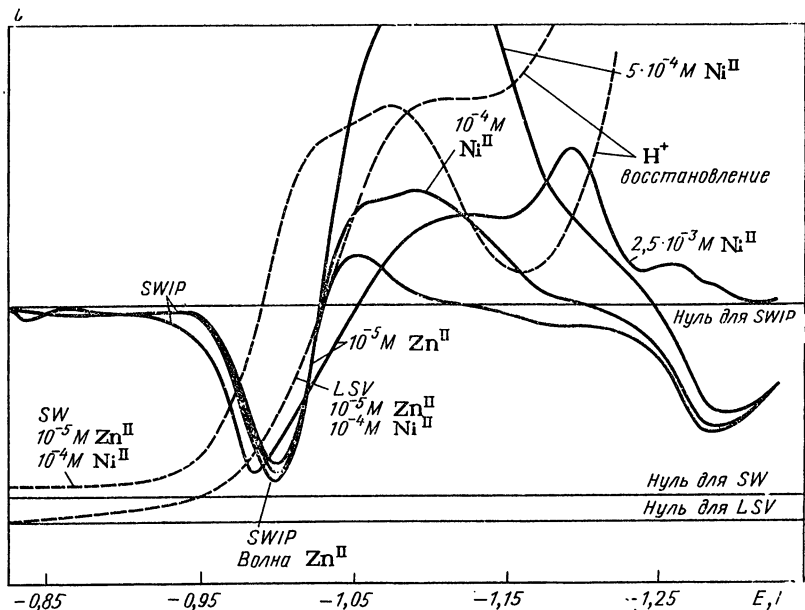


РИС. 8.6. Квадратно-волновая интермодуляционная SWIP (сплошная кривая), квадратно-волновая SW (штриховая кривая) вольтамперограммы и вольтамперограмма с линейной разверткой напряжения LSV (штриховая кривая) 0,2 М раствора HCl, содержащего 10^{-5} М Zn^{II} и различные количества Ni^{II} (электрод сравнения нас.КЭ) [26].

методом квадратно-волновой интермодуляционной полярографии в 0,2 М HCl на уровне ниже 10^{-5} М, даже когда раствор содержит до $2,5 \cdot 10^{-3}$ М никеля(II) (рис. 8.6). Многие полярографические методы (например, импульсная или постоянноточковая полярография) не позволяют разделить квазиобратимую волну цинка(II) и волну необратимого восстановления иона водорода. Кроме того, волна цинка в этих методах быстро маскируется при добавлении никеля(II). Так как обратимость электродного процесса можно доказать так же хорошо, как и необратимость, то метод квадратно-волновой интермодуляционной полярографии, по-видимому, должен иметь много возможных приложений, связанных с этим новым типом кинетической селективности. Однако так как чувствительность для Pb^{II} и Cd^{II} в 1 М $HClO_4$ все же превосходна, то остается вопрос, какая же величина k_s действительно приводит к низкой чувствительности для «истинно обратимого» восстановления. Действительно, интересно было бы знать, не подтвердится ли предположение о низкой чувствительности в случае обратимых процессов, если выполнить полные теоретические расчеты с учетом всех слагаемых второго порядка.

На основании сведений, полученных методом синусоидальной переменноточковой полярографии, можно предположить, что тенсамметрические волны

должны быть и в квадратно-волновом варианте. Новым приложением [28—30] квадратно-волнового тенсамметрического сигнала является оценка приближительной средней молекулярной массы полимеров. На рис. 8.7 показаны тенсамметрические сигналы смеси полиэтиленгликолей, характеризующие четыре разных средних молекулярных массы. Для каждой из этих средних молекулярных масс получают разрешимый пик, и ширина пика является функцией молекулярной массы.

8.2. РАДИОЧАСТОТНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Радиочастотная полярография — другой вариант переменноточковой полярографии, разработанный Баркером [5, 31, 32]. Чтобы применить измерение эффекта фарадеевского выпрямления в решении аналитических задач, он разработал полярографический метод, в котором синусоидальный радиочастотный (от 100 кГц до 6,4 МГц) сигнал ω_1 , модулированный квадратной волной с частотой 225 Гц ω_2 , налагается на развертку постоянного потенциала. Сигнал при частоте 225 Гц измеряется, как и в квадратно-волновой полярографии. Хотя сам Баркер представил этот метод как метод измерения составляющей постоянноточкового выпрямления в присутствии обычного постоянного полярографического тока, но, как показал Рейнмут [33, 34], его можно рассматривать и как вариант интермодуляционной полярографии. Поэтому данный метод представляет собой еще один метод второго порядка, связанный с нелинейностью электрохимической ячейки. Форма волны налагаемого напряжения, очевидно, включает компоненты Фурье с частотами ω_1 , $\omega_1 - \omega_2$ и $\omega_1 + \omega_2$. Поэтому ток при частоте ω_2 можно интерпретировать как фарадеевскую интермодуляцию компоненты частоты ω_1 с двумя побочными частотами. Теоретические трактовки, использующие это определение, дают те же выражения, что и представленные Баркером, который показал, что ток получается таким же, как и ток в обычных переменноточковых условиях, когда используют сигнал с амплитудой от пика до пика, равный потенциалу фарадеевского выпрямления при частоте ω_2 с обратным знаком.

До недавнего времени этот давно известный вариант полярографии в значительной степени игнорировался аналитиками, вероятно, из-за отсутствия аппаратуры достаточно низкого уровня шума для реализации потенциально возможного улучшения характеристик в результате замены обычного квадратно-волнового сигнала вы-

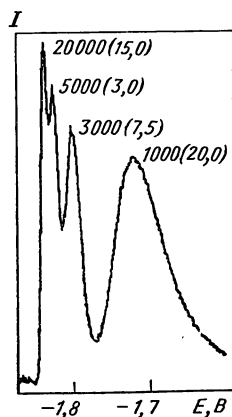


РИС. 8.7. Квадратно-волновая полярограмма с тенсамметрическими волнами смеси полиэтиленгликолей с различными средними молекулярными массами (числа на кривых) в 1 M LiCl. В скобках приведены концентрации компонентов смеси в мг·л⁻¹ [28].

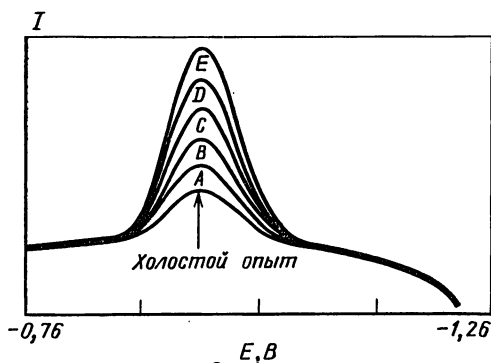


РИС. 8.8. Радиочастотные вольтамперограммы с быстрой разверткой напряжения на КРЭ при добавлении Zn^{II} различной концентрации к $0,2 \text{ M KCl} + 2 \cdot 10^{-4} \text{ M HCl}$:

A — 10^{-8} ; B — $2 \cdot 10^{-8}$; C — $3 \cdot 10^{-8}$; D — $4 \cdot 10^{-8}$; E — $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
(электрод сравнения нас.КЭ) [23].

сокочастотным сигналом, модулированным квадратной волной [26]. Однако Баркер с сотр. теперь уже разработали многофункциональный полярограф [23, 26], который отвечает необходимым/ требованиям. Они применяют модулированный (225 Гц) сигнал с частотой 72 кГц, и обычное квадратно-волновое устройство используется для измерения сигнала, который возникает вследствие нелинейности ячейки. Хотя измеряемый сигнал может быть меньше, чем в соответствующем квадратно-волновом эксперименте, зато часто понижается уровень шума и повышается точность, что обеспечивает значительные возможности при определении низких концентраций. Радиочастотный метод очень сложен с теоретической точки зрения, но в исполнении весьма прост [26]. Шмидт и Штакельберг [4] рассмотрели основные положения радиочастотной полярографии. Рис. 8.8 иллюстрирует чувствительность и воспроизводимость линии фона; для обратимых систем этот метод с применением КРЭ и высококачественной аппаратуры в условиях быстрой развертки напряжения позволяет определять в водных растворах концентрации ниже 10^{-8} M . Как и для всех переменноточковых методов, чувствительность понижается с уменьшением обратимости. Утверждают, что для необратимо восстанавливающихся веществ чувствительность составляет 10^{-7} M [4].

Области использования радиочастотной полярографии за последнее время значительно расширились, что объясняется очень высокой чувствительностью, получаемой этим методом. Основная трудность, которую автор испытывает в связи с этим методом, связана с терминологией. Помимо необходимости рассматривать его или как метод, основанный на фарадеевском выпрямлении, или как разновидность интермодуляционной полярографии (как отмечалось при ознакомлении с методом), положение усложняется еще тем, что, по-видимому, термины радиочастотная, высокочастотная и детекторная полярография относятся к одному методу. Буквальные переводы русской терминологии вносят дополнительные сложности. Однако предполагая, что автор правильно оценивает положение обсуждаемого метода в отдельных статьях, уместны следующие утверждения.

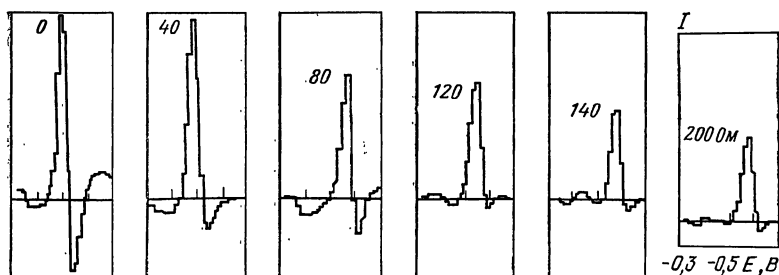


РИС. 8.9. Влияние внешнего сопротивления (числа на кривых) на вид радиочастотной полярограммы. Раствор $1 \cdot 10^{-5} \text{ M Pb}^{II}$ в $0,5 \text{ M KNO}_3$ (электрод сравнения донная ртуть) [35].

Камбара и сотр. [35], основываясь на оценке данных ряда экспериментов, заключили, что радиочастотная полярография — один из лучших полярографических методов анализа. Эти ученые представили теоретические выражения и проверили их экспериментально для зависимости высоты волны от концентрации и оценки влияния сопротивления ячейки. Васильева и сотр. [36, 37] изучили влияние скорости развертки напряжения на форму радиочастотной вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде. Кроме работы Баркера, отмеченной выше, другие аппаратные достижения упоминаются в работах [38—40]. Из теоретических и экспериментальных соображений, представленных в работе Камбары, и из других данных следует, что для получения оптимальных характеристик, вероятно, требуется трехэлектродная система, такая, какую использовал Баркер в своей недавней работе, так как чувствительность обратно пропорциональна нескомпенсированному сопротивлению [35]. В большинстве теперь уже устаревших работ трехэлектродный

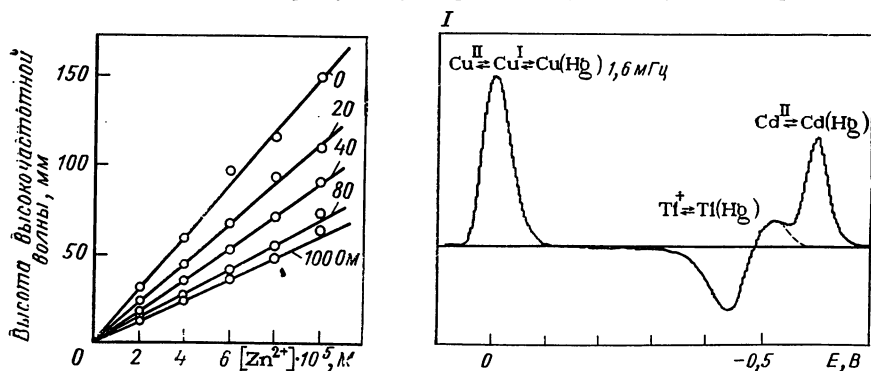


РИС. 8.10. Градуировочные кривые для Zn^{II} в 1 M KCl в зависимости от внешних сопротивлений (числа на кривых) [35].

РИС. 8.11. Высоочастотные полярограммы Cu^{II} , Tl^I и Cd^{II} в $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (электрод сравнения нас.КЭ) [31].

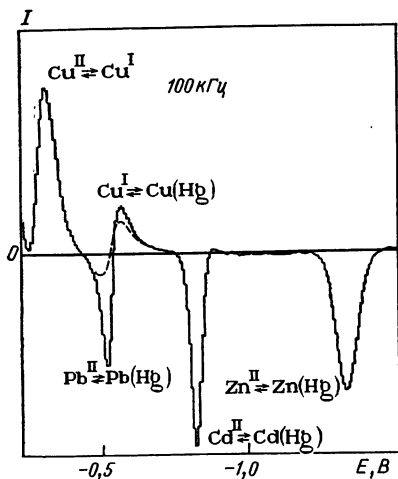


РИС. 8.12. Радиочастотные полярограммы Cu^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} и Zn^{II} в 2 М $\text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{ М NH}_4\text{Cl}$ (электрод сравнения нас. КЭ) [31].

вариант не использовался; поэтому на многих приведенных кривых, видимо, имеются значительные искажения формы и других параметров полярограмм.

Данные аналитических определений различных веществ приведены в работах [39—46]. Из более новых работ и даже из ранних исследований Баркера [31] очевидно, что форма радиочастотных полярограмм сильно зависит от кинетики электродного процесса и от нескомпенсированного сопротивления. На рис. 8.9—8.13 приведены некоторые типичные примеры радиочастотных полярограмм, которые подтверждают их перечисленные особенности.

Теория, учитывающая все аспекты кинетики и другие детали, еще не достигла той степени совершенства, которая получена для других методов, описанных в предыдущих главах, так что химик-аналитик некоторое время часто будет вынужден еще применять при использовании этого метода эмпирический подход. Очевидно, однако, что при очень высоких частотах, используемых в этом методе, лишь немногие электродные процессы будут обратимыми или диффузионными. Было показано, что эта существенная зависимость электродных процессов от кинетики может быть использована в синусоидальной переменноточковой полярографии.

Особенностью радиочастотного метода, которая иногда важна, является то, что он позволяет разделить вещества, восстанавливающиеся при близких потенциалах, так как

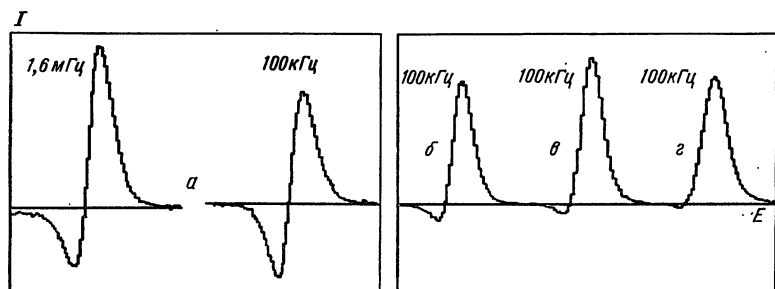


РИС. 8.13. Радиочастотные полярограммы $2 \cdot 10^{-5} \text{ М Cd}^{\text{II}}$ в разных средах: а—1 М KNO_3 ; б—0,5 М K_2SO_4 ; в—1 М KF ; г—1 М HClO_4 . [31].

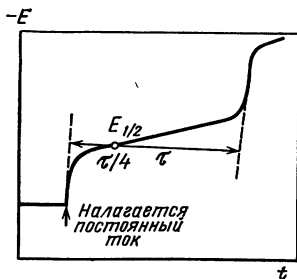


РИС. 8.14. Хронопотенциограмма простого электродного процесса.

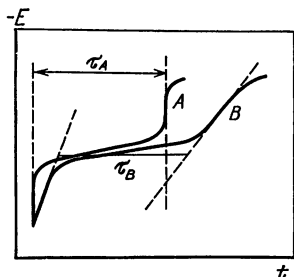


РИС. 8.15. Хронопотенциограммы:

A — кривая теоретической формы; *B* — кривая, сильно искаженная емкостными эффектами.

симметричность волны сильно зависит от кинетики реакции. Это может привести, например [26], к более четкой идентификации органического вещества, так как часто получают волны характерной формы. Однако еще предстоит выполнить много практических работ с аналитическими примерами, чтобы выявить свойственные методу радиочастотной полярографии достоинства и недостатки, которые необходимо знать аналитику-практику. Можно надеяться, что такая информация появится в недалеком будущем, так как прогноз относительно радиочастотной полярографии всегда был многообещающим с момента ее возникновения около 20 лет тому назад.

8.3. ХРОНОПЕНЦИОМЕТРИЯ

В хронопотенциометрии измеряют и интерпретируют $E-t$ -кривые. При измерениях, как описано в гл. 2, контролируют ток между рабочим и вспомогательным электродами гальваностатической системы. Хронопотенциограмма, представляющая собой график зависимости потенциала от времени, может быть использована в принципе для ряда аналитических приложений или исследования кинетики электродных процессов. На рис. 8.14 в качестве примера показана хронопотенциограмма простого электродного процесса: $A + ne^- \rightleftharpoons B$. До начала электролиза в растворе содержится только *A*, и это вещество имеет относительно окислительный (положительный) потенциал. При включении тока, как только начинается электролиз, некоторое количество *A* восстанавливается в *B*, и потенциал рабочего электрода становится более восстановительным (отрицательным). Если электрохимический процесс обратим, то потенциал рабочего электрода подчиняется уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_A(x=0)}{c_B(x=0)} \quad (8.2)$$

где x — расстояние от поверхности электрода.

В течение периода, когда отношение $c_{A(x=0)}/c_{B(x=0)}$ близко к единице, потенциал изменяется со временем медленно. По мере протекания электролиза концентрация А уменьшается и наступает момент, когда концентрация А становится недостаточной, чтобы обеспечить весь постоянный ток, несмотря на то, что А диффундирует к поверхности электрода (предполагается, что раствор не перемешивается и в нем присутствует достаточно фонового электролита для устранения миграции). Концентрация А вблизи поверхности электрода падает до ничтожно малой, и ток смещает потенциал электрода к новому значению, при котором может протекать другая реакция. На этой стадии потенциал изменяется быстро. Время от начала электролиза до момента быстрого изменения потенциала называют переходным временем (см. рис. 8.14).

В условиях линейной диффузии в перемешиваемом растворе переходное время τ (в с) выражается уравнением Санда:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_A^{1/2} c_A}{2i} \quad (8.3)$$

где i — постоянный ток; остальные символы используются, как и прежде.

Для химика-аналитика могут быть интересными две особенности: пропорциональность $\tau^{1/2}$ концентрации и независимость $\tau^{1/2}$ от электрохимической кинетики (k_s), так же как независимость предельного тока, описываемого уравнением Ильковича, в постоянноточковой полярографии. Поэтому в принципе параметр τ должен был бы найти значительное аналитическое применение, но даже беглый взгляд на $E-t$ -кривую, вероятно, должен сильно обескураживать химика, привыкшего иметь дело с симметричными или почти симметричными кривыми в форме пика с высотой, прямо пропорциональной концентрации, как, например, в дифференциальной импульсной полярографии. Если бы даже других ограничений в хронопотенциометрии не было, то необходимость вычисления τ из $E-t$ -кривой, аналитически невыгодной формы, мешало бы ее широкому использованию (кривая на рис. 8.14 является идеальной, а реальную кривую обычно оценить много труднее).

На ранней стадии развития хронопотенциометрии этот метод анализа оптимистически рассматривался как достаточно точный и чувствительный [47—49] с возможностью определения таких малых концентраций, как 10^{-6} М ([48], с. 214). Однако вскоре появились другие оценки: Лингейн [50] указывает концентрацию 10^{-3} М в качестве нижней границы, мнение Рейнмута было также, по меньшей мере, неблагоприятным [51], а Дэвис [52] утверждал:

«Как аналитический метод хронопотенциометрия, конечно, не так полезна, как постоянноточковая полярография. Концентрационный интервал, который может быть измерен, не распространяется ниже примерно 10^{-4} М, если требуется точность лучше, чем несколько процентов».

В семидесятых годах Бос и Ван Дален [53] подвергли критике ранние данные:

«Хронопотенциометрия страдает от двух недостатков, которые могут быть легко подтверждены, но никогда четко не признавались в литературе: (а) результаты неправильны, за исключением полученных в благоприятных обстоятельствах, (б) воспроизводимость измерений плоха. Причины этих недостатков довольно сложны, но из широких предварительных экспериментальных исследований нам стало ясно, что имеются два основных фактора: (1) необычайно большое влияние загрязнений и (2) мешающее действие емкостного тока».

Всем аналитикам, использующим хронопотенциометрию в своих исследованиях, рекомендуется ознакомиться со статьей Боса и Ван Далена. Помимо того, что они рассмотрели этот метод в перспективе, они разработали значительно лучшую аппаратуру по сравнению с использованной в более ранних работах и все же смогли точно определить концентрации таллия и свинца только до 10^{-5} М. Старрок с сотр. [54, 55] совсем недавно применили еще больше электронных и других усовершенствований ряда электроаналитических методов, чтобы в конце концов разобраться в аналитических возможностях хронопотенциометрии. Однако в обоих этих исследованиях работа все же была предпринята скорее на модельной, чем на реальной задаче, т. е. на системах, с которыми можно было бы справиться почти тривиально с помощью описанных ранее многих методов с регулируемым потенциалом.

Из вышесказанного большинству читателей должно быть ясно, что метод хронопотенциометрии с регулируемым током не относится к аналитическим методам, которые предпочитает автор, и он, по-видимому, не может конкурировать со многими методами с регулируемым потенциалом. Вместо того, чтобы обсуждать все варианты хронопотенциометрии, приведенные в обширной литературе по данному вопросу, вероятно, полезнее завершить обсуждение хронопотенциометрии кратким сопоставлением наиболее важных особенностей этого гальваностатического и потенциостатических методов и затем привести пример применения хронопотенциометрии для изучения кинетики электродных процессов.

Внешне потенциостатические и гальваностатические методы в современном аппаратном оформлении очень похожи. Как показано в гл. 2, конструкции потенциостата и гальваностата тесно связаны, и в выпускаемых промышленностью приборах обычно даже предусмотрен переход от одного варианта к другому. Конструкция несложного гальваностата, вероятно, проще, но гальваностат, позволяющий вносить поправку на емкостные токи, в конечном счете оказывается более сложным, чем эквивалентный прибор, основанный на потенциостатировании. Однако математическая трактовка обоих методов в основе своей различна. В гальваностатическом эксперименте граничные условия для решения интегральных уравнений основываются на

известной функции тока или известном потоке у поверхности электрода, в то время как в потенциостатическом эксперименте в качестве граничного условия используют зависимость от потенциала собственно концентрации, а не градиента концентрации. Оказывается, что математическая трактовка для гальваностатических методов часто значительно проще и почти всегда получаются решения в явной форме. Относительная популярность хронопотенциометрии как метода исследования растворов и кинетики электродных процессов, вероятно, является прямым следствием этого обстоятельства. В последующем обсуждении будет представлен пример теоретического рассмотрения электрохимического процесса в условиях хронопотенциометрии.

Недостатком гальваностатических методов является большее и непрерывное влияние заряжения двойного слоя. Это, как упомянуто выше, одна из основных причин очень ограниченного применения хронопотенциометрии в аналитической работе, где значительный интерес представляют низкие концентрации и вследствие этого токи заряжения. Исследования кинетики электродных процессов с использованием хронопотенциометрии обычно можно выполнить при концентрациях выше 10^{-3} М, когда соотношение фарадеевского тока к току заряжения относительно благоприятно. В потенциостатическом эксперименте заряжение двойного слоя происходит в самый начальный момент эксперимента. В гальваностатическом варианте регулируемый ток делится между фарадеевским процессом и процессом заряжения, и так как потенциал изменяется в течение всего эксперимента, то заряжение двойного слоя происходит непрерывно и к тому же так, что компенсировать его трудно [53]. Например, если наложить постоянный ток I , то ток, идущий на фарадеевскую реакцию, i_F , будет равен

$$i_F = I - i_C \quad (8.4)$$

Во время электролиза на заряжение двойного слоя расходуется не постоянная доля тока I вследствие изменения наклона кривой, так что ток, фактически используемый для электролиза, во времени уменьшается, а это приводит к увеличению переходного времени (рис. 8.15). Кроме того, изменение потенциала в конце переходного времени становится менее крутым, поскольку на процесс заряжения продолжает расходоваться часть тока (см. рис. 8.15); это приводит к уплощению подъема и затруднению определения τ . Присутствие примесей в растворе, конечно, тоже будет вызывать осложнения, поскольку они уменьшают ток, расходуемый на исследуемое электрохимически активное вещество, что приводит к увеличению переходного времени. Это означает, что волны не аддитивны, как в таких потенциостатических методах, как постоянноточковая полярография, и определение смеси веществ становится сложным. Из обсуждения становится вполне понятно, почему в аналитической работе предпочтительны потенциостатические методы.

Как и следовало ожидать, форма $E-t$ -кривой в гальваностатических методах, как и в случае $i-E$ -кривых в полярографии, зависит от кинетики электродных процессов.

В условиях линейной диффузии к плоскому электроду, когда вначале присутствует только вещество А в концентрации c_A , система $A + ne^- \rightleftharpoons B$ описывается уравнениями

$$\frac{\partial c_A(x, t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \quad (8.5a)$$

$$\frac{\partial c_B(x, t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B(x, t)}{\partial x^2} \quad (8.5b)$$

При $t=0$

$$c_A(x, t) = c_A \quad (8.6)$$

$$c_B(x, t) = 0$$

При $x \rightarrow \infty$

$$c_A(x, t) \rightarrow c_A \quad (8.7)$$

$$c_B(x, t) \rightarrow 0$$

При условии равенства потоков получают выражение

$$D_A \left[\frac{\partial c_A(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_B \left[\frac{\partial c_B(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (8.8)$$

а при условии градиента концентрации, определяемом уравнениями (8.6) и (8.7), — выражение

$$D_A \left[\frac{\partial c_A(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (8.9)$$

Уравнения (8.5) — (8.8) те же, что использовались в других разделах, а уравнение (8.9), условие градиента концентрации, заменяет концентрационное условие в потенциостатических методах.

Если

$$i(t) = i \text{ (постоянный)} \quad (8.10)$$

как в случае хронопотенциометрии, то

$$c_A(0, t) = c_A - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_A^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (8.11)$$

$$c_B(0, t) = \frac{2it^{1/2}}{nFAD_B^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (8.12)$$

Для обратимого процесса справедливо уравнение Нернста, и подстановка в него уравнений (8.11) и (8.12) дает

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_A - \frac{i^{1/2}}{nFAD_A^{1/2}\pi^{1/2}}}{i^{1/2} \frac{2i}{nFAD_B^{1/2}\pi^{1/2}}} \quad (8.13)$$

Для частного случая, когда электролиз завершен, $c_A(0, t) = 0$ и $t = \tau$. Подстановка этого условия в уравнение (8.11) приводит к уравнению Санда (8.3). Использование уравнения Санда для получения выражения для c_A дает

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (8.14)$$

где

$$E_{\tau/4} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} \quad (8.15)$$

Следует обратить внимание на то, что, когда $t = \tau/4$, E равно обратимому полярографическому потенциалу полуволны $E'_{1/2}$.

На рис. 8.14 показана обратимая хронопотенциограмма. Из уравнения (8.14) следует, что критерием обратимости служит прямолинейность графика $E - \lg[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ с наклоном $2,303 RT/nF$ или $|E_{1/4} - E_{3/4}| = 47,9/n$ мВ при 25°C ; совершенно очевидна аналогия с полярографическими уравнениями.

Для полностью необратимого электродного процесса с учетом кинетических параметров k_f и α получают выражение

$$E = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFAc_A k_f}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right) \quad (8.16)$$

или

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFAc_A k_s}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right) \quad (8.17)$$

Начало необратимой волны при $t = 0$ зависит от величин αn и k_s , и по сравнению с обратимым процессом кривая сдвинута к более отрицательным потенциалам. Для необратимого процесса график $E - \lg[1 - (t/\tau)^{1/2}]$ прямолинейный с наклоном $2,303 RT/\alpha nF$. Из этого графика можно определить величины αn и k_s . Для необратимой волны при 25°C

$$|E_{1/4} - E_{3/4}| = \frac{33,6}{\alpha n} \text{ мВ}$$

Если за обратимым электродным процессом следует химическая реакция, то вся $E - t$ -кривая смещается к менее отрицательным потенциалам, как этого и следовало ожидать, исходя из аналогии с полярографией. Количественные соотношения для этого ЕС-механизма, а также для случая СЕ, диспропорционирования, димеризации, адсорбции и так далее для хронопотенциометрии и связанных с нею методов постоянного тока были получены (см., например, [52, 56—71]).

Множество статей, включая рассмотренные ранее, было посвящено также вариантам хронопотенциометрии с другими видами регулирования тока [52, 66, 67]. Например, в хронопотенциометрии с обращением тока [62, 66, 68, 71] направление тока изменяется на обратное в момент окончания переходного времени. Таким образом, электрохимически активное вещество

подвергается обратному электрохимическому превращению при условии, конечно, что оно способно участвовать в этой реакции, т. е. после восстановления продукт окисляется обратно или наоборот, как и в методах потенциостатической циклической вольтамперометрии (см. гл. 5). При использовании хронопотенциометрии с обращением тока, или циклической хронопотенциометрии (направление тока меняется на обратное несколько раз), получают много полезной информации об электродном процессе.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что, хотя некоторые авторы рекомендуют хронопотенциометрию как аналитический метод, самое большое значение, она, по-видимому, должна иметь при исследовании кинетики электродных процессов. В этом отношении она имеет такие же возможности, как и описанные в гл. 6 потенциостатические методы — вольтамперометрия с линейной разверткой напряжения и циклическая вольтамперометрия. Например, теоретические зависимости в хронопотенциометрии справедливы для коротких переходных времен (от десятых долей секунды до десятков секунд); поэтому этот метод можно применить к КРЭ с большими периодами капания, скажем, 10 с. В конце жизни капли применяют импульс постоянного тока продолжительностью доли секунды, и $E-t$ -кривая регистрируется на электроде с постоянной площадью поверхности [66].

Таким образом, преимущества, связанные с ртутными электродами, могут быть использованы также и в хронопотенциометрии. Применение твердых или стационарных ртутных электродов в хронопотенциометрии, конечно, также чрезвычайно просто. С помощью хронопотенциометрии можно измерять скорости переноса электрона и сопряженных химических реакций, на несколько порядков более быстрые, чем методом постоянноточковой полярографии. Однако большинство этих измерений можно выполнить также и многими потенциостатическими методами, обсужденными в предыдущих главах. Так как эти методы имеют значительную ценность как в аналитической химии, так и при интерпретации электродных процессов, то использование хронопотенциометрии специалистами-неэлектрохимиками, чьей основной целью является аналитическое определение электрохимически активных веществ, представляется невероятным. Таким образом, даже при определении механизма аналитически используемых электрохимических процессов, например, в оценке обратимости или необратимости, маловероятно, чтобы метод хронопотенциометрии стал самым перспективным [72, 73].

8.4. ПОСТОЯННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ТОКОМ

Обычно измерения в постоянноточковой полярографии выполняются в условиях регулирования потенциала. Однако в случае хронопотенциометрии мы впервые встретились с регулированием тока, и эта идея может быть

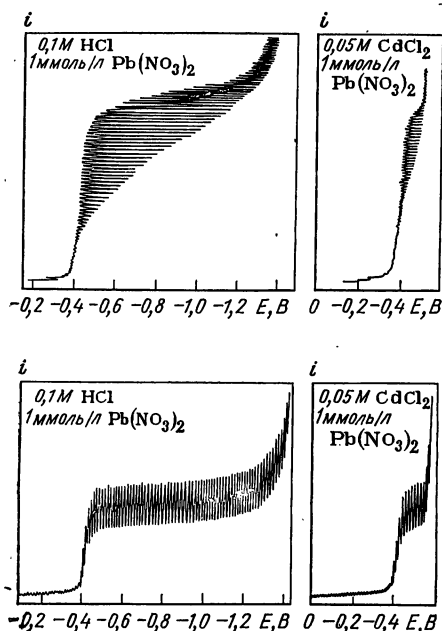


РИС. 8.16. Постоянноточковые полярограммы с контролируемым током (верхние кривые) и с контролируемым потенциалом (нижние кривые) (электрод сравнения нас.КЭ) [76].

использована во многих областях полярографии и вольтамперометрии. Совершенно очевидно, что в постоянноточковой полярографии вместо потенциала в качестве независимой переменной можно регулировать ток, а потенциал в этом случае будет зависимой переменной.

Адамс и др. [74] пользовались неавтоматической аппаратурой для получения вольтамперограмм с регулируемым током на платиновом электроде. Ишибаши и Фуджинага [75—77] развили их работу, и теперь полярограммы с регулируемым током можно получать на КРЭ так же, как и в хорошо известном потенциостатическом ва-

рианте. На рис. 8.16 сопоставлены постоянноточковые полярограммы с контролем потенциала и тока. Неудивительно, что основным отличием метода с контролируемым током является то, что осцилляции, возникающие в связи с ростом и отрывом капли, расположены перпендикулярно оси координат тока. В отличие от обычного полярографического поведения, при котором получаются небольшие колебания потенциала в результате колебаний тока при данном потенциале, наложение постоянного тока на КРЭ вызывает большие колебания потенциала, увеличивающиеся по мере приближения к предельному току. В начальный момент жизни капли, когда мгновенный диффузионный ток мал, постоянный ток, более высокий, чем этот мгновенный диффузионный ток, смещает потенциал КРЭ к таким его значениям, при которых происходит восстановление (или окисление) другого электрохимически активного вещества, фонового электролита или растворителя. Таким образом, при больших значениях тока, как показано на рис. 8.16, в системе 1 ммоль/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HCl}$ происходит одновременное восстановление ионов свинца(II) и водорода, а в системе 1 ммоль/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,05 \text{ M CdCl}_2$ — одновременное восстановление ионов свинца(II) и кадмия(II).

Теоретическая трактовка постоянноточковой полярографии с контролируемым током полностью аналогична случаю с контролируемым потенциалом. Так, например, как ожидается, предельный ток пропорционален концентрации, и одно и то же значение $E_{1/2}$ получают в обоих методах. Сенда, Камбара и Такемори вывели следующее уравнение, опубликованное в работе [76], для предельного тока i_d (случай диффузии) в постоянноточковой полярографии с контролируемым током:

$$i_d = 635nD^{1/2} \text{ cm}^2/\text{s } t^{1/2} \quad (8.18)$$

Для обратимого электродного процесса уравнение i — E -кривой дается в виде [76]

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (8.19)$$

где E измеряется в конце жизни капли.

Несмотря на то, что были продемонстрированы такие достоинства метода с контролируемым током, как отсутствие максимумов и минимумов для некоторых электрохимических процессов [78], эти методы никогда не пользовались такой популярностью в аналитической химии, как их аналоги с контролируемым потенциалом. Недостатки, продемонстрированные в разделе по хронопотенциометрии, присущи едва ли не всем методам с контролируемым током. Так, трудности внесения поправки на ток заряжения и проблемы, связанные с протеканием дополнительного электродного процесса, который неизбежно должен иметь место на некоторой стадии, чтобы поддерживать ток при заданном значении, препятствуют широкому использованию постоянноточковой полярографии с контролируемым током. Однако следует все же заметить, что Кис с сотр. [77—79] в своих работах, используя контролируемое плотность тока, ввели значительное усовершенствование, что делает метод с контролируемым током более конкурентоспособным. При регулировании плотности тока, а не тока, усложнения, обусловленные ростом калли на КРЭ, элиминируются, и поэтому данный метод по простоте выполнения становится, по существу, эквивалентным методу с контролируемым потенциалом.

Вместо работы с контролируемым, но изменяющимся током, как делают обычно, можно выполнять измерения на КРЭ при постоянном токе [80]. В этом случае потенциал КРЭ зависит от концентрации электрохимически активного вещества в растворе, если постоянный ток поддерживать более низким, чем диффузионный ток. Была развита теория этого метода, и он был предложен для аналитической работы в ограниченном интервале концентраций [80].

8.5. ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Данный электроаналитический метод, как и постоянноточковая полярография, был введен Гейровским [81], который назвал его «переменнотоковая осциллографическая полярография», поскольку он применил осциллограф для регистрации $E-t$ -кривых. Шмидт и Штакельберг [4] рассматривали метод как «осциллографическую полярографию по Гейровскому и Форейту». Самое исчерпывающее описание этого метода содержится в книге Кальводы [82] «Методы осциллографической полярографии». Как утверждалось в гл. 5, посвященной вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, которую некоторые авторы также называют осциллографической полярографией, тип регистрирующего устройства является случайным обстоятельством. Например, нет сомнения, что в настоящее время имеются и другие средства регистрации $E-t$ -кривых в методе Гейровского. Поэтому терминология, основанная на использовании слова «осциллограф», рассматривается как неудачная и за неимением лучшего предлагается название «хронопотенциометрия с контролируемым переменным током», поскольку оно по крайней мере информативно, хотя и не полностью удовлетворительно. Конечно, имеется отчетливое сходство с циклической хронопотенциометрией, вкратце упомянутой в разд. 8.3 этой главы.

Метод хронопотенциометрии с контролируемым переменным током аналогичен электролизу с переменным потенциалом. Временная зависимость переменного тока может быть треугольной, квадратной волной или синусоидальной, и $E-t$ -кривая состоит из двух ветвей. В течение одного полупериода пере-

менного напряжения рабочий электрод функционирует как катод, а в следующий полупериод — как анод. Таким образом, как и в постоянноточковой циклической вольтамперометрии, в методе хронопотенциометрии с обращением тока могут наблюдаться стадии окисления и восстановления.

На ртутном электроде в водных средах интервал потенциалов, который может быть использован без окисления ртутного электрода или восстановления катиона фонового электролита, составляет примерно от 0 до -2 В отн. нас.КЭ. Когда применяют КРЭ, все измерения, конечно, выполняют в конце жизни капли, чтобы обеспечить условия сохранения постоянной площади поверхности. Естественно, если используются не ртутные, а другие электроды, то применяют иные интервалы потенциалов. Чтобы ограничить потребление фарадеевского тока на попеременное окисление и восстановление ртути во время наложения переменного тока, на переменный ток налагается постоянный ток. Постоянный ток является катодным и составляет несколько процентов от амплитуды переменного тока.

При условии, что ток настолько мал, что фоновый электролит и растворитель не восстанавливаются, результирующая $E-t$ -кривая изображает ток заряжения. Предполагая, что емкость двойного слоя C_{dl} от потенциала не зависит, получают обычное соотношение:

$$i_c = -C_{dl}A \frac{dE}{dt} \quad (8.20)$$

Так как электролиз не происходит, то ток заряжения i_c равен приложенному току i , который, в свою очередь, определяется амплитудой налагаемого напряжения $V(t) = V \sin \omega t$, если используется синусоидальная волна, и сопротивлением цепи R . Таким образом

$$i_c = i(t) = i \sin \omega t = \frac{V}{R} \sin \omega t \quad (8.21)$$

Из уравнений (8.20) и (8.21) следует, что

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{V}{C_{dl}AR} \sin \omega t \quad (8.22)$$

Интегрируя это выражение, получают:

$$E = \frac{V}{C_{dl}A\omega R} \cos \omega t = \frac{i_c}{\omega C_{dl}A} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad (8.23)$$

Из уравнения (8.23) следует, что потенциал запаздывает по отношению к току на $\pi/2$, пропорционален приложенному току и обратно пропорционален частоте сигнала и дифференциальной емкости двойного слоя.

На приборе для регистрации $E-t$ -кривой должна быть видна кривая, изображенная на рис. 8.17, а. Горизонтальный участок внизу соответствует окислению ртути при потенциале око-

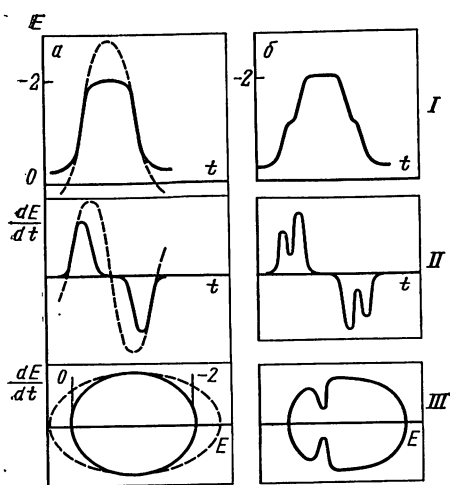


РИС. 8.17. Различные типы кривых, получаемых в хронопотенциометрии с контролируемым переменным током:

I — кривые $E-t$; II — кривые $dE/dt-t$; III — кривые $dE/dt-E$. Фоновый электролит в отсутствие (а) и при наличии (б) восстанавливающихся веществ.

до 0 В отн. нас.КЭ. Горизонтальный участок наверху отвечает восстановлению катиона фонового электролита [например, $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{Hg})$] при потенциале около -2 В отн. нас.КЭ. Восходящая и нисходящая части $E-t$ -кривой соответствуют заряду и разряду двойного электрического слоя. В отсутствие фарадеевских токов окисления ртути и восстановления, скажем, Na^+ , наблюдалась бы штриховая линия, показанная на рис. 8.17, а (то же замечание применимо ко всем штриховым линиям на рис. 8.17).

Химику-аналитику интересны только восходящая и нисходящая части кривой I. При добавлении электрохимически активного вещества в раствор будет наблюдаться форма кривой, показанная на рис. 8.17, б. На $E-t$ -кривой появляется точка перегиба; продолжительность этой «задержки времени» аналогична переходному времени, обсужденному в разделе, посвященном хронопотенциометрии. Для обратимого электрохимического процесса задержки времени на катодной и анодной ветвях образуются при одном и том же потенциале; для необратимого процесса анодная задержка времени или сдвигается к менее отрицательным потенциалам, а катодная — к более отрицательным или же одна из них отсутствует. Для обратимого процесса потенциал точки перегиба близок к $E_{1/2}$. Задержки времени продолжаются от момента достижения потенциала электролиза электрохимически активного вещества до тех пор, пока

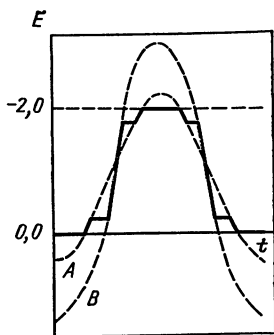


РИС. 8.18. $E-t$ -Кривая при наличии адсорбции:

A — обычная $E-t$ -кривая; B — $E-t$ -кривая для электрода с адсорбированным слоем; сплошная кривая — $E-t$ -кривая, полученная в фоновом электролите, содержащем поверхностно-активное вещество, адсорбирующееся и десорбирующееся при определенных потенциалах.

его концентрация на поверхности электрода не станет равной нулю; поэтому задержки времени пропорциональны концентрации.

Уравнения для обратимого восстановления вывели Мицка [83], Камбара [84] и Мацуда [85]. После того, как завершается восстановление первого электрохимически активного вещества, потенциал снова сдвигается до тех пор, пока не начинается другой электродный процесс, так что задержка времени наблюдается для каждого процесса.

Задержки времени возникают следующим образом. Общий ток равен сумме тока заряжения i_c и фарадеевского тока i_F . В отсутствие электрохимически активного вещества $i = i_c$. Если какое-нибудь вещество восстанавливается, то фарадеевский ток протекает за счет тока заряжения; это эквивалентно утверждению, что потенциал остается почти постоянным, пока ток заряжения и, следовательно, dE/dt не приблизятся к нулю. Поэтому полная кривая содержит информацию о природе электрохимически активного вещества (потенциал задержки времени), его концентрации (длительность задержки) и обратимости электрохимического процесса (взаимное расположение по потенциалу катодной и анодной задержек). Количественная оценка величин задержек, как это можно видеть на рис. 8.17, вследствие характера $E-t$ -кривой, очень неточна. Чтобы улучшить ситуацию, можно получить производную $E-t$ -кривой, как показано на рис. 8.17 IIa и IIб, или же скомбинировать функции E от t и dE/dt от t , чтобы получить новую функцию dE/dt от E (см. рис. 8.17 IIIa и IIIб), которая используется в аналитической работе чаще всего.

Если емкость двойного электрического слоя при определенном потенциале внезапно изменяется из-за адсорбции или десорбции поверхностно-активного вещества, то на $E-t$ -кривой, как показано на рис. 8.18, также появится задержка времени. Поэтому метод хронопотенциометрии с контролируемым переменным током имеет такую же характеристику, что и методы переменноточковой полярографии и вольтамперометрии с быстрой разверткой напряжения, поскольку он чувствителен по отношению к процессам адсорбции.

Автор данной книги не рекомендует метод хронопотенциометрии с контролируемым переменным током в качестве аналитического метода. Кривые $E-t$ имеют неудовлетворительную форму с аналитической точки зрения. Кроме того, метод вольтамперометрии с контролируемым потенциалом и быстрой линейной разверткой напряжения может быть использован для решения тех же проблем и в большинстве случаев с лучшими, по опыту автора, результатами. Можно рекомендовать несколько обзоров [4, 82, 86, 87], в которых высказывается иное мнение об этом методе. Однако в этих сообщениях данный метод редко сравнивается с другими методами, кроме постоянноточковой полярографии, относительно которого, конечно же, имеются

некоторые преимущества. Метод должен превосходить не только постояннотоковую полярографию, но и обладать реальными преимуществами по сравнению с другими современными полярографическими методами, описанными в предыдущих главах. Гейровский и Мицка, например, в своем обзоре [87] отмечают, что «в количественном анализе основное преимущество над классическим (постояннотоковым) полярографическим методом заключается в его скорости... С другой стороны, нижний предел определяемых концентраций, достигаемый этим методом, в среднем на один порядок величины выше. Для аналитических целей наиболее подходящий интервал концентраций — $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ М; в этом интервале относительная ошибка не превышает 5%».

8.6. ПОЛЯРОГРАФИЯ СО СТУПЕНЬКАМИ ЗАРЯДА

В рассмотренных электроаналитических методах в качестве независимых переменных используется контролируемый ток или контролируемый потенциал. В измерениях тока, потенциала и времени, выполняемых в полярографии, переменной величиной, которая также могла бы контролироваться, является заряд. Методы, основанные на использовании контролируемого заряда, носят название кулоностатических или методов со ступеньками заряда, и их аналитическое применение подробно описано Делахеем с сотр. [89—95].

По-видимому, Баркер первым описал и этот метод [31, 96], хотя Рейнмут [97, 98] и Делахей [95], несомненно, первыми применили его для изучения кинетики электродных процессов. Аструк и Бонастре с сотр. [99—105] далее улучшили аппаратуру; другие авторы также сделали свой вклад [106—108], но уже в аналитической области.

В кулоностатической полярографии, или полярографии со ступеньками заряда, потенциал электрода с помощью обычной i — E -кривой устанавливается при таком начальном значении: E_i , при котором фарадеевский ток восстановления (или окисления) практически равен нулю. Затем заряд на электроде быстро (в течение нескольких микросекунд или меньше) изменяется с помощью кулоностата. Скорость заряжения является достаточно большой по сравнению со скоростью электродной реакции, так что, по существу, во время импульса заряда фарадеевский ток не может протекать и весь заряд идет на заряжение двойного слоя. Сообщенный электроду заряд достаточен, чтобы изменить потенциал электрода E до значения E_c , которое должно находиться в области предельного тока или на плато волны на обычной постояннотоковой полярограмме. После заряжения ячейка, по существу, представляет разомкнутую цепь, и таким образом фарадеевский ток может обеспечиваться только с помощью разряда двойного слоя.

Заряд двойного электрического слоя зависит от потенциала электрода относительно электрокапиллярного максимума, т. е. точки нулевого заряда, как это описано в гл. 2:

$$C_{dl}(E - E_m) - C_{dl}(E_C - E_m) = \int_0^t I_d dt \quad (8.24)$$

где I_d — предельный диффузионный ток на единицу площади поверхности; t — время, протекающее с начала электролиза

и предполагается, что C_{dl} не зависит от потенциала.

Как и для большинства полярографических методов, измерение проводят в конце жизни капли, если используется КРЭ, так что предполагаются условия постоянства площади поверхности.

Для (линейной) диффузии:

$$I_d = \pm nFc_A \left(\frac{D_A}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (8.25)$$

(знак \pm для восстановления или окисления соответственно). Комбинируя уравнения (8.24) и (8.25), получают:

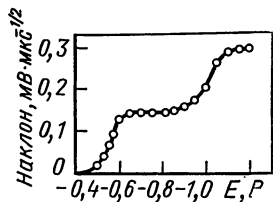
$$\Delta E = E - E_C = \pm \left[\frac{2nFc_A (D_A)^{1/2}}{\pi^{1/2} C_{dl}} \right] t^{1/2} \quad (8.26)$$

Это уравнение описывает в общем виде зависимость E от t при разомкнутой цепи после завершения импульса заряда. Поэтому потенциал пропорционален $t^{1/2}$, и концентрация c_A может быть определена из наклона графика $E-t^{1/2}$.

В методах с контролируемым зарядом трудности, связанные с током заряжения двойного слоя, устранены. Кроме того, измерения выполняют в тот момент, когда заметный общий ток через ячейку не протекает, так что при интерпретации результатов не требуется вводить поправки на омические потери потенциала. Таким образом, значительно уменьшаются трудности проведения эксперимента, связанные с использованием неводных растворителей с высоким сопротивлением, и в анализе следов могут быть использованы значительно более низкие концентрации фоновых электролитов, которые могут содержать примеси. Методом полярографии со ступеньками заряда могут быть определены концентрации вплоть до 10^{-7} М, так что этот метод является очень чувствительным. Несмотря на эти преимущества, сообщения о практических приложениях данного метода немногочисленны. Это может быть связано с недостаточной селективностью (разрешающей способностью метода) и, как сообщалось, с необходимостью для точных измерений перестраивать график данных в реальном масштабе времени на масштаб корень квадратный из времени.

Достоинства метода полярографии со ступеньками заряда в сочетании с ЭВМ и цифровым отсчетом четко показаны в рабо-

РИС. 8.19. Полярограмма со ступеньками заряда 5×10^{-6} М кадмия(II) и $5 \cdot 10^{-6}$ М цинка (электрод сравнения нас.КЭ) [107].



те Кудирка с сотр. [107], который описал аппаратуру, сочетающую преимущества кулоностатического метода с простотой работы и селективностью постоянноточковой полярографии. В варианте Кудирка и сотр. КРЭ выдерживается при таком потенциале, при котором фарадеевский ток, по существу, равен нулю. В конце жизни капли КРЭ быстро сообщается малый заряд. Точки получающейся $E-t$ -кривой обрабатываются на небольшой цифровой ЭВМ, которая автоматически вычисляет наклон и пересечение (E при $t=0$) для первой части $E-t$ -кривой. Затем эксперимент повторяют на следующей капле ртути, используя несколько больший заряд. Когда заряд становится достаточным, чтобы привести потенциал электрода к значению, близкому к значению $E_{1/2}$, наклон увеличивается. Дальнейшее увеличение заряда смещает потенциал электрода в область потенциалов полярографического предельного тока, в которой электроактивное вещество должно давать значение наклона, не зависящее от потенциала. Другими словами, график зависимости наклона от величины пересечения (т. е. E при $t=0$) для возрастающих ступенек заряда, сообщаемого следующим друг за другом каплям КРЭ, должен напоминать постоянноточковую полярограмму с использованием приема сравнения токов и позволять проводить как количественные, так и качественные определения смесей электрохимически активного вещества.

Кривая смеси $5 \cdot 10^{-6}$ М кадмия и $5 \cdot 10^{-6}$ М цинка показана на рис. 8.19, а блок-схема компонентов измерительной системы

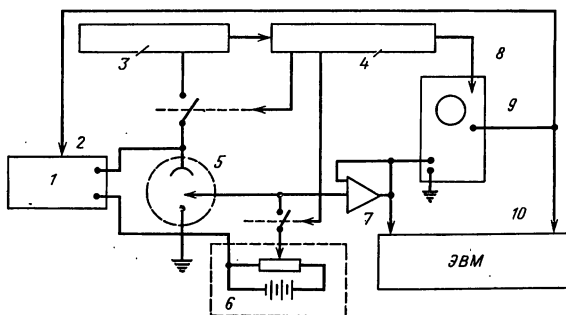


РИС. 8.20. Блок-схема аппаратуры, используемой для регистрации полярограммы со ступеньками заряда, представленной на рис. 8.19 [107]:

1 — импульсный генератор; 2 — вход триггера; 3 — детектор падения капель; 4 — таймер и контролирующее устройство; 5 — ячейка; 6 — источник начального потенциала; 7 — аналого-цифровой вход; 8 — внешний триггер; 9 — задержка триггера; 10 — вход триггера.

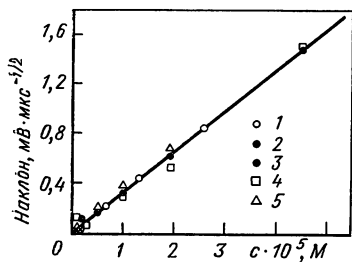


РИС. 8.21. Соотношение между концентрацией восстанавливающегося иона и измеренным предельным наклоном:
1 — Cd^{II} ; 2 — Cd^{II} и Zn^{II} ; 3 — Zn^{II} ; 4 — Zn^{II} и Cd^{II} ; 5 — Ni^{II} [107].

и их взаимосвязь — на рис. 8.20. На рис. 8.21 приведено соотношение между концентрацией и измеряемым наклоном для ряда неорганических веществ. Наклоны были получены в тех областях потенциалов, в которых восстановление отдельных ионов протекало с диффузионными ограничениями, и были получены ожидаемые линейные зависимости.

Аструк и Бонастре [105] сообщили об аналогичном подходе, но они использовали более простое аппаратное оформление. Катценбергер и Даум [108] разработали дифференциальный метод, который, по-видимому, также является весьма успешным. Экспериментальные данные для этого варианта показывают, что предел обнаружения составляет менее 10^{-7} М и что могут быть использованы концентрации фоновых электролитов даже такие низкие, как 10^{-4} М.

Метод со ступеньками заряда, очевидно, должен будет широко использоваться по мере того, как применение малых ЭВМ и микропроцессоров получит широкое распространение (см. гл. 10). Несмотря на достоинства методов с контролируемым зарядом, эти методы, очевидно, еще нужно опробовать при решении многих реальных аналитических задач. Нужно подчеркнуть, что даже самый перспективный метод может быть адекватно оценен только путем решения реальных проблем, а не определения кадмия в дистиллированной воде, содержащей фоновый электролит. Эта задача в отношении кулоностатических методов еще должна быть решена, и их применение в аналитической химии, по существу, еще находится в зачаточном состоянии по сравнению с широко используемыми методами, например, с дифференциальной импульсной полярографией. Будущая работа должна будет включать прямое сопоставление полярографии со ступеньками заряда и, например, дифференциальной импульсной полярографии при решении конкретной аналитической задачи. Тогда и только тогда будет завершена оценка полярографии со ступеньками заряда как современного полярографического метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Barker, I. L. Jenkins. *Analyst*, **77**, 685 (1952).
2. G. C. Barker. *Modern Electroanalytical Methods* (G. C. Charlot. ed.). Elsevier. Amsterdam, 1958, pp. 118—131.

3. B. Breyer, H. H. Bauer. In: Alternating Current Polarography and Tensametry, Chemical Analysis Series (P. J. Elving and I. M. Kolthoff, eds). Interscience, New York, 1963, vol. 13.
4. H. Schmidt, M. von Stackelberg. Modern Polarographic Methods. Academic Press, New York, 1963.
5. G. C. Barker. Anal. Chim. Acta, 18, 118 (1958).
6. J. Havas, B. Juhász, B. Koszegi. Hung. Sci. Instrum., 15(15) (1968).
7. D. Ilkovič, G. Semerano. Collect. Czech. Chem. Commun., 4, 176 (1932).
8. D. J. Ferret, G. W. C. Milner. Analyst, 80, 132 (1955); 81, 193 (1956).
9. D. J. Ferret, G. W. C. Milner, A. A. Smales. Analyst, 79, 731 (1954).
10. M. Geissler. Hung. Sci. Instrum., 1973, 9.
11. E. B. Buchanan, Jr., J. R. Bacon. Anal. Chem., 39, 615 (1967).
12. M. Noshiro, M. Sugisaki. Bunseki Kagaku, 15, 356 (1966).
13. A. Mizuike, T. Miwa, S. Oki. Anal. Chim. Acta, 44, 425 (1969).
14. P. Г. Пау. Заводск. лаб., 28, 18 (1962).
15. E. Sudo, H. Okochi. Bunseki Kagaku, 17, 338 (1968).
16. P. Bersier, F. Z. von Sturm. Z. Anal. Chem., 224, 317 (1967).
17. O. Gürtler, Chu-Xuan-Anh. Microchim. Acta, 1970, 941.
18. A. Mizuike, T. Kono. Microchim. Acta, 1970, 665.
19. N. Yamata. Kuji Seijo, 9, 55 (1971).
20. E. B. Buchanan, Jr., T. D. Schroeder, B. Novosel. Anal. Chem., 42, 370 (1970).
21. I. Ruzič. J. Electroanal. Chem., 39, 111 (1972).
22. G. C. Barker, G. W. C. Milner, H. I. Shalgotzky. Polarography. Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 1957, p. 199.
23. G. C. Barker, A. W. Gardner, M. J. Williams. J. Electroanal. Chem., 42, App. 21 (1973).
24. G. C. Barker. In: Polarography 1964 (G. J. Hills, ed.), Macmillan, London, 1966, vol. 1, p. 25.
25. G. C. Barker, A. W. Gardner, M. J. Williams. J. Electroanal. Chem., 41, App. 1 (1973).
26. G. C. Barker. Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 1975, 171.
27. A. M. Bond, U. S. Flego. Anal. Chem., 42, 2321 (1975).
28. H. Jehrings. J. Electroanal. Chem., 21, 77 (1969).
29. H. Jehrings, E. Horn, A. Reklat, W. Stolle. Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 1038 (1968).
30. H. Jehrings, W. Stolle. Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 1670 (1968).
31. G. C. Barker. In: Transactions on the Symposium on Electrode Processes (E. Yeager, ed.), Wiley, New York, 1961, p. 325.
32. G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner. Nature, 181, 247 (1958).
33. W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 36, 211 R (1964).
34. D. E. Smith. In: Electroanalytical Chemistry (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1966, chap. I.
35. T. Kambara, S. Tahaka, K. Hasebe. J. Electroanal. Chem., 21, 49 (1969).
36. Л. Н. Васильева, Н. В. Лукашенко. Ж. аналит. химии, 25, 412 (1970).
37. Л. Н. Васильева, Н. Б. Коган. Ж. аналит. химии, 26, 1932 (1971).
38. C. L. Roughton, M. Harrison, B. Surfleet. Analyst, 95, 894 (1970).
39. Б. С. Брук, Б. М. Стернберг. Заводск. лаб., 36, 365 (1974).
40. Р. М. Салихджанова, И. Е. Брыксин. Заводск. лаб., 37, 765 (1971).
41. Y. Osajima, K. Matsumoto, M. Nakashima, F. Hashinaga, S. Furutani. Bunseki Kagaku, 20, 1291 (1971).
42. S. Furutani. Bunseki Kagaku, 16, 103 (1967).
43. Л. П. Чернега, В. И. Бодю, Ю. С. Ляликов. Ж. аналит. химии, 26, 1686 (1971).
44. Y. Osajima, M. Nakashima, S. Furutani. Bunseki Kagaku, 16, 1297 (1967).
45. T. Kambara, S. Tanaka, K. Hasebe. J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 88, 644 (1967).
46. G. Wolff, H. W. Nürnberg. Z. Anal. Chem., 224, 332 (1967).
47. P. Delahay, G. Mamantov. Anal. Chem., 27, 478 (1958).
48. П. Делакей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957, гл. 8.

49. C. N. Reiley, G. W. Everett, R. H. Johns. *Anal. Chem.*, **27**, 483 (1955).
50. J. J. Lingane. *Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed. Interscience, New York, 1958, p. 633.
51. W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **38**, 270 R (1966).
52. D. G. Davis. In: *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1966, pp. 157—196.
53. P. Bos, E. Van Dalen. *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 165 (1973).
54. P. E. Sturrock, J. L. Hughey, B. Vandrenil, G. E. O'Brien. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1195 (1975).
55. P. E. Sturrock, B. Vandreuil. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1311 (1975).
56. P. Delahay, T. Berzins. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953); **75**, 4205 (1953).
57. P. Delahay, C. C. Mattax, T. Berzins. *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5319, (1954).
58. O. Fischer, O. Dračka, Collect. Czech. Chem. Commun., **24**, 3046 (1959); **27**, 2727 (1962).
59. O. Fischer, O. Dračka, E. Fischerova, Collect. Czech. Chem. Commun., **25**, 323 (1960); **26**, 1505 (1961).
60. O. Dračka. Collect. Czech. Chem. Commun., **24**, 3523 (1959).
61. O. Fischer. Collect. Czech. Chem. Commun., **27**, 1119 (1962).
62. O. Dračka. Collect. Czech. Chem. Commun., **25**, 338 (1960); **26**, 2144 (1961).
63. R. M. King, C. N. Reiley. *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 434 (1959—60).
64. W. Jaenicke, H. Hoffman. *Z. Electrochem.*, **66**, 809 (1962); **66**, 814 (1962).
65. L. B. Anderson, D. J. Macero. *Anal. Chem.*, **37**, 322 (1965).
66. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965, с. 484.
67. R. W. Murray. *Physical Methods of Chemistry*, Part IIa, Electrochemical Methods, Interscience, New York, 1971.
68. H. B. Herman, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, **35**, 1121 (1963); **36**, 510 (1964); **36**, 971 (1964).
69. A. C. Testa, W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **32**, 1512 (1960).
70. H. B. Herman, H. N. Blount. *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 165 (1970).
71. K. W. Hanck, M. L. Deanhardt. *Anal. Chem.*, **45**, 179 (1973), а также приведенные в статье ссылки.
72. P. J. Lingane, C. R. C. Crit. Rev. *Anal. Chem.*, **1**, 587 (1970).
73. R. S. Nicholson. *Anal. Chem.*, **44**, 478R (1972).
74. R. N. Adams, C. N. Reiley, N. H. Furman. *Anal. Chem.*, **25**, 1160 (1953).
75. M. Ishibashi, T. Fujinaga. *Denki Kagaku*, **24**, 375 (1956); **24**, 525 (1956); *Anal. Chim. Acta*, **18**, 112 (1956).
76. M. Ishibashi, T. Fujinaga. In: *Modern Electroanalytical Methods*, Proc. Int. Symp. Mod. Electrochem. Methods Anal., Paris, 1957 (G. Charlot, ed.), Elsevier, Amsterdam, 1958.
77. T. Fujinaga. In: *Progress in Polarography* (P. Zuman, I. M. Kolhoff, eds.), Interscience, New York, 1962, vol. 1, pp. 201—221.
78. H. L. Kies. *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 279 (1968); **76**, 1 (1977).
79. H. L. Kies, H. C. Van Dam. *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 391 (1973).
80. Y. Israel. *Anal. Chem.*, **31**, 1473 (1959); *Talanta*, **19**, 1067 (1972).
81. J. Heyrovský. *Chem. Listy*, **35**, 155 (1941).
82. R. Kalvoda. *Techniques of Oscillographic Polarography*. 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1965.
83. K. Mička. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **206**, 345 (1957).
84. T. Kambara. *Leybold Polarogr. Ber.*, **2**, 41 (1957).
85. H. Matsuda. *Z. Electrochem.*, **60**, 617 (1956).
86. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965, с. 488.
87. J. Heyrovský, K. Mička. In: *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Dekker, New York, 1966, vol. 2, p. 193—256.
88. P. Delahay. *Anal. Chim. Acta*, **27**, 90 (1962).
89. P. Delahay. *Anal. Chim. Acta*, **27**, 400 (1962).
90. P. Delahay. *Anal. Chem.*, **34**, 1267 (1962).
91. P. Delahay. *Anal. Chem.*, **34**, 1580 (1962).
92. P. Delahay. *Anal. Chem.*, **34**, 1662 (1962).
93. A. Aramata, P. Delahay. *Anal. Chem.*, **35**, 1117 (1963).

94. P. Delahay, Y. Ide. Anal. Chem., 35, 1119 (1963).
95. P. Delahay. Anal. Chem., 34, 1161 (1962).
96. P. Delahay, W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 34, 1344 (1962).
97. W. H. Reinmuth, C. E. Wilson. Anal. Chem., 34, 1159 (1962).
98. W. H. Reinmuth. Anal. Chem., 34, 1271 (1962).
99. J. Bonastre, M. Astruc, J. Lelen. Electron. Ind., 99, 763 (1966).
100. J. Bonastre, M. Astruc, J. L. Bentata, Chim. Anal. (Paris), 50, 113 (1968).
101. M. Astruc, J. Bonastre. J. Electroanal. Chem., 34, 211, (1972).
102. M. Astruc, J. Bonastre. J. Electroanal. Chem., 36, 1435 (1972).
103. M. Astruc, F. Del Rey, J. Bonastre, J. Electroanal. Chem., 43, 113 (1973).
104. M. Astruc, F. Del Rey, J. Bonastre. J. Electroanal. Chem., 43, 125 (1973).
105. M. Astruc, J. Bonastre. Anal. Chem., 45, 421 (1973).
106. R. W. Sørensen, R. F. Sympton. Anal. Chem., 39, 1238 (1967).
107. J. M. Kudirka, R. Abel, C. G. Enke. Anal. Chem., 44, 425 (1972).
108. J. M. Katzenberger, P. H. Daum. Anal. Chem., 47, 1887 (1975).

Глава 9

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

9.1. ВВЕДЕНИЕ

Рассмотренные полярографические методы обладают преимуществами перед методом постоянного тока полярографии вследствие улучшенного отношения фарадеевского тока к току заряжения. Вообще благоприятное отношение достигалось использованием некоторых приемов, направленных на уменьшение тока заряжения, хотя в импульсной полярографии, например, повышение чувствительности достигается путем увеличения фарадеевских токов.

Инверсионная вольтамперометрия — электроаналитический метод, в котором чрезвычайно благоприятное отношение фарадеевского тока к току заряжения получают почти исключительно за счет существенного увеличения фарадеевской составляющей тока, в то время как ток заряжения остается на уровне, характерном для вольтамперометрических или полярографических методов, рассмотренных в предыдущих главах. Чрезвычайно большие фарадеевские токи на единицу концентрации, обеспечиваемые этим методом, приводят к крайне низким пределам обнаружения, и в 1950-х и 1960-х годах некоторые авторы [1—3] полагали даже, что он является самым чувствительным из всех известных методов. О чувствительности метода можно судить по работе Эйснера и Марка [4], которые показали, что инверсионная вольтамперометрия при определении серебра в концентрации 10^{-10} М в пробах дождевой воды и снега, полученных при рассеивании иодида серебра в облаках, более чувствительна, чем нейтронный активационный анализ.

Выше были описаны метод циклической вольтамперометрии (постоянноточковый, переменноточковый и другие варианты). Развертка постоянного напряжения в этих экспериментах — треугольная. При развертке напряжения в катодном направлении может происходить восстановление электрохимически ак-

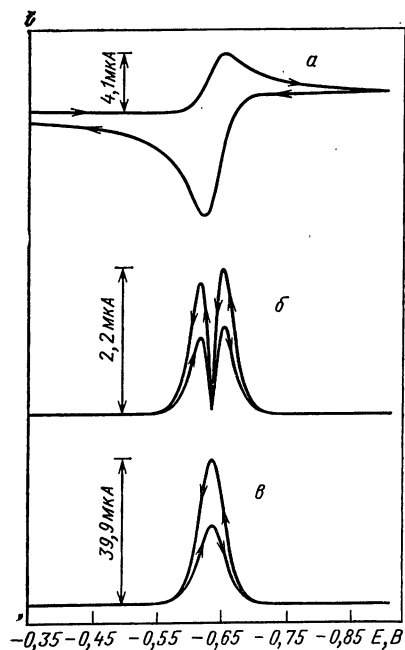


РИС. 9.1. Циклические вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Cd}^{II}$ на ВРКЭ в 1 M растворе KCl:

a — постояннотоковая; *б* — фазочувствительная переменноточковая на второй гармонике; *в* — фазочувствительная переменноточковая основной частоты [44].

тивных веществ, присутствующих в растворе. Во время второй стадии этого эксперимента, когда направление развертки напряжения изменяется на обратное, может происходить окисление устойчивых продуктов, генерированных на поверхности электрода, и полная циклическая вольтамперограмма может включать катодные и анодные составляющие тока. Если протекает обратимый процесс типа $A + ne^- \rightleftharpoons B$, то высоты пиков процес-

сов восстановления и окисления равны (как это показано в гл. 5). Однако это строго верно только тогда, когда вещество В растворимо. Если же В образует амальгаму, так что протекает электродный процесс типа



и восстановление проводят, например, на висящем ртутном капельном электроде (ВРКЭ) небольшого объема, то получают также циклические вольтамперограммы (рис. 9.1). Из этого рис. видно, что обратная развертка, когда металл растворяется из амальгамы и в результате окисления переходит обратно в раствор, дает более высокий пик, чем в случае процесса восстановления. Поэтому обратная развертка напряжения на циклической вольтамперограмме для систем, включающих образование амальгамы на висящем ртутном капельном электроде, обнаруживает аналитически полезное увеличение фарадеевского тока, и именно это лежит в основе метода анодной инверсионной вольтамперометрии (см. также разд. 9.3).

В анодной инверсионной вольтамперометрии используют стадию концентрирования, на которой ион металла в растворе восстанавливается путем электролиза при постоянном потенциале, более отрицательном, чем полярографический потенциал полуволны, и получается либо осадок металла на твердом электроде (покрытие), либо амальгама на ртутном капельном (или ртутном пленочном) электроде, и стадию растворения, когда металл растворяется из электрода (т. е. окисляется и

переходит обратно в раствор). Стадия концентрирования выполняется в течение определенного времени в воспроизводимых условиях (раствор может перемешиваться или, например, электрод вращается с постоянной скоростью, чтобы улучшить эффективность электролиза), а стадия растворения в большинстве случаев осуществляется одним из вольтамперометрических способов, рассмотренных в предыдущих главах, например вольтамперометрией с линейной разверткой напряжения, квадратно-волновой, импульсной или переменноточковой. Конечно, анодная инверсионная вольтамперометрия не всегда включает образование амальгамы или осаждение металла [5]. Очевидно, возможно также использование катодного варианта инверсионной вольтамперометрии. Например, хлорид и бромид [6] и сульфид [7] при анодной поляризации ртутных электродов образуют нерастворимые соли ртути, которые могут быть растворены на электроде при наложении развертки напряжения в отрицательном направлении, а ион железа(II) можно определить путем анодного осаждения и катодного растворения водного оксида железа(III) в ацетатной среде [8].

Инверсионная вольтамперометрия нашла чрезвычайно широкое применение в исследованиях окружающей среды, и в настоящее время значительная часть литературы по аналитической полярографии (вольтамперометрии) посвящена этому методу. Ряд обзоров отражает широкий интерес к этой области вольтамперометрического анализа, и работы [9—15] обеспечивают самый полезный охват конкретных аспектов этого направления, а также обширную библиографию применения метода. Обзор Барендрехта [9] и книги Нэба [10] и Брайниной [14] особенно пригодны для специалистов, предполагающих впервые использовать инверсионную вольтамперометрию. Важно, что в этих статьях обсуждаются особенности различных методов инверсионной вольтамперометрии. Имеет смысл отметить, что так как этот метод применим к чрезвычайно разбавленным растворам (10^{-9} М и иногда ниже), то для успешного использования инверсионной вольтамперометрии необходимо экспериментальное мастерство и опыт. Кроме того, хотя несомненно, что это самый чувствительный из применяемых полярографических методов, который в то же время исключительно прост в теоретическом описании и аппаратном оформлении, следует помнить, что в действительности — это очень сложный метод, и вероятность получения ошибочных результатов в нем больше, чем в других методах. Поэтому особенно важно, чтобы при использовании инверсионной вольтамперометрии в общую аналитическую методику была включена строгая процедура оценки данных. Например, даже если нет никаких опасений, всегда следует строго проверять, как было рекомендовано для всего полярографического анализа, что форма волн и положение пиков на кривых анализируемого объекта и стандарта одинаковы.

9.2. ЭЛЕКТРОДЫ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Электрохимическая ячейка и аппаратура, применяемые в инверсионной вольтамперометрии, обычно такие же, как и в полярографии. Так, для уменьшения эффектов, связанных с омическим падением напряжения, следует использовать трехэлектродную потенциостатическую (гальваностатическую) систему с подходящими рабочим и вспомогательным электродами и

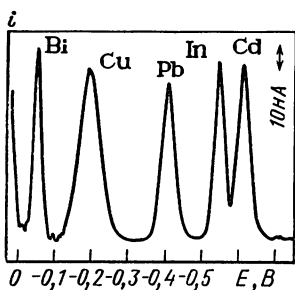


РИС. 9.2. Фазочувствительная переменноточковая инверсионная анодная вольтамперограмма, зарегистрированная на медленно растущем каплюющем ртутном электроде.

Состав раствора в 1 М НСl: $\text{Cd}^{\text{II}} - 1,5 \cdot 10^{-6}$; $\text{In}^{\text{III}} - 4,0 \cdot 10^{-6}$; $\text{Pb}^{\text{II}} - 8 \cdot 10^{-7}$; $\text{Cu}^{\text{II}} - 1,3 \cdot 10^{-6}$; $\text{Bi}^{\text{III}} - 1,3 \cdot 10^{-7}$ М (электрод сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}$ с насыщ. КCl) [16].

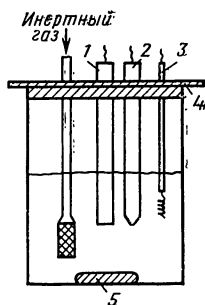


РИС. 9.3. Схематическое изображение расположения электродов в ячейке для инверсионной вольтамперометрии [13]:

1 — рабочий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — вспомогательный электрод; 4 — крышка; 5 — мешалка.

электродом сравнения. Рабочие электроды могут быть весьма разнообразными, как и условия их работы.

Однако ртутный каплюющий электрод использовался сравнительно мало, вероятно, потому что исследователи считали трудным получение достаточно длительных периодов капания для осуществления электролиза при постоянном потенциале перед разверткой потенциала. Тем не менее Вельге и Клаес [16] описали медленно растущий ртутный каплюющий электрод с периодом капания около 18 мин и использовали фазочувствительный переменноточковый метод для регистрации инверсионных кривых. На рис. 9.2 показана инверсионная кривая, полученная на медленно растущем КРЭ. Этот электрод, по-видимому, должен обладать необходимыми характеристиками, будучи весьма воспроизводимым и невосприимчивым к некоторым типичным трудностям стационарных капельных электродов (см. ниже), например, проникновению раствора в капилляр. Возможно, что дальнейшая разработка этого электрода приведет к его более широкому использованию.

ВРКЭ — один из самых популярных электродов в инверсионной вольтамперометрии. Выпускаемые промышленностью ВРКЭ в основном состоят из микрошприца с микрометром для контроля размера капли. Капля образуется на кончике капиллярной трубки путем вытеснения ртути из калиброванного микрометрического шприца. На рис. 9.3 показана схема электрохимической ячейки для инверсионной вольтамперометрии с любым рабочим электродом. ВРКЭ обеспечивает простоту, экономичность и воспроизводимость.

На рис. 9.4 показаны кривые, полученные инверсионными методами в сочетании с линейной разверткой напряжения и с дифференциальной импульсной вольтамперометрией. Как и следовало ожидать, они подобны кривым, которые обычно получаются со стационарными электродами.

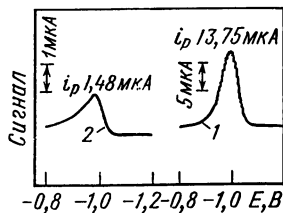
Кроме того [17], капли ртути можно подвешивать на кончике платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку (рис. 9.5). Этот вариант сложнее использовать в обычном анализе, чем систему с микрометром.

У ВРКЭ имеется два основных недостатка [9, 11, 13]. Первый — малая величина отношения площади поверхности к объему. Относительно малая площадь поверхности уменьшает эффективность стадии предварительного электролиза, а большой объем увеличивает время диффузии металлов, растворенных в ртути, из глубины капли. Последнее явление ведет к расширению инверсионных пиков и тем самым к уменьшению разрешения смежных пиков. Если используются очень длительные времена осаждения, то металлы могут диффундировать даже в глубь канала капилляра, вызывая значительное расширение пика. Второй недостаток: с ВРКЭ можно применять только невысокие скорости перемешивания раствора, чтобы избежать сброса капли. Это тоже ограничивает эффективность стадии осаждения и требует более длительных времен предварительного электролиза, чем при более интенсивном перемешивании. На деле, проблемы увеличения чувствительности при использовании ВРКЭ обычно обсуждаются в сочетании с методами постоянноточковой линейной развертки напряжения. Конечно, для работы с ВРКЭ, как и с РКЭ, рекомендуется пользоваться современными методами полярографии. Пределы обнаружения в переменноточковой инверсионной вольтамперометрии [18], квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии [19], производном варианте метода [20], нормальной импульсной инверсионной вольтамперометрии [21] и дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии [22] обычно значительно ниже, чем содержание примесей в чистых реактивах, реагентах и т. д., так что обсуждение чувствительности при использовании ВРКЭ не является существенной проблемой.

Геометрия рабочего электрода, очевидно, представляет собой важный фактор, определяющий чувствительность любого электрода, и отношение площади поверхности к объему чрезвы-

РИС. 9.4. Инверсионные кривые, полученные на висящем ртутном капельном электроде для $4,11 \cdot 10^{-5}\%$ Zn^{2+} в 0,1 М ацетатном буферном растворе (рН=4); осаждение в течение 1,25 мин:

1 — дифференциальная импульсная анодная инверсионная вольтамперограмма (1 импульс/с; скорость развертки напряжения 5 мВ·с⁻¹; амплитуда импульса 25 мВ); 2 — инверсионная анодная вольтамперограмма с линейной разверткой напряжения со скоростью 50 мВ·с⁻¹ (электрод сравнения нас.КЭ) [22].



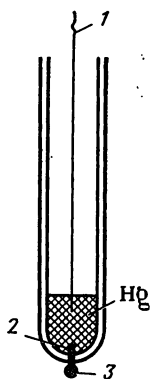


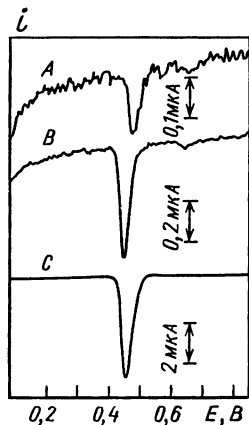
РИС. 9.5. Висящая ртутная капля, подвешенная на платиновой проволоке [13]:

1 — проволоочный контакт; 2 — платиновая проволока; 3 — ртутная капля.

РИС. 9.6. Определение свинца методом анодной инверсионной вольтамперометрии на вращающемся электроде из стеклоглуглорода:

A — холостой опыт, осаждение 20 мин; B — $[Pb^{II}] = 5 \cdot 10^{-9}$ M; осаждение 10 мин; C — $[Pb^{II}] = 2 \cdot 10^{-7}$ M, осаждение 7 мин.

Во всех опытах фоновый электролит 0,1 M $KNO_3 + 2 \cdot 10^{-5}$ M Hg^{II} ; скорость развертки напряжения 3 В·мин⁻¹; скорость вращения электрода 2000 об/мин (электрод сравнения нас.КЭ) [25].



чайно велико для ртутного тонкопленочного электрода (РТПЭ). Помимо того, что эти электроды обладают высокой чувствительностью, ртутные пленки дают высокое разрешение, поскольку диффузия из них к поверхности происходит чрезвычайно быстро [23]. Это обеспечивает четкое преимущество над ВРКЭ в тех случаях, когда пики разрешаются не полностью. Недостатком некоторых типов РТПЭ является плохая воспроизводимость и образование интерметаллических соединений, которое усиливается вследствие более высоких концентраций.

Для ртутной пленки было использовано большое число подложек [9]. В ранних работах использовали проволоку из таких металлов, как Pt, Ni или Ag, но эти работы были неудачными из-за влияния пленок оксидов, образующихся на поверхности электрода, и плохой воспроизводимости при получении ртутной пленки. В настоящее время в качестве подложки для РТПЭ почти исключительно используются угольные электроды. Они инертны, механически прочны и обладают хорошей электропроводностью. Пленки ртути первоначально готовили путем двухстадийного процесса [24]: сначала ртуть выделяли на электроде при относительно положительном потенциале (например, $-0,2$ В отн. нас.КЭ), а затем потенциал электрода делали более отрицательным для осаждения определяемых металлов. Позднее Флоренс [25] сообщил о весьма удачном приеме. В определяемый раствор прибавляют нитрат ртути (II) и проводят одновременное осаждение из одной пробы и ртути, и металла. РТПЭ этих типов легко можно привести во вращение с высокими скоростями порядка нескольких тысяч оборотов в минуту и тем самым обеспечить высокую эффективность осаждения.

Имеются сообщения о большом числе различных типов угольных электродов. Среди них такие, как угольный пастовый электрод [26], графитовые электроды, пропитанные воском [24, 27], электрод из пиролитического графита [22], электрод из стеклоглуглорода [25], причем последний из упомянутых электро-

дов, вероятно, является лучшим из электродов, используемых в настоящее время [13]. На рис. 9.6 показаны кривые для низкой концентрации свинца на вращающемся электроде из стеклоуглерода с использованием линейной развертки постоянного напряжения. Так как другие методы уменьшают ток заряжения, то не удивительно, что метод с линейной разверткой постоянного напряжения часто заменяют дифференциальным импульсным вариантом, чтобы получить улучшенные характеристики [28, 29]. Рис. 9.7 и 9.8 позволяют сравнить эти варианты и выявить предсказываемый результат.

В общем, при осаждении деполяризаторов непосредственно на твердом металлическом или графитовом электроде получаются плохие результаты. Часто сталкиваются с проблемами, связанными с загрязнением поверхности и воспроизводимостью, а если осаждается несколько веществ, то их инверсионные пики часто перекрываются, поскольку металлы, осажденные на электроде, не способны к диффузии друг через друга. Однако такие металлы, как Ag, Au и Hg, обычно нужно определять на твердых электродах. Статьи, в которых описывается определение этих трех элементов, весьма многочисленны [2, 4, 30—34]. Иногда наблюдается несколько пиков окисления или растворения металла, и для определения концентрации металла используют площади пиков, а не их высоты. Электроды из пиролизит-

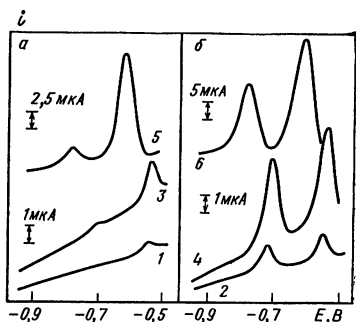
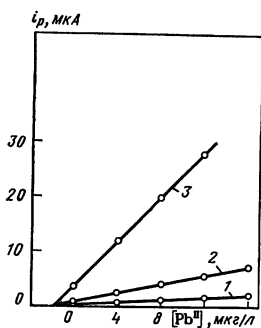


РИС. 9.7. Градуировочные графики свинца, полученные методом стандартных добавок на тонкопленочном импрегнированном воском графитовом электроде инверсионными методами с линейной разверткой постоянного напряжения и дифференциальным импульсным:

1 — линейная развертка постоянного напряжения со скоростью 50 мВ·с⁻¹; 2 — линейная развертка постоянного напряжения со скоростью 200 мВ·с⁻¹; 3 — дифференциальный импульсный метод [28].

РИС. 9.8. Инверсионные кривые с линейной разверткой напряжения (1—4) и дифференциальные импульсные кривые (5, 6) при определении свинца и кадмия в пробах мочи на тонкопленочном импрегнированном воском графитовом электроде:

1, 2 — линейная развертка постоянного напряжения со скоростью 50 мВ·с⁻¹; 3, 4 — со скоростью 200 мВ·с⁻¹; а — без добавок; б — добавлено 4 мкг/л Pb^{II} и 4 мкг/л Cd^{II} (электрод сравнения Ag|AgCl с 0,1 М NaCl) [28].

ческого графита [13] или стеклоуглерода [13, 35], вероятно, лучше всего подходят для определения веществ, имеющих потенциалы окисления, более положительные, чем потенциалы окисления самой ртути.

Для выполнения инверсионной вольтамперометрии можно использовать электроды, описанные в гл. 5, посвященной вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, например дисковые [35—38], а для анодной инверсионной вольтамперометрии в проточной системе можно использовать трубчатый графитовый электрод, покрытый ртутью, который обеспечивает ценное расширение области применения [39]. Электрод на стадии предварительного электролиза можно использовать только для концентрирования металла на поверхности электрода, а для определения сконцентрированного вещества можно применить, например, непламенную атомно-абсорбционную спектрофотометрию [40, 41]. Очевидно, что таким образом устраняются электрохимические помехи, связанные с процессом растворения.

9.3. ТЕОРИЯ И АППАРАТУРА

Значительная часть теории инверсионной вольтамперометрии описана в предыдущих главах. Например, для ртутного электрода и анодной инверсионной вольтамперометрии параметром, который необходимо вычислить для стадии потенциостатического электролиза, очевидно, является концентрация амальгамы. Если раствор перемешивается или вращается электрод, то это нужно принимать во внимание. Чтобы быть уверенным в равномерном распределении амальгамы в электроде, часто предусматривают период выравнивания или успокоения (прекращают вращение электрода или перемешивание раствора) между процессами осаждения и растворения. Эту стадию также следует учитывать, хотя вклад ее в процесс электролиза в целом относительно мал. Таким образом, теория потенциостатического электролиза с учетом этих особенностей эксперимента позволяет вычислить концентрацию металла в амальгаме. Теория фарадеевской составляющей тока на стадии растворения или окисления основывается на тех же принципах, которые были описаны в предыдущих главах, причем в соответствующих уравнениях используется концентрация амальгамы, вычисленная по данным стадии электролиза. Слагаемые тока заряжения, по существу, такие же, как и в неинверсионных вольтамперометрических методах; так, если процесс растворения выполняют с применением дифференциальной импульсной или фазочувствительной переменноточковой вольтамперометрии, а не постоянно-токовой вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, то получают более высокую чувствительность из-за уменьшения тока заряжения. Конечно, чувствительность анодной (амальгамной) инверсионной вольтамперометрии также зависит от концентрации металла в амальгаме, а значит, и от геометрии электрода, продолжительности и эффективности стадии потенциостатического электролиза.

Строгую теорию стадии потенциостатического электролиза трудно создать, поскольку процессы массопереноса сложны и не всегда достаточно хорошо известны или не поддаются надежному контролю в данных аналитических условиях. Однако строгая теория и не нужна, поскольку абсолютные аналитические методы в инверсионной вольтамперометрии используются редко. Для определения концентрации почти всегда используются методы градуировочных кривых или, чаще, метод стандартных добавок. Поэтому для стадии осаждения будет представлена только простейшая теория, чтобы указать такие параметры, с помощью которых можно оптимизировать эффективность осаждения.

Так как в анодной инверсионной вольтамперометрии стадию потенциостатического электролиза выполняют при потенциале, на 300—400 мВ более отрицательном, чем полярографический потенциал полуволны, и раствор перемешивается или вращается электрод, то протекающий в момент времени t ток $i(t)$ достаточно хорошо выражается уравнением для диффузии к вращающемуся дисковому электроду (см. гл. 5) или, по крайней мере, выражением, эквивалентным ему. Таким образом, для электродного процесса, описываемого уравнением (9.1)

$$i(t) = k_1 n F A \omega^{2/3} \nu^{1/6} c_A(t) \quad (9.2)$$

где k_1 — константа, специфичная для данного электрода; ω — скорость вращения электрода или перемешивания раствора; ν — кинематическая вязкость раствора; $c_A(t)$ — концентрация иона металла в растворе в данный момент времени осаждения.

Вязкость водных растворов изменяется не сильно. Кроме того, ток очень слабо зависит от вязкости. Поэтому можно считать, что вязкость несущественно влияет на относительную эффективность осаждения, если только не сопоставляются разные растворители. Но скорость перемешивания раствора или вращения электрода — важный параметр, который нужно учитывать. Для повышения эффективности электролиза этот параметр можно увеличивать до тех пор, пока ртутная капля еще удерживается на висащем ртутном капельном электроде или пока не наступят нежелательные кавитации раствора при работе с вращающимся электродом. Увеличение площади поверхности электрода также можно использовать для оптимизации эффективности осаждения, т. е. количества металла, осаждаемого в единицу времени. Поскольку, однако, процесс растворения выполняют на том же электроде, что и процесс электролиза, в инверсионной вольтамперометрии электроды с большой площадью поверхности обычно не используют, так что площадь поверхности электрода в этом методе близка к используемой в обычном полярографическом или вольтамперометрическом эксперименте.

Применение закона Фарадея позволяет вычислить концентрацию металла в амальгаме. Для простоты можно предположить, что во время осаждения ток поддерживается постоянным. Это хорошее приближение, если концентрация иона металла $c_A(t)$ в ходе электролиза заметно не изменяется и если раствор перемешивается или электрод вращается с постоянной скоростью [см. уравнение (9.2)]. В этих условиях концентрация восстановленного металла в ртути на ВРКЭ или РТПЭ определяется законом Фарадея:

$$c_{B(Hg)} = \frac{it}{nFV} \quad (9.3)$$

где $c_{B(Hg)}$ — концентрация металла в амальгаме; i — ток восстановления; t — продолжительность электролиза; V — объем ртути в пленке или в капле.

Если параметры в уравнении (9.2), связанные с массопереносом, т. е. с перемешиванием и т. п., обозначить буквой m (коэффициент массопереноса) и учесть приведенные выше предположения, то уравнение (9.2) можно переписать в виде

$$i = k_1 m n F A c_A \quad (9.4)$$

Подставляя уравнение (9.4) в уравнение (9.3) и упрощая, окончательно для $c_{B(Hg)}$ получим:

$$c_{B(Hg)} = \frac{k_2 m c_A t}{r} \quad (\text{ВРКЭ}) \quad (9.5a)$$

$$c_{B(Hg)} = \frac{k_3 m c_A t}{L} \quad (\text{РТПЭ}) \quad (9.5b)$$

где k_2, k_3 — константы для ВРКЭ и РТПЭ соответственно; r — радиус ртутной капли; L — толщина ртутной пленки.

Для стадии растворения или окисления осажденного металла из амальгамы можно использовать любой метод из описанных в предыдущих главах (например, полярографию с линейной разверткой напряжения, синусоидальную переменноточковую и дифференциальную импульсную полярографию). В качестве количественного параметра обычно используют высоту пика (i_p) (иногда используют площади под кривыми).

Кривая i — E на ВРКЭ может быть рассмотрена так же, как и в вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения (LSV) (см. гл. 5). Для обратимого электродного процесса $c_{B(Hg)}$ из уравнения (9.5a) подставляют вместо c_A в уравнение Рендлса — Шевчика; в результате получают:

$$i_p = -k_4 m n^{3/2} D_B^{1/2} r v^{1/2} c_A t \quad (9.6)$$

где k_4 — числовая константа; v — скорость развертки постоянного напряжения.

Для строгого решения в уравнение (9.6) следует ввести параметры, учитывающие сферичность, кривизну поверхности электрода. Такие поправки могут быть весьма существенными при малых скоростях развертки напряжения и величинах r [42, 43], но для целей, поставленных в данной главе, уравнение (9.6) удовлетворительно. Увеличение сигнала на циклической вольтамперограмме на рис. 9.1 на обратной развертке напряжения, вызванное образованием амальгамы, объяснимо главным образом сферичностью электрода [43, 44].

Пренебрегая влиянием сферичности электрода и предполагая равенство коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм, для потенциала пика E_p кривой растворения на ВРКЭ получают обычное выражение для окисления в вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения:

$$E_p = E'_{1/2} + \frac{1,1RT}{nF} \quad (9.7)$$

где $E'_{1/2}$ — обратимый полярографический потенциал полуволны.

При быстром изменении потенциала в методах с линейной разверткой потенциала получается относительно большой нефа-
радеевский ток заряжения i_c , который (как мы видели в гл. 5)¹
определяется выражением

$$i_c = AC_d v \quad (9.8)$$

где C_d — дифференциальная емкость двойного электрического слоя.

Таким образом, можно увеличить фарадеевский ток путем
увеличения A или v , но при этом ток заряжения тоже увеличи-
вается. Действительно, в случае ВРКЭ фарадеевский сигнал
возрастает пропорционально $v^{1/2}$ и r , в то время как ток заря-
жения возрастает пропорционально v и r^2 ($A \sim r^2$), так что
большая площадь поверхности электрода или высокие скорости
развертки напряжения сами по себе не обеспечивают увеличе-
ния чувствительности. Конечно, использование других поляро-
графических методов позволяет уменьшить остаточный ток.

Для ртутного тонкопленочного электрода теория, развитая
Де Вризом и Ван Даленом [45] для линейной постоянноточковой
развертки напряжения, приводит к следующим выражениям:

$$i_p = -k_5 n^2 A c_{B(Hg)} L v \quad (9.9a)$$

или

$$i_p = -k_6 m n^2 A c_A v^t \quad (9.96)$$

и

$$E_p = E'_{1/2} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\delta n F L v}{D_A R T} \quad (9.10)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Ро и Тони [46] также вывели уравнения для потенциала и
тока пика для постоянноточкового процесса растворения с ис-
пользованием РТПЭ. Величина $c_{B(Hg)}$ прямо пропорциональна
массе металла, растворенного в ультратонкой пленке [29], так
что ток пика для тонкой пленки определяется количеством
осажденного вещества, а не его концентрацией в тонкой плен-
ке. В практическом анализе пленочные электроды с очень тон-
кими пленками ртути не использовали, так как они чрезвычай-
но трудно воспроизводимы. Вместо этого использовали более
толстые пленки, но которые вели себя еще как тонкие. При тол-
щине пленок от 0,2 до 1000 нм никаких отклонений от тонко-
пленочного поведения не обнаружено, и чувствительность таких
электродов такая же, как и электродов с очень тонкими плен-
ками [29, 45].

Экстраполяция результатов дифференциального импульсно-
го метода и постоянноточкового метода с линейной разверткой
напряжения позволяет легко понять дифференциальные им-
пульсные кривые на ВРКЭ. В случае обратимых электродных
процессов теория для переменноточковой инверсионной кривой
оказывается аналогичной теории переменноточковой вольтаперо-
метрии. Статья Андеркофлера и Шейна [18], посвященная пере-

меннотоковой инверсионной вольтамперометрии, четко подтверждает этот вывод; поэтому новые теории не требуются. Однако такие аналогии не справедливы для электродных реакций на тонкопленочном электроде, и для них требуются иные теоретические выражения, чем те, что представлены в главе по полярографии. Для импульсной инверсионной вольтамперометрии на РТПЭ [28, 29, 47] Остеръянг и Христи [29] успешно разработали стратегию для решения теоретических вопросов. Производство тока на время (в предположении, что ток постоянен) в уравнении (9.3) они заменили членом Q_M , т. е. общим зарядом, затраченным на осаждение металла, и получили более общее выражение для РТПЭ:

$$Q_M = nFALc_{B(Hg)} \quad (9.11)$$

Очевидно, уравнение (9.5) представляет собой частный случай уравнения (9.11), представленного в преобразованном виде. Проводя процесс растворения в условиях импульсного метода и используя уравнение (9.11) для стадии потенциостатического электролиза, получают приближенное выражение для 25°C:

$$i_p \text{ (импульсный)} = \frac{-0,138Q_M}{t_p} \quad (9.12)$$

В уравнении (9.12) t_p — ширина, или продолжительность импульса, и ток пика согласно этой упрощенной трактовке (как в случае линейной развертки потенциала) зависит от количества металла, осажденного на электроде, и от ширины импульса при условии, что электрод достаточно тонок и импульс достаточно продолжителен, так что $L/(D_{B(Hg)}t_p)^{1/2} < 0,2$.

Для тонких пленок или медленных разверток напряжения при тех же условиях и той же терминологии ток пика растворения при постоянноточковой линейной развертке напряжения равен

$$i_p = -11,6nvQ_M \quad (9.13)$$

Поэтому токи пиков для этих двух методов равны, когда $nv t_p = 1,190 \cdot 10^{-2}$. Если $n=1$ и $v=1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, то это отвечает $t_p = 11,9 \text{ мс}$, так что и скорость развертки напряжения, и продолжительность импульса близки к обычным пределам этих двух методов [29]. Можно заключить поэтому, что эти два метода по своим фарадеевским сигналам, по существу, эквивалентны [29]. Однако постоянноточковый инверсионный метод с линейной разверткой напряжения имеет значительную составляющую тока заряжения двойного слоя, тогда как в импульсной инверсионной вольтамперометрии ток заряжения двойного слоя почти полностью устраняется, за исключением случая, когда имеется заметное некомпенсированное сопротивление [28, 47], и чувствительность импульсного инверсионного метода, вероятно, должна быть лучшей. Как будет показано при последующем обсуждении, вопрос о том, можно ли действительно использо-

вать повышенную чувствительность, остается дискуссионным, но теоретически он существует. Естественно, что для уменьшения тока заряжения можно использовать и ступенчатую форму волны потенциала [48, 49], и получится такая же чувствительность, как и в импульсном методе [49]. Однако со ступенчатой формой волны эксперименты могут быть выполнены значительно быстрее; это дает некоторое преимущество по сравнению с импульсным методом.

Переменноточковый инверсионный метод в условиях применения тонких пленок был рассмотрен Выдрой с сотр. [36], а данные, полученные с использованием электродов из стеклоуглерода с осажденными одновременно пленками ртути, были представлены Бондом с сотр. [50], а также Бэтли и Флоренсом [51]. Однако результаты, полученные переменноточковым методом, обычно не так хороши, как для импульсных методов из-за относительно высокого сопротивления тонкопленочного электрода. В случае ВРКЭ с низким сопротивлением переменноточковая инверсионная вольтамперометрия обратимых систем, по видимому, обладает такой же чувствительностью, как и импульсные методы [18]. Поэтому на таком электроде возможность уменьшать сигналы от необратимых процессов иногда обеспечивает решающее преимущество для переменноточкового инверсионного метода [11, 52].

Теории катодной инверсионной вольтамперометрии и других видов неамальгамного инверсионного анализа (в особенности на инертных электродах) при рассмотрении практических ситуаций сильно осложняются, и, в общем, корреляции между теорией и экспериментом не очень хороши. Причина этого отчасти заключается в том, что необходимо знать активность твердого вещества на электроде, а ее нелегко определить, когда твердое вещество осаждается на поверхности электрода. Кроме того, при осаждении часто наблюдается много не вполне понятных поверхностных явлений. Поэтому обычно используется полностью эмпирическая градуировочная процедура измерений по отношению к стандартному внешнему или внутреннему раствору. Конечно, на стадии растворения, которая следует за стадией потенциостатического электролиза, можно подсчитывать количество электричества и оценивать концентрацию с помощью закона Фарадея. Однако обсуждались [53, 54] предельные случаи обратимого и необратимого процессов растворения на твердом электроде для постоянноточкового метода с линейной разверткой напряжения. Для обоих случаев ток пика пропорционален скорости развертки напряжения и количеству осадка, как и следовало ожидать для тонкослойного электрода. Потенциал пика пропорционален логарифму скорости развертки напряжения с наклоном $\pm 1,15RT/nF$ для обратимого процесса растворения и $-2,3RT/\alpha nF$ и $2,3RT/(1-\alpha)nF$ для полностью необратимого процесса восстановления или окисления соответственно. Для обратимого процесса потенциал пика не зависит

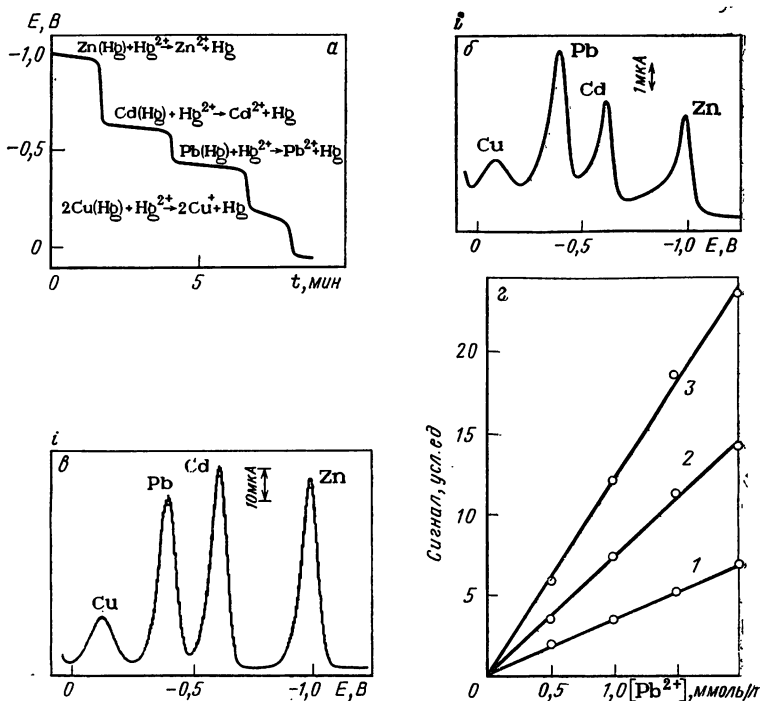


РИС. 9.9. а — Кривая потенциал—время на ВРКЭ для 0,5 М раствора NaCl, содержащего $1,5 \cdot 10^{-6}$ М Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Cu^{II} и $5 \cdot 10^{-4}$ М Hg^{II} . Время предварительного электролиза 5 мин при $E = -1,25$ В; $E-t$ -кривая регистрировалась после периода успокоения 30 с. б — Постоянноточковая анодная инверсионная кривая раствора а. Скорость развертки напряжения 50 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. в — Дифференциальная импульсная анодная инверсионная кривая раствора а. Скорость развертки напряжения 5 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, амплитуда импульса 50 мВ. г — Градуировочные кривые, полученные при определении свинца(II) методами потенциметрического инверсионного анализа (1), дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии (2) и постоянноточковой инверсионной вольтамперометрии (3) (электрод сравнения нас.КЭ) [60].

от количества осадка для покрытия, меньше монослоя, и пропорционален логарифму количества осажденного вещества, если только не образуются очень тонкие пленки. Всем исследователям, намеревающимся использовать инверсионную вольтамперометрию на твердых электродах, следует обратиться к книге и обзору Брайниной [14, 15]. Опыт автора подсказывает, что в растворах сложного состава, какие часто встречаются при анализе объектов окружающей среды, очень трудно получить надежные и воспроизводимые данные для методов, основанных на инверсионной вольтамперометрии на инертных электродах. В таких случаях может оказаться полезным введение стадии осаждения с последующим определением концентрации неэлектрохимическим методом [40, 41, 55—57].

Большинство исследователей занимающихся инверсионными методами анализа, контролируют процесс растворения вольтамперометрическим методом (i — E -кривая). Естественно, как и в полярографическом анализе, можно использовать также гальваностатические методы, и Луонг и Выдра [58, 59], например, использовали инверсионную хронопотенциометрию на дисковых и ртутных пленочных электродах (как вращающихся, так и стационарных). Очевидно, что недостатки хронопотенциометрических E — t -кривых, обсужденные в гл. 8, сохраняются и в инверсионном варианте. Конечно, чувствительность и воспроизводимость в инверсионном варианте выше.

Ягнер и Гранели [60] рассмотрели альтернативный метод, который они относят к потенциометрическому инверсионному анализу. Метод включает первоначальное восстановление ионов металла на ВКРЭ или РТПЭ. Затем амальгамированные металлы окисляются ионами ртути(II) и наблюдается зависимость потенциала ртутного электрода от времени. На рис. 9.9, а—г показаны некоторые кривые и данные, полученные по E — t -кривым в сопоставлении с данными постоянного и дифференциального импульсного методов. Несмотря на то, что данные авторы постулируют большое число достоинств, не показано, что они могут быть реализованы на практике. При прочих равных условиях уже сама форма кривых не способствует преимущественному использованию этого метода. Кроме того, нужно еще доказать, что чувствительность метода так же хороша, как и чувствительность дифференциального импульсного метода. Поэтому в настоящий момент можно только сказать, что это интересный и новый метод, требующий дальнейшей оценки, чтобы определить, является ли он ценным вкладом в методологию инверсионной вольтамперометрии.

9.4. СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТОВ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Практические трудности, связанные с анодной инверсионной вольтамперометрией, многочисленны. Так как метод инверсионной вольтамперометрии применим в интервале концентраций 10^{-6} — 10^{-10} M , то он наталкивается на трудности, присущие любому виду анализа следов, а именно на трудности из-за загрязнения растворов, адсорбции веществ на стенках сосудов и т. п. Например, Петри и Байер [61] исследовали основные процессы транспорта свинца(II) в анодном инверсионном вольтамперометрическом анализе морской воды. Первоначальная концентрация свинца(II) $6,3 \cdot 10^{-9}$ M за 95 мин при изменении pH от 8 до 2 уменьшалась на 84%, при изменении pH от 4 до 6 — на 78% и в интервале pH от 3 до 0 — на 39%. Как сообщалось, основные потери обусловлены адсорбцией на стенках ячейки и на электродах; следовательно, могут быть проблемы, специфически связанные с электрохимией (например, наличие электродов). Однако, подчеркнув лишь хорошо известное положение, что любой вид анализа следов труден и что инверсионная вольтамперометрия в этом смысле не является исключением, мы не рассматриваем практические аспекты самой методологии, так как эти проблемы свойственны любому конкретному варианту анодной инверсионной вольтамперометрии. В разд. 9.4.6 сопоставлены достоинства наиболее широко используемых методов. Эта задача облегчается статьей Бэтли и Флоренса [51], в которой с практической точки зрения исчерпывающе оцениваются и сравниваются большинство важнейших методов анодной инверсионной вольтамперометрии. Большая часть представленного здесь материала взята непосредственно из этой статьи [51], а также из статьи [52].

В методе инверсионной вольтамперометрии наилучшие результаты при анализе обеспечивают или вращающийся тонкопленочный электрод (если это возможно, покрытый ртутью на стадии осаждения), или ВРКЭ. Дальнейшее обсуждение будет ограничено только этими двумя видами электродов. Наилучший инверсионный метод будет почти всегда потенциостатическим

Таблица 9.1. Данные для сопоставления ртутных пленок, осажженных на стеклогуглерод предварительно и одновременно с анализируемым металлом [51]

($1 \cdot 10^{-7}$ М Cd^{2+} и Pb^{2+} в 2 М НСl)

Тип пленки	Номер съем- ки ^а	Средняя толщина плен- ки $\times 10^6$, см	Высота пика Рb, мкА	Высота пика Cd, мкА	Ширина пика на половинной высо- те, мВ	
					Pb	Cd
Осажденная пред- варительно	1	1,3	18,3	13,7	—	—
	2	1,3	18,3	11,5	32	35
	3	1,3	17,3	10,3	—	—
	4	1,3	21,3	10,3	34	35
	1	11,0	22,0	20,0	—	—
	2	11,0	21,0 ^б	20,0	36	35
	3	11,0	20,5	20,3	—	—
	4	11,0	21,5	20,8	35	36
Осажденная одно- временно с анали- зируемым метал- лом	1	1,3 ^в	20,3	16,7	—	—
	2	2,6	20,0	18,5	34	35
	3	3,9	20,7 ^г	20,3	—	—
	4	5,2	19,7	19,7	35	35
	1	11,0	21,5	20,7	—	—
	2	22,0	21,5	20,7	34	35
	3	33,0	21,5	20,9	—	—
	4	44,0	21,5	20,7	34	34

^аПоследовательные съёмки в анализируемом растворе при скорости изменения потенциа-
ла 83 мВ·с⁻¹ после осаждения в течение 5 мин.

^бРезультаты анализа шести аликвот (одна и та же пленка) дают относительное
стандартное отклонение 6,5%.

^вСоответствует $5 \cdot 10^{-5}$ М Hg^{2+} в анализируемом растворе.

^гРезультаты анализа шести аликвот дают относительное стандартное отклонение
2,5%.

методом (т. е., например, постоянноточковый с линейной раз-
вёрткой напряжения, переменноточковые или импульсные мето-
ды), но среди них выбор не всегда очевиден.

Сопоставление ртутных тонкопленочных электродов на стек-
логуглероде и ВРКЭ приводит к следующим выводам.

9.4.1. Пленки, формируемые предварительно или осаждаемые одновременно с анализируемым металлом

Данные табл. 9.1 показывают, что пленки ртути, формируе-
мые предварительно, дают менее точные результаты, чем одно-
временно осаждаемые пленки. Очевидно, нет никаких практиче-
ских преимуществ от стадии предварительного формирования
пленки ртути на подложке; поэтому последующие данные всег-
да относятся к пленкам ртути, осаждаемым одновременно.

9.4.2. Способы измерения инверсионных вольтамперограмм с ртутными тонкопленочными электродами

Применение дифференциальной импульсной формы волны
потенциала к РТПЭ, формируемому одновременно с накопле-
нием анализируемого металла, показало, что при определении

**Таблица 9.2. Пределы обнаружения свинца(II) и кадмия(II)
в 0,5 М KNO₃, найденные с ВРКЭ**

*(длительность электролиза 6 мин;
5 мин — с перемешиванием, 1 мин — без перемешивания
для успокоения раствора) [52]*

Метод	Предел обнаружения		Примечание
	PbII, М	CdII, М	
Постояннотоковый с линейной разверткой напряжения	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Скорость развертки напряжения 50 мВ·с ⁻¹
Нормальный импульсный	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	Предел обнаружения в инверсионном методе ограничивается пеллисейностью фоновой линии при низкой концентрации
Псевдопроизводный импульсный	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Обработка сигнала, включающая взятие разности, вводит больше помех в сигнал и тем самым ограничивает чувствительность. Наклон фоновой линии, как и в нормальном импульсном методе, также ограничивает чувствительность Амплитуда 50 мВ
Дифференциальный импульсный	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	
Переменнотоковый на основной частоте (суммарный)	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Амплитуда 10 мВ при частоте 50 Гц
Переменнотоковый на основной частоте (фазочувствительный)	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	Активная составляющая тока, амплитуда 10 мВ от пика до пика при частоте 80 Гц
Переменнотоковый на второй гармонике (фазочувствительный)	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	Активная составляющая тока, амплитуда 10 мВ от пика до пика при частоте 400 Гц. Ток мал, и чувствительность ограничивается шумами. Предел обнаружения улучшается при использовании больших амплитуд переменного потенциала

свинца и кадмия в цитратном буферном растворе чувствительность получается несколько лучше, чем в постояннотоковом методе с линейной разверткой напряжения. С точки зрения предшествующего обсуждения это не удивительно. Оказалось, однако, что волны, полученные дифференциальным импульсным методом, шире (хуже разрешение) и особенно чувствительны к следам поверхностно-активных веществ в растворе [51]. В этих условиях более предпочтителен метод со ступенчатой формой волны потенциала [48, 49], хотя в работах [51, 52] он и не рассматривается. Было установлено также, что переменноточковые методы для РТПЭ менее подходят, чем постоянноточковые [51, 52]; по-видимому, использование инструментально более сложных методов для этого электрода не дает значительных преимуществ (см. также разд. 9.4.4).

9.4.3. Способы измерения инверсионных вольтамперограмм с висящими капельными ртутными электродами

Постоянноточковые методы с линейной разверткой напряжения на ВРКЭ в отличие от РТПЭ не имеют такой хорошей разрешающей способности или чувствительности, как производные импульсные или переменноточковые методы. Табл. 9.2, 9.3 и рис. 9.4 содержат некоторые данные для ряда инверсионных методов на ВРКЭ, которые показывают, что для этого электрода, очевидно, должен быть предпочтительным непостоянноточковый инверсионный метод с линейной разверткой напряжения.

При определении обратимо разряжающихся ионов, таких, как кадмий(II) или свинец(II) в 0,5 М KNO_3 , рассмотренных ранее (см. табл. 9.2), пределы обнаружения и воспроизводимость в фазочувствительном переменноточковом методе, нормальном и дифференциальном импульсном методах почти одинаковы. Кроме того, все методы в широком интервале концентраций дают линейные градуировочные графики. Недостаточная разрешающая способность нормального импульсного метода не позволяет рассматривать его как метод многоэлементного анализа. Вообще S-образная, а не пикообразная кривая, получаемая этим методом, является недостатком, как и асимметричная форма

Таблица 9.3. Сопоставление разрешения на ВРКЭ в анодной инверсионной вольтамперометрии^{а, б}

Метод	Более положительный процесс перекрывает более отрицательный, $\Delta E_{1/2}^n$, мВ	Более отрицательный процесс перекрывает более положительный, $\Delta E_{1/2}^n$, мВ
Постоянноточковый с линейной разверткой напряжения	168	1840 ^в , 1780 ^г
Первая производная постоянноточкового с линейной разверткой напряжения	148	857 ^в , 837 ^г
Вторая производная постоянноточкового с линейной разверткой напряжения	188, 143 ^д	275
Нормальная импульсная вольтамперометрия	236	—
Переменноточковая на основной частоте, производная импульсная, дифференциальная импульсная (малой амплитуды) вольтамперометрия	154	154
Переменноточковая вольтамперометрия на второй гармонике	144 ^д	144 ^д

^а Постоянноточковые данные взяты из работы [52].

^б Оба электродных процесса — обратимое восстановление, и в данном примере $n_1 = n_2 = 2$. Оба вещества присутствуют в равных концентрациях. $\Delta E_{1/2}$ — минимальная разность $E_{1/2}$ или E_p , необходимая для 1%-ного перекрывания в этой двухкомпонентной системе.

^в Линейная диффузия.

^г Сферическая диффузия.

^д Для анализа использовали первый пик.

Таблица 9.4. Пределы обнаружения для Cd^{II} и Pb^{II} в 0,1 М HCl на РТПЭ и ВРКЭ [51]

Определяемый ион	Электрод	Инверсионный метод	Предел обнаружения ^а по уровню шумов, М	Предел обнаружения ^б исходя из холостого опыта, М
Cd^{II}	РТПЭ ^в	Постояннотоковый	5·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻¹⁰
	ВРКЭ ^г	Дифференциальный им-пульсный	5·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹⁰
	ВРКЭ ^г	Переменнотоковый на основной частоте	1·10 ⁻¹⁰	1,0·10 ⁻⁹
	ВРКЭ ^г	Переменнотоковый на второй гармонике	1·10 ⁻¹⁰	1,2·10 ⁻⁹
Pb^{II}	РТПЭ ^в	Постояннотоковый	5·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹⁰
	ВРКЭ ^г	Дифференциальный им-пульсный	5·10 ⁻¹¹	9·10 ⁻¹⁰
	ВРКЭ ^г	Переменнотоковый на основной частоте	1·10 ⁻¹⁰	1,2·10 ⁻⁹
	ВРКЭ ^г	Переменнотоковый на второй гармонике	1·10 ⁻¹⁰	1,2·10 ⁻⁹

^а На основании трехкратного стандартного отклонения уровня шумов холостого опыта.

^б На основании трехкратного стандартного отклонения холостого опыта.

^в Одновременное осаждение ртути, накопление 15 мин, скорость развертки напряжения 83 мВ·с⁻¹.

^г Осаждение пятнадцать минут.

пика в постояннотоковом методе с линейной разверткой напряжения.

Выбор переменнотокового или импульсного метода как и в полярографии обычно делается на основании существенного различия зависимости сигналов от обратимости электродного процесса. Переменнотоковые методы, и особенно вариант на второй гармонике, заметно чувствительны к отклонениям от обратимости. Поэтому определение конкретного вещества, участвующего в обратимом электродном процессе, в сложной смеси возможно с применением переменнотокового метода. Однако методом импульсной вольтамперометрии можно определить значительно больше компонентов сложной смеси (в следах), поскольку можно достигнуть необходимого разрешения. Из этого следует, что два инверсионных электроаналитических метода на ВРКЭ скорее взаимно дополняют друг друга, чем конкурируют.

9.4.4. Чувствительности и пределы обнаружения с использованием тонкопленочных и висящих капельных ртутных электродов

Как РТПЭ, так и ВРКЭ, используемые в анодном инверсионном методе, обладают чувствительностями, которые более чем достаточны для анализа объектов окружающей среды. Предел обнаружения почти всегда определяется холостым опытом,

Таблица 9.5. Данные анализа объектов окружающей среды методом анодной инверсионной вольтамперометрии [51]

Проба	Металл	ВРКЭ			РТПЭ
		Дифференци- альный импульс- ный	Переменнотока- вый на основной частоте	Переменнотока- вый на второй гармонике	Постоянно- ковый ^а
0,1 М НСl Электролит	[Cd] · 10 ⁹ , М [Pb] · 10 ⁹ , М	1,6±0,2 1,8±0,3	1,8±0,3 2,0±0,4	2,8±0,4 2,2±0,4	1,28±0,10 2,04±0,23
Зола устрицы Образец 1 ^б	[Cd] · 10 ⁴ , % (в золе) [Pb] · 10 ⁴ , % (в золе)	14,4±0,5 8,3±0,7	13,6±0,5 8,6±1,0	15,6±0,9 9,3±0,9	15,6±1,0 10,2±0,9
Зола устрицы Образец 2 ^б	[Cd] · 10 ⁴ , % (в золе) [Pb] · 10 ⁴ , % (в золе)	36,0±1,5 18,6±0,7	38,1±3,0 20,8±1,3	39,8±2,6 20,5±1,5	43,7±4,6 27,0±1,6
Листва фруктового сада (НБС) ^г	[Cd] · 10 ⁴ , % (в сухом веществ- ве) [Pb] · 10 ⁴ , % (в сухом веществ- ве)	0,124±0,011 42,6±1,1	0,108±0,020 43,0±1,3	0,114±0,011 46,3±1,4	0,131±0,009 45,7±1,0
Морская вода	[Cd], мкг·л ⁻¹ [Pb], мкг·л ⁻¹	0,39±0,11 0,64±0,15	0,55±0,30 0,98±0,20	0,69±0,31 0,85±0,51	0,22±0,06 0,93±0,07
ZnSO ₄	[Cd], мкг·мл ⁻¹ [Pb], мкг·мл ⁻¹	219±6 16±1	214±7 Неразрешим ^д	236±10 Неразрешим ^д	220±15 ^д 28±3

^а Результаты усреднены, и стандартное отклонение найдено по шести определениям.

^б Зола растворена в НСl.

^в Зола обработана НСlO₄+HNO₃ до появления паров.

^г Паспортные данные НБС (Национального Бюро Стандартов): Cd=(0,11±0,02)·10⁻⁴%; Pb=(45±3)·10⁻⁴%.

^д Мешает Tl.

Таблица 9.6. Ширина пиков на половинной высоте $W_{1/2}$ для различных инверсионных методов [49]

Ион металла в 0,1 М НСl	РТПЭ, $W_{1/2}$, мВ	ВРКЭ, $W_{1/2}$, мВ		
		дифференциаль- ный импульсный	переменноток- овый на основ- ной частоте	переменноток- овый на второй гармонике
Tl ^I	74	86	94	84
Pb ^{II}	34	44	56	44
In ^{III}	25	33	44	38

а не чувствительностью аппаратуры. В табл. 9.4 сопоставлены чувствительности РТПЭ и ВРКЭ с использованием такого определения предела обнаружения, как величины трехкратного стандартного отклонения уровня шумов, относящихся к данной рассматриваемой волне. При более длительных временах осаждения рассчитанные чувствительности больше, чем приведенные в табл. 9.2.

Таблица 9.5, в которой приведены некоторые данные для определения кадмия и свинца в ряде образцов, иллюстрирует то положение, что приемлемая чувствительность получается всеми методами.

9.4.5. Разрешающая способность с использованием тонкопленочных и висящих капельных ртутных электродов

Данные, приведенные в табл. 9.6, показывают, что РТПЭ обеспечивает большую разрешающую способность по сравнению с ВРКЭ. Однако поскольку потенциалы пиков для этих двух методов могут иметь разные значения [см. уравнения (9.7) и (9.10)], то это не всегда справедливо. Разность между E_p и $E_{1/2}$ на РТПЭ намного больше, чем на ВРКЭ, особенно для однозарядных ионов, и это может приводить к различной разрешающей способности, не связанной с полушириной пика. Рассматриваемый случай — это Tl^I и Cd^{II}, пики которых в 0,1 М НСl не разрешаются на РТПЭ, но разрешимы на ВРКЭ, в то время как пики Tl^I и Pb^{II} плохо разрешаются на этом электроде и хорошо на РТПЭ.

9.4.6. Использование на практике измерений с тонкопленочными и висящими капельными ртутными электродами

Ряд сравнительных инверсионных исследований с применением многих электроаналитических методов, описанных выше, с использованием как тонкопленочных ртутных электродов, так и ВРКЭ был выполнен в лабораториях автора. Краткое упоминание результатов одного такого исследования с использова-

нием постоянного, переменного и импульсного методов иллюстрирует дополняющий характер различных вариантов.

Цинксульфатный электролит применяют при электролитическом получении цинка, и наличие следовых примесей может оказать существенное влияние на эффективность промышленного процесса [62]. Пробы представляли собой почти насыщенный раствор сульфата цинка, и в них нужно было определить Cd, Tl, Cu и Sb. Были представлены также пробы с внесенными в них известными концентрациями деполяризаторов, причем перекрываемый интервал концентраций составлял приблизительно от $5 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-5} М. Таким образом, чувствительность не была ограничивающим фактором с любым из непостоянных методов. В принципе Cd, Cu и Tl можно было определять прямо в электролите. На ВРКЭ кадмий определялся одинаково хорошо переменным или дифференциальным импульсным методом. Для меди переменных методов фоновая линия имела наклон, что уменьшало применимость этого варианта в отличие от дифференциального импульсного метода. Для таллия переменные методы давали лучшее разрешение от кадмия, и это обеспечивало предпочтение методу. Но разрешение все равно ограничивалось благоприятными соотношениями концентраций, и для разделения волн часто требовалось добавлять ЭДТА. Для сурьмы электролит разбавляли (1 : 1) концентрированной хлористоводородной кислотой. Получались прекрасные импульсные или переменные инверсионные кривые, и можно было пользоваться любым методом.

Тонкопленочные исследования выполнены были также на импрегнированном воском графитовом или стеклоуглеродном электроде с использованием как одновременного осаждения ртути, так и предварительно электрохимически осажденной пленки ртути. Постоянный метод сам по себе дает пикообразную кривую и чрезвычайно высокую чувствительность. В отличие от ин-

Таблица 9.7. Достоинства ВРКЭ в сочетании с дифференциальным импульсным методом и РТПЭ с одновременно осажденной ртутью в сочетании с быстрой разверткой постоянного напряжения [51]

Достоинства ВРКЭ	Достоинства РТПЭ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Требования к химии растворов много проще. Обычно высота пика меньше зависит от состава фонового электролита 2. Помехи меньше, поскольку висющая капля имеет больший объем, что приводит к меньшему образованию соединений между элементами 3. Не требуются многократные развертки напряжения 4. Вольтамперометрическая ячейка может быть легче герметизирована, чем при использовании вращающегося электрода 5. Результаты обычно более воспроизводимы при более высоких концентрациях 	<ol style="list-style-type: none"> 1. По существу более чувствительный, хотя холостой опыт мешает достижению полной чувствительности 2. Результаты более воспроизводимы при очень низких концентрациях. Синхронное вращение электрода обеспечивает более воспроизводимое перемешивание раствора, чем магнитная мешалка 3. Лучшее разрешение. Ширина пика на половинной высоте меньше, и пик симметричен 4. Более проста электронная аппаратура. Вибрация не воздействует на электроды. Не нужно повторно заполнять ртутный электрод. Не требуются усилия на получение висющей ртутной капли воспроизводимых размеров 5. Отсутствуют проблемы, связанные с загрязнением материалами электрода или ртутью

версионных исследований на ВРКЭ в случае РТПЭ почти не было обнаружено преимуществ при использовании непостоянноточковых методов. Однако для цинксulfатного электролита при более высоких концентрациях наблюдались нелинейные градуировочные кривые и помехи, связанные с образованием интерметаллических соединений. Более того, сурьму не удалось определить удовлетворительно. Использовали электродный процесс $\text{Sb}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Sb}$ (амальгама); сурьма в электролите преимущественно пятивалентна, и, по-видимому, восстановление до трехвалентного состояния на тонкопленочных электродах происходит нелегко. Поэтому, несмотря на более высокую чувствительность и большую разрешающую способность тонкопленочного метода, в вышеуказанном примере был предпочтителен ВРКЭ. Вообще ВРКЭ, по-видимому, имеет более широкую применимость, но эти два метода никоим образом не эквивалентны, и в конкретной ситуации следует опробовать оба метода.

Бэтли и Флоренс [51] также сопоставили эти два метода при анализе ряда образцов, и совершенно очевидно, что должны рассматриваться оба типа электродов. Из своих исследований они заключили, что, хотя РТПЭ с одновременно осаждаемой ртутью для многих проб дает самые чувствительные и точные результаты, метод с ВРКЭ в дифференциальном импульсном варианте оказался самым универсальным и надежным из исследованных методов. Этот вывод полностью согласуется с опытом автора. В табл. 9.7 суммированы некоторые результаты сравнения этих двух типов электродов, представленные Бэтли и Флоренсом.

В завершение этой главы приводим тщательно отобранные дополнительные ссылки [63—80], в которых содержится описание применения инверсионной вольтамперометрии в ее различных современных вариантах. Этот список может дать заинтересованному читателю по меньшей мере интуитивное восприятие возможных достоинств и недостатков каждого из методов в различных ситуациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. De Mars, I. Shain. *Anal. Chem.*, **29**, 1825 (1957).
2. E. S. Jacobs. *Anal. Chem.*, **35**, 2112 (1963).
3. S. P. Perone, J. R. Birk. *Anal. Chem.*, **37**, 9 (1965).
4. U. Eisner, H. B. Mark, Jr., J. Electroanal. Chem., **24**, 345 (1970).
5. M. D. Booth, B. Fleet. *Anal. Chem.*, **42**, 825 (1970).
6. G. Colovos, G. S. Wilson, J. L. Mogens. *Anal. Chem.*, **46**, 1051 (1974).
7. T. Miwa, Y. Fujii, A. Mizuike. *Anal. Chim. Acta*, **60**, 475 (1972).
8. C. C. Young, H. A. Laitinen. *Anal. Chem.*, **44**, 457 (1972).
9. E. Bardrecht. In: *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed). Dekker, New York, 1967, vol. 2, pp. 53—109.
10. R. Neeb. *Inverse Polarographie und Voltammetrie* Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., 1969.
11. T. R. Copeland, R. K. Skogerboe. *Anal. Chem.*, **46**, 1257 A (1974).
12. W. Kemula. *Pure Appl. Chem.*, **15**, 283 (1967).
13. W. D. Ellis. *J. Chem. Educ.*, **50**, A 131 (1973).
14. Kh. Z. Brainina. *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, Wiley, Chichester, Sussex, 1975.
15. Kh. Z. Brainina. *Talanta*, **18**, 513 (1971).
16. N. Velghe, A. Clayes. *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 229 (1972).
17. W. L. Underkofler, I. Shain. *Anal. Chem.*, **33**, 1966 (1961).
18. W. L. Underkofler, I. Shain. *Anal. Chem.*, **37**, 218 (1965).
19. M. S. Krause, Jr. L. Ramaley. *Anal. Chem.*, **41**, 1365 (1969).

20. S. P. Perone, J. R. Birk. *Anal. Chem.*, **37**, 9 (1965).
21. G. D. Christian. *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 1 (1969).
22. H. Siegerman, G. O'Dom. *Amer. Lab.*, **4** (6), 59 (1972).
23. W. T. de Vries. *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 448 (1965).
24. W. R. Matson, D. K. Roe, D. E. Carritt. *Anal. Chem.*, **37**, 1595 (1965).
25. T. M. Florence. *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273 (1970).
26. R. N. Adams. *Anal. Chem.*, **30**, 1576 (1958).
27. J. R. Covington, R. J. Lacoste. *Anal. Chem.*, **37**, 421 (1965).
28. T. R. Copeland, J. H. Christie, R. A. Osteryoung, R. K. Skogerboe. *Anal. Chem.*, **45**, 2171 (1973).
29. R. A. Osteryoung, J. H. Christie. *Anal. Chem.*, **46**, 351 (1974).
30. S. P. Perone, H. E. Stapelfeldt. *Anal. Chem.*, **38**, 796 (1966).
31. S. P. Perone. *Anal. Chem.*, **35**, 2091 (1963).
32. E. S. Jacobs. *Anal. Chem.*, **35**, 2112 (1963).
33. S. P. Perone, W. J. Kretlow. *Anal. Chem.*, **37**, 968 (1965).
34. G. Raspi, F. Malatesta. *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 283 (1970); **27**, 295 (1970), а также приведенные в статье ссылки.
35. L. Luong, F. Vydra. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 1490 (1975).
36. F. Vydra, M. Štulíková, P. Petáček. *J. Electroanal. Chem.*, **40**, 99 (1972).
37. W. R. Seitz, R. Jones, L. Klatt, W. D. Mason. *Anal. Chem.*, **45**, 840 (1973).
38. G. W. Tindall, S. Bruckenstein. *Anal. Chem.*, **40**, 1637 (1968).
39. D. T. Napp, D. C. Johnson, S. Bruckenstein. *Anal. Chem.*, **39**, 48 (1967).
40. C. Fairless, A. J. Bard. *Anal. Lett.*, **5**, 433 (1972).
41. C. Fairless, A. J. Bard. *Anal. Chem.*, **45**, 2289 (1973).
42. W. H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **33**, 185 (1961).
43. F. H. Reyerlein, R. S. Nicholson. *Anal. Chem.*, **44**, 1647 (1972).
44. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, I. Ruzic, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **50**, 216 (1978).
45. W. T. deVries, E. van Dalen. *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 315 (1967).
46. D. K. Roe, G. E. Toni. *Anal. Chem.*, **37**, 1503 (1965).
47. T. R. Copeland, J. H. Christie, R. K. Skogerboe, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **45**, 995 (1973).
48. J. H. Christie, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **48**, 869 (1976).
49. U. Eisner, J. A. Turner, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **48**, 1608 (1976).
50. A. M. Bond, T. A. O'Donnell, R. J. Taylor. *Anal. Chem.*, **46**, 1063 (1974).
51. G. E. Batley, T. M. Florence. *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 23 (1974).
52. A. M. Bond. *Anal. Chim. Acta*, **74**, 163 (1975).
53. M. M. Nicholson. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 7 (1957).
54. X. З. Брайнина. *Электрохимия*, **2**, 901 (1966).
55. W. Lund, B. V. Larson. *Anal. Chim. Acta*, **70**, 299 (1974).
56. W. Lund, B. V. Larson. *Anal. Chim. Acta*, **72**, 57 (1974).
57. W. Lund, B. V. Larson, N. Gunderson. *Anal. Chim. Acta*, **81**, 319 (1976).
58. F. Vydra, L. Luong. *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 447 (1974).
59. L. Luong, F. Vydra. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 1490 (1975).
60. D. Jagner, A. Graneli. *Anal. Chim. Acta*, **83**, 19 (1976).
61. L. M. Petrie, R. W. Baier. *Anal. Chim. Acta*, **82**, 255 (1976).
62. E. S. Pilkington, C. H. Weeks, A. M. Bond. *Anal. Chem.*, **48**, 1665 (1976), а также приведенные в статье ссылки.
63. S. Bubic, M. Branica. *Thalasia Jugoslavica*, **9**, 47 (1973).
64. J. T. Kinard, R. C. Propst. *Anal. Chem.*, **46**, 1106 (1974).
65. H. A. Laitinen, N. H. Watkins. *Anal. Chem.*, **47**, 1352 (1975).
66. J. A. Cox, K. H. Cheng. *Anal. Lett.*, **7**, 659 (1974).
67. R. G. Clem. *Anal. Chem.*, **47**, 1778 (1975).
68. R. W. Andrews, D. C. Johnson. *Anal. Chem.*, **47**, 294 (1975).
69. J. P. Roux, O. Vittori, M. Porthault. *Anal. Chem.*, **3**, 411 (1975).
70. E. Ladanyi, U. D. N. Radulescu, M. Gavan. *J. Electroanal. Chem.*, **24**, 91 (1970).
71. T. M. Florence. *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 255 (1974).
72. T. M. Florence, G. E. Batley, Y. J. Farrar. *J. Electroanal. Chem.*, **56**, 301 (1974).
73. E. D. Moorhead, P. H. Davis. *Anal. Chem.*, **45**, 2178 (1973).

74. L. Duic, S. Szechter, S. Srinivasan. J. Electroanal. Chem., 41, 89 (1973).
75. D. I. Levit. Anal. Chem., 45, 1291 (1973).
76. R. Naumann. Z. Anal. Chem., 270, 114 (1974).
77. H. Blutstein, A. M. Bond. Anal. Chem., 46, 1531 (1974).
78. H. Blutstein, A. M. Bond. Anal. Chem., 48, 759 (1976).
79. E. D. Moorhead, G. A. Forsberg. Anal. Chem., 48, 751 (1976).
80. T. P. DeAngelis, W. R. Heineman, Anal. Chem., 48, 2263 (1976).

Глава 10

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН В ПОЛЯРОГРАФИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

10.1. ПОЛЯРОГРАФЫ С МИКРОПРОЦЕССОРНЫМ И МИНИКОМПЬЮТЕРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

Изучение современной литературы фактически по всем полярографическим методам показывает, что использование лабораторной ЭВМ в полярографическом анализе становится обычным. Достижения в электрохимическом приборостроении в настоящее время близко отвечают уровню развития элементов электроники. Многие функции приборов, которые прежде осуществлялись в аналоговом виде, теперь все чаще обеспечиваются цифровыми устройствами. Очевидно, самым значительным достижением является разработка микропроцессоров на интегральных схемах, которые встраиваются в аппаратуру, выпускаемую промышленностью. В сочетании с недорогими интегральными схемами памяти и цифроаналоговыми (ЦАП) и аналогоцифровыми (АЦП) преобразователями микропроцессор позволяет создавать недорогие приборы, которые обеспечивают замкнутый цикл контроля, накопления и обработки информации. Это означает, что все операции эксперимента (например, установка скорости развертки напряжения, периода капания, высоты импульса, приращения потенциала, измерение тока или высоты пика и вычисление концентрации) выполняются под управлением ЭВМ и без вмешательства оператора. Например, в полярографии используют прибор, в котором микропроцессор управляет аналоговым потенциостатом для осуществления дифференциальной импульсной полярографии, анодной инверсионной вольтамперометрии и ряда других методов. Такие процедуры, как отбрасывание данных, полученных от плохих капель, усреднение результатов повторных измерений, вычисление высоты пика и его положения, вычитание фона и изменение масштабов i — E -кривой также выполняются под управлением микропроцессора. Некоторые особенности этих приемов показаны на рис. 10.1—10.3.

Десси с сотр. в нескольких блестящих статьях [1—3] обсудили применение микропроцессоров с точки зрения потребителя, и его прогноз [3] следующий:

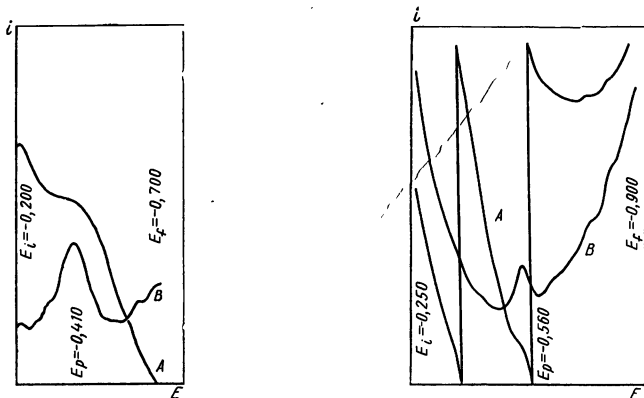


РИС. 10.1. Дифференциальные импульсные полярограммы $2 \cdot 10^{-6}\%$ элениума (хлордiazепоксид) на фоне $0,1 \text{ M HCl}$, измеренные полярографом, управляемым с помощью микропроцессора:

A — полярограмма пробы с автоматическим смещением шкалы тока; высокая чувствительность и малая скорость развертки; *B* — повторная полярограмма пробы, автоматически исправленная на ток фона, при коэффициенте усиления тока, равном 8. Кривые получены путем усреднения 16 записей. E_i — начальный потенциал; E_f — конечный потенциал.

РИС. 10.2. Дифференциальные импульсные полярограммы $2 \cdot 10^{-6}\%$ As^{III} в $0,1 \text{ M HCl}$, измеренные полярографическим анализатором PAR модели 374 (США):

A — полярограмма пробы; *B* — повторная полярограмма пробы, автоматически исправленная на ток фона путем вычитания кривой фона ($0,1 \text{ M HCl}$), хранившейся в цифровом виде в запоминающем устройстве микропроцессора.

«Несомненно, что применение микропроцессоров внесет изменения в конструкцию и действие аппаратуры, которая используется в научно-исследовательских лабораториях и в аналитических сферах обслуживания, а также во взаимодействие ее со своими операторами. Уже через несколько лет в большинстве новых приборов будут использоваться микропроцессоры, чтобы получать аналитические данные, выполнять небольшие манипуляции на основе этих данных и сообщать результаты... Реализуется перспектива полной самокалибровки и оптимизации прибора, а также возможности резкого изменения функции прибора простым изменением программы».

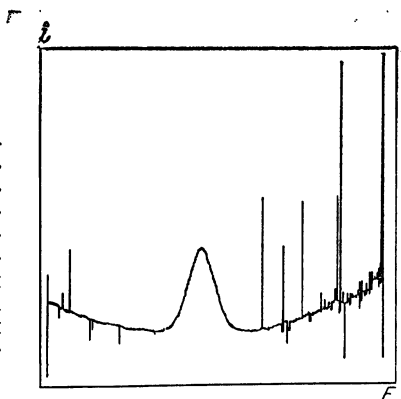
Прочитав эту выдержку, можно прийти к заключению, что микропроцессоры обладают совершенно новыми возможностями, но это далеко не так. Теперь уже много лет используются модификации полярографической аппаратуры, основанной на применении мини-ЭВМ и других видов цифровой электронной аппаратуры, которая способна к выполнению значительно более сложных операций, чем микропроцессоры. Реально микропроцессор способен выполнять только те задачи, которые решаются другим способом с помощью электронной аппаратуры, стоимость которой изготовитель может посчитать экономически приемлемой для промышленного выпуска. Другими словами, с точки зрения изготовителя микропроцессоры вызывают большой интерес почти исключительно из-за перспективы использования возможностей малой ЭВМ при значительно более низкой стои-

мости. Однако большинство химиков-аналитиков в настоящее время ограничены степенью развития работы, которая может быть выполнена с этими устройствами.

Для решения какой-либо задачи микропроцессоры должны быть обеспечены программой в цифровом виде с использованием математических и логических операций, которые должны быть написаны на машинном языке. Создание математического обеспечения или разработка программы на этом уровне — это утомительная, длительная и дорогостоящая процедура. Поэтому в аналитическом приложении полярографы, управляемые микропроцессорами, по крайней мере в ближайшие несколько лет будут доминировать при решении задач, выполняемых на аппаратуре, выпускаемой промышленностью, но большая часть исследовательских работ и усовершенствований будет по-прежнему основываться на лабораторных системах с малыми ЭВМ.

Системы с малыми ЭВМ в отличие от систем с микропроцессорами имеют такое электронное построение, которое позволяет им работать с усложненными системами математического обеспечения под управлением «исполнительных» программ. Эти программы позволяют программисту приказывать ЭВМ с помощью однострочных команд выполнять сложные математические операции, используя языки высокого уровня, такие, как Фортран, Бэйсик и Алгол, так что теперь отпадает необходимость использования при программировании уровня языка машинных кодов или языка Ассемблер, за исключением ситуаций, требующих значительной скорости и гибкости. Эта ситуация означает, что большинство химиков, выполняющих методическую работу или усовершенствующих метод, при разработке математического обеспечения, вероятно, используют малую или лабораторную ЭВМ. Поэтому большинство обсуждений применения ЭВМ и обработки числовых данных в полярографии основываются на результатах, полученных скорее с помощью систем с малыми ЭВМ, а не управляемых микропроцессором. Однако, как бы то ни было, легко обнаружить, что новые идеи

РИС. 10.3. Дифференциальная импульсная полярограмма, измеренная полярографическим анализатором PAR модели 374. Кривая в цифровом виде хранилась в запоминающем устройстве микропроцессора и после автоматического отбрасывания части импульсов в области потенциалов пика, возникающих из-за случайных нарушений режима капания КРЭ, зарегистрирована двухкоординатным самописцем.



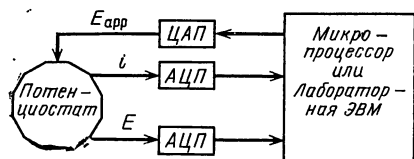


РИС. 10.4. Схема очень простого полярографа, сопряженного с ЭВМ.

и приемы, которые необходимо обсудить, касаются не использования микропроцессора, малой ЭВМ или равноценной системы, а управления экспериментом и обработки цифровых данных с помощью ЭВМ. Поэтому ниже основное внимание будет уделено не описанию типа ЭВМ, используемого в работе, а тем преимуществам, которые получают от данных в цифровом виде по сравнению с аналоговыми методами, использованными при получении большей части данных и сделанных на их основании заключений, представленных в предыдущих главах.

10.2. ПОЛЯРОГРАФ С КОМПЬЮТЕРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

На рис. 10.4 представлена самая простая схема устройств с ЭВМ. ЭВМ налагает потенциал на обычный потенциостат. Очевидно, что ЭВМ формирует потенциал в цифровом виде, и он не может быть воспринят потенциостатом, поэтому с помощью цифроаналогового преобразователя он превращается в потенциал в аналоговом виде. Измерение, или регистрацию i — E -кривой, на приборе аналогового типа выполняют двухкоординатным самописцем или осциллографом. Для системы с ЭВМ величины E и i , например, превращаются из аналоговой формы, получаемой на выходе потенциостата, в цифровые данные посредством аналогоцифрового преобразователя, и эти цифровые сигналы вводятся непосредственно в ЭВМ. Для аналоговых систем как только i — E -кривая зарегистрирована, автоматизированная часть эксперимента завершена, и дальнейшие манипуляции с данными обычно утомительны, так как они должны делаться вручную; например, измерение $E_{1/2}$, i_d и поправка на iR падение потенциала (если необходимо) по постоянноточковой полярограмме — это не простые задачи. При наличии данных в цифровой форме ЭВМ только начинает автоматизацию системы, и программы позволяют проводить все виды вычислений, которые выполняются, например, просто набором программы с пульта телетайпа. Результаты могут быть отпечатаны, выведены на экран осциллографа, на устройство числовой информации дисплея или зарегистрированы двухкоординатным самописцем.

Варианты такой аппаратуры многочисленны, и, в частности, соотношение цифровых и аналоговых компонентов в экспериментальных устройствах может быть совершенно различным. С одной стороны, любую задачу можно выполнять в обычном аналоговом виде, а ЭВМ использовать только на стадии регистрации, т. е. в этом аппаратурном оформлении ЭВМ является

только своеобразным регистрирующим устройством. С другой стороны, даже потенциостат в принципе может быть цифровым, и почти весь эксперимент, включая формирование потенциала и его приложение к потенциостату, может быть выполнен в цифровом виде. Поскольку, однако, такая система способна обеспечить выполнение эксперимента и управлять всеми операциями с помощью пульта оператора или равноценного ввода программы, а также собирать и хранить данные, получаемые в процессе этого эксперимента, то по крайней мере такой эксперимент следует рассматривать как управляемый ЭВМ.

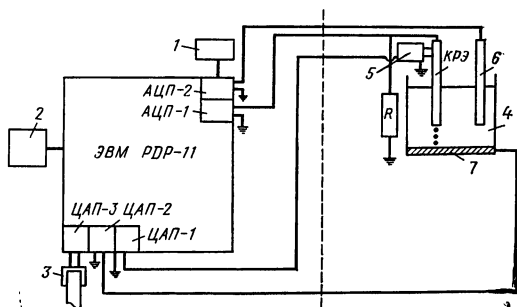
Рассмотрим примеры из литературы, посвященные системам, оснащенным компьютерами, чтобы четко показать, что может дать включение ЭВМ в состав аппаратуры и ее применение в полярографии. Бос [4] описал систему, полностью управляемую ЭВМ для постоянноточковой полярографии с использованием приема сравнения токов. На рис. 10.5 показан полярограф с ЭВМ, описанный в этой статье; можно видеть, что его конструкция базируется на основных принципах и видах аппаратуры, вероятно, принятых в большинстве современных аналитических лабораторий.

Чтобы выполнить полярографический эксперимент с цифровым управлением, ЭВМ, описанная Босом, осуществляет следующие функции: поддерживает потенциал КРЭ относительно электрода сравнения при заданном значении путем изменения потенциала вспомогательного электрода (на рис. 10.5 — это донная ртуть); изменяет установленное значение потенциала КРЭ линейно со временем; измеряет и хранит ток ячейки; синхронизирует измерение тока ячейки с периодом капания ртути; сменяет каплю ртути через фиксированные интервалы времени.

Оператор имеет возможность выбрать, используя вводимую программу, период капания, начальный потенциал, направление развертки (положительное или отрицательное), конечный потенциал съемки, скорость развертки, чувствительность измерения тока и коэффициент усиления устройства, компенсирующего омическое сопротивление ячейки. Оператор может также получить изображение регистрируемой полярограммы на осциллографе или на ленте самописца.

РИС. 10.5. Полярограф, сопряженный с ЭВМ, работающий в режиме постоянноточковой полярографии со сравнением токов [4]:

1 — внешний синхронизатор;
2 — устройство ввода — вывода программы; 3 — регистратор;
4 — полярографическая ячейка;
5 — молоточек; 6 — электрод сравнения;
7 — донная ртуть.



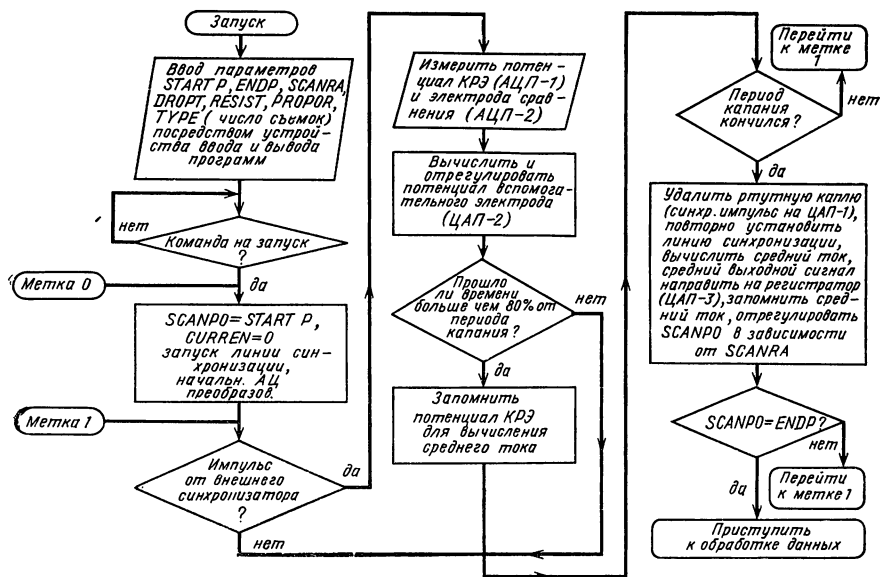


РИС. 10.6. Алгоритм программы для полярографии с цифровым управлением (см. объяснение символов в табл. 10.1) [4].

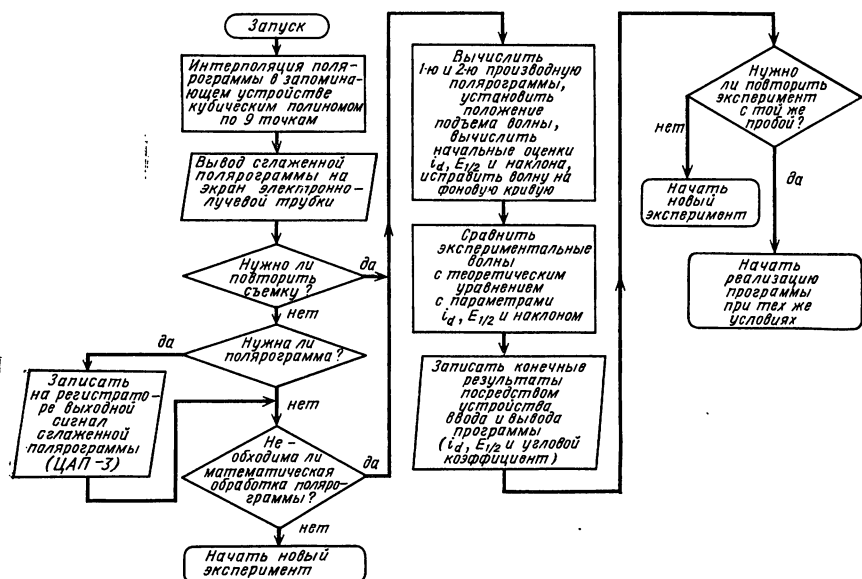


РИС. 10.7. Алгоритм программы для обработки постоянноточковых полярографических данных, полученных с использованием приема сравнения токов (см. табл. 10.1 с объяснением символов) [4].

Блок-схема программы ЭВМ, управляющей всеми этими операциями, показана на рис. 10.6. Программа обработки данных показана на рис. 10.7. Символы, использованные на этих блок-схемах, перечислены в табл. 10.1.

Эта программа для каждой волны постоянноточковой полярографической кривой дает: значения тока в зависимости от потенциала для всех точек на восходящей части волны и значения предельного тока, $E_{1/2}$ и наклон графика $E-\lg[(i_d-i)/i]$. Поправка на линию фона для этой волны сделана путем экстраполяции методом «наименьших квадратов» линии, проходящей через 20 точек в области потенциалов волны и 40 точек до полярографической волны. Точность указанного постоянноточкового полярографа, использующего метод сравнения токов, была по диффузионному току $\pm 2\%$, ± 2 мВ для $E_{1/2}$ и ± 2 мВ для наклона полулогарифмического графика, причем все данные лучше, чем у обычного аналогового прибора.

Для некоторых приложений полярографии могут потребоваться гораздо более сложные системы с ЭВМ и с соответствующими программами. На рис. 10.8 дана схема аппаратуры, сопряженной с ЭВМ, позволяющей проводить обработку данных в электрохимии с применением быстрого преобразования Фурье (FFT). Использование цифрового FFT для обработки данных, полученных на аппаратуре, сопряженной с ЭВМ, нашло широкое распространение в ядерном магнитном резонансе (ЯМР) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Однако в электроаналитической химии цифровое FFT на сопряженной с ЭВМ аппаратуре применили только недавно, и примеры относительно

Таблица 10.1. Символы, использованные в алгоритмах программ ЭВМ на рис. 10.6 и 10.7

Символ	Смысл символа
CURREN	Измеряемый ток ячейки
DA	Цифроаналоговый преобразователь
DROPT	Период капания ртути
ENDP	Потенциал окончания развертки
NOPOL	Число полярограмм, которые нужно зарегистрировать
PROPOR	Коэффициент усиления в iR-компенсационном устройстве (может быть <1)
RESIST	Сопrotivление токоизмерительного резистора
SCANRA	Приращение или уменьшение потенциала КРЭ на каждый период капания
SCANPO	Потенциал КРЭ относительно электрода сравнения
STARTP	Потенциал начала развертки
POTDME	Потенциал капającego ртутного электрода
POTREF	Потенциал электрода сравнения
TYPE	Тип измерения, а именно Р — однократная съемка, V — однократная съемка+обработка данных, S — многократная съемка+обработка данных каждой съемки
$E_{1/2}$	Потенциал полуволны
i_d	Предельный диффузионный ток

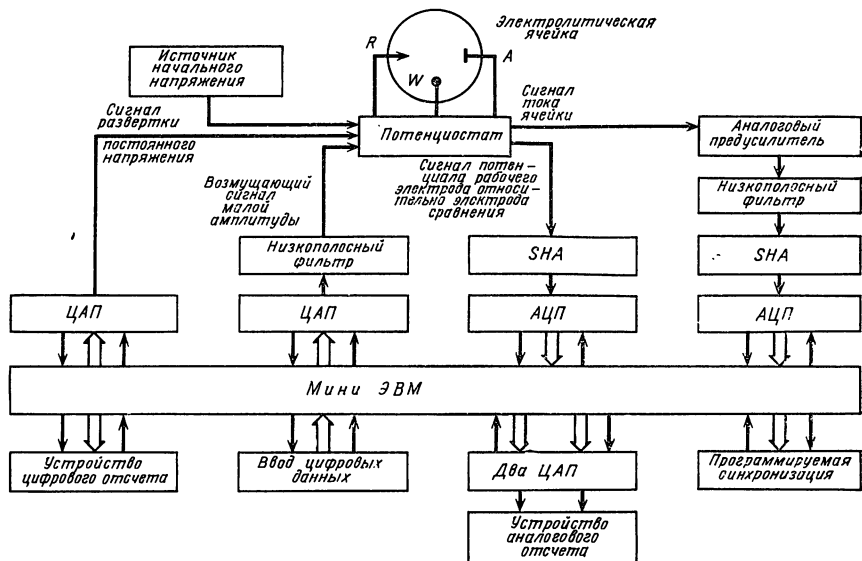


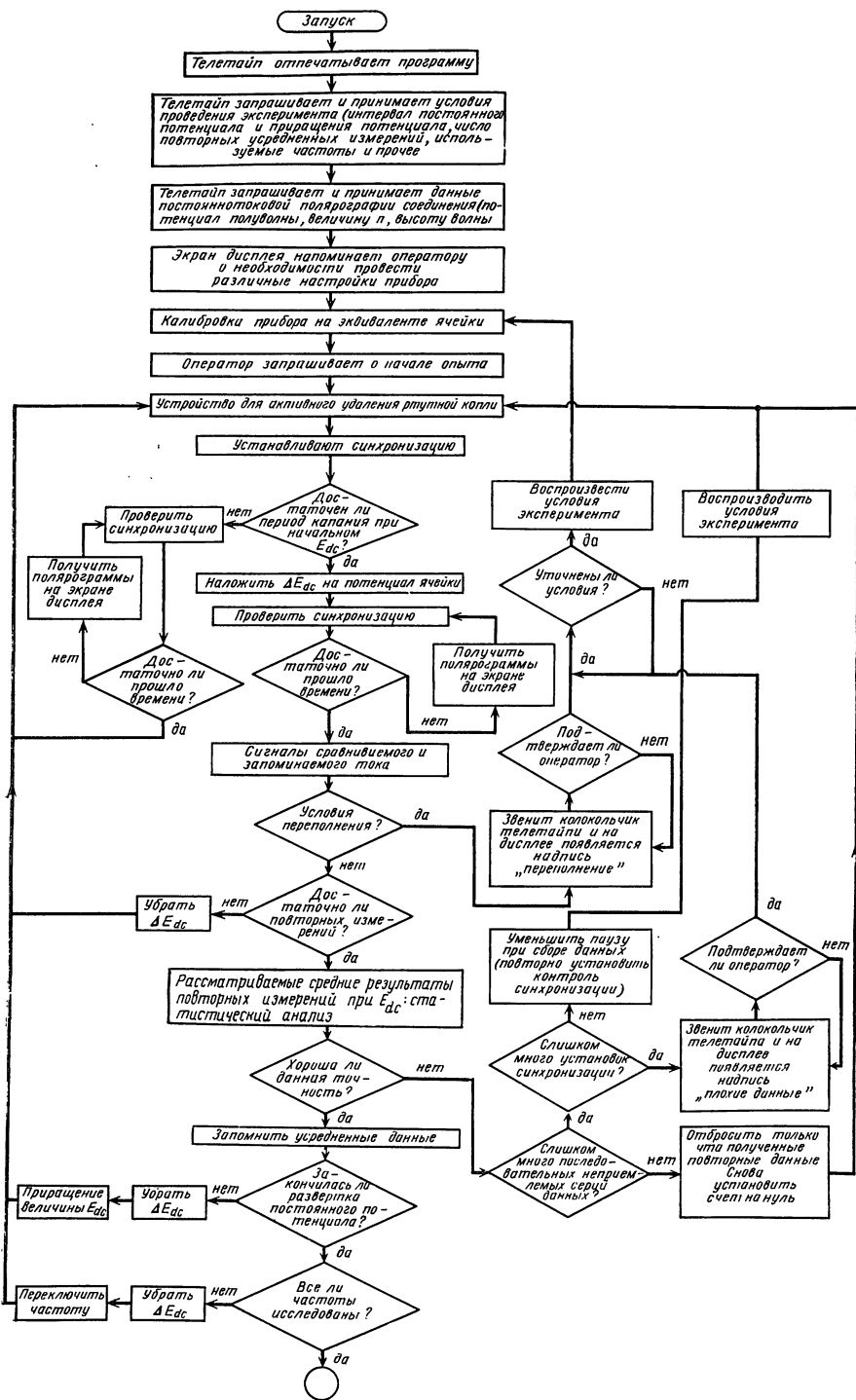
РИС. 10.8. Схема аппаратуры для быстрого Фурье-преобразования переменноточковых полярографических и других измерений с малой амплитудой возмущения:

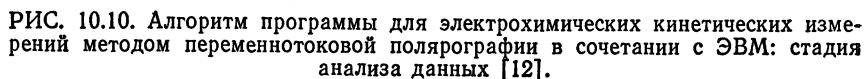
светлые стрелки — контуры цифровых данных; темные стрелки — контуры аналоговых данных или логических импульсов; ЦАП — цифро-аналоговый преобразователь; АЦП — аналого-цифровой преобразователь; SHA — выбирающий и запоминающий аналоговую информацию усилитель; R — электрод сравнения; A — вспомогательный электрод; W — рабочий электрод [6].

редки по сравнению с химической спектроскопией. Тем не менее метод FFT вносит в электрохимию те же присущие ему достоинства, которые часто демонстрировались в спектроскопии [5, 6]. Одним из очевидных приложений является цифровое сглаживание данных [6], другим — исправление данных с учетом особенностей кинетики [6, 7]. В последнем случае измеряют параметры гетерогенной или гомогенной кинетики электродного процесса из частотного спектра сигнала, полученного с помощью метода FFT, и вычисляют обратимое, или нернстовское, поведение, так что окончательные переменноточковые полярографические данные от кинетики не зависят. Из предыдущих глав следует, что при аналитическом использовании современных полярографических методов предпочтителен сигнал обратимого процесса, и таким образом достигают значительного прогресса.

Алгоритм программы для выполнения электрохимических кинетических измерений методом переменноточковой полярографии, управляемой ЭВМ, показан на рис. 10.9 и 10.10, из которых очевидны усложнение аппаратуры и расширение возможно-

РИС. 10.9. Алгоритм программы для электрохимических кинетических измерений методом переменноточковой полярографии в сочетании с ЭВМ: стадии проведения эксперимента и сбора данных [12].





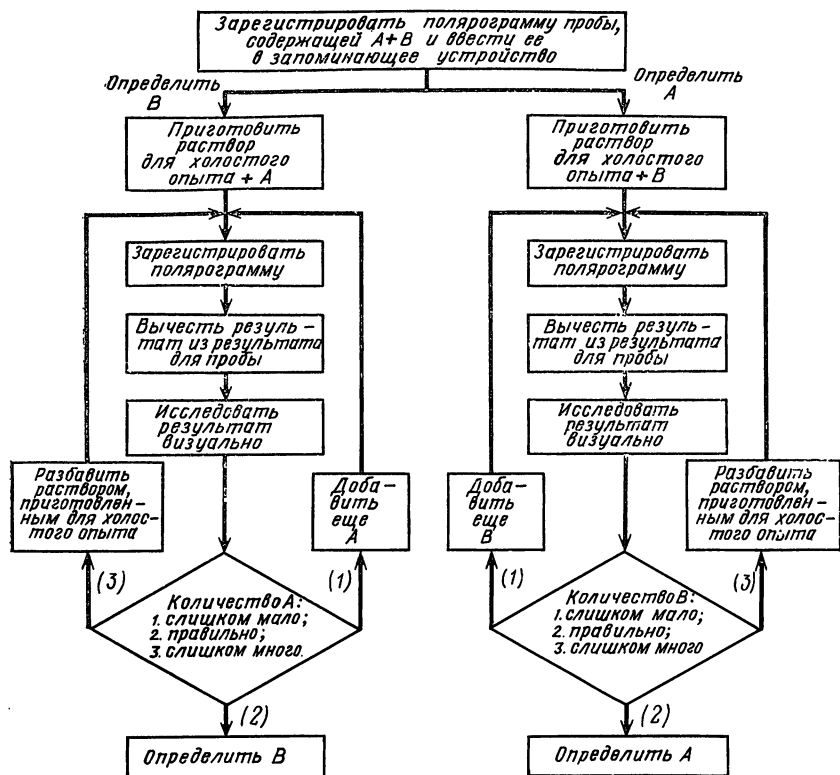


РИС. 10.11. Алгоритм программы определения двух веществ, дающих перекрывающиеся волны, с применением полярографа в сочетании с ЭВМ [8].

стей метода по сравнению с ранее рассмотренными более простой аппаратурой и решаемыми с ее помощью задачами.

Из вышесказанного очевидно, что полярографы, управляемые ЭВМ, могут быть самыми разнообразными по степени сложности, возможностям, характеристикам и, конечно, по стоимости, как и чисто аналоговые приборы. Однако исключительной особенностью цифрового метода, которая, по-видимому, должна привлечь внимание аналитиков, является то, что, поскольку данные получаются в цифровом виде, их можно хранить неограниченно долго и затем манипулировать с ними любым желаемым образом. Например, если исходные данные искажены шумами, то разными способами цифровой фильтрации можно последовательно пользоваться до тех пор, пока оператор не удовлетворится конечным результатом. В аналоговых приборах можно использовать *RC*-фильтры, но уж раз набор данных получен с определенной постоянной времени, то для дальнейшего сглаживания этого набора данных ничего нельзя сделать, разве что повторить весь эксперимент с новой константой вре-

мени. Регистрируя полярограмму холостого опыта — только раствора электролита и вводя этот результат, как и полярограмму определяемых веществ, в память ЭВМ непосредственно в цифровом виде, можно легко вносить поправку на фон, чтобы уменьшить ток заряжения (см., например, рис. 10.2).

Ситуация с аналоговой аппаратурой совершенно иная, так как с целью внесения поправки на фон нужно использовать подобранную пару ячеек, и, как отмечалось в некоторых предыдущих главах, аналоговая компенсация тока заряжения в таком виде для обычного анализа не рекомендуется. Перекрывающиеся волны также могут быть разрешены путем простого вычитания данных [8] или при использовании математических алгоритмов для систем, сопряженных с ЭВМ [9, 10]. Алгоритм первой из упомянутых процедур приведен на рис. 10.11. Вместо использования устройства с положительной обратной связью для уменьшения влияний омического падения напряжения iR как часто делают с аналоговым оборудованием, альтернативным методом в системах, управляемых ЭВМ, является вычисление величины омического падения напряжения и вычитание ее из необработанных данных. Очевидно, с помощью ЭВМ осуществима и оптимизация современных полярографических методов, что показано для анодной инверсионной вольтамперометрии [11].

Это описание полярографа, управляемого ЭВМ, показывает, что теперь в аналитической полярографии возможны совершенно новые подходы и значительное улучшение характеристик. Кроме того, для всех полярографических методов применим компьютерный подход, и действительно в литературе есть сообщения о применении ЭВМ в переменноточковой, импульсной, постоянноточковой с использованием приема сравнения токов, инверсионной, с быстрой разверткой напряжения полярографии, т. е. фактически во всех полярографических и вольтамперометрических методах, описанных в предыдущих главах [12—25]. Современное состояние этих методов с точки зрения химика-аналитика ставит вопрос о доступности такой техники для аналитической лаборатории. С появлением выпускаемой промышленностью недорогой аппаратуры, управляемой ЭВМ, упомянутой в начале этой главы, это теперь становится реальностью для многих лабораторий, включая и те, которые не имеют опыта по применению ЭВМ.

В заключение данной книги автор может уверенно утверждать, что в настоящий момент полярография как аналитический метод весьма перспективна, так как, по-видимому, должна окончательно наступить эра полностью автоматизированного полярографического анализа, основанного на методах, выполняемых с помощью ЭВМ. Из этого не следует, что аналоговое оборудование будет постепенно исчезать из лабораторий, так как степень автоматизации его вполне достаточна для многих приложений [26, 27]. Однако, по-видимому, ясно, что многие важные

разработки в последующие годы будут скорее связаны с использованием методов в сочетании с ЭВМ, чем с разработкой новых методов, как это часто было в прошлом. Полярографической методологии следует стать более и более действенной, чтобы удовлетворить требованиям современного химика-аналитика, которому необходимы еще более низкие пределы обнаружения, более быстрое получение результатов, более высокие точности и большая степень автоматизации. В каждой из этих областей полярографический метод в сочетании с ЭВМ должен предложить конструктивное решение.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Dessy, P. J. Van Vuuren, J. A. Titus. *Anal. Chem.*, **46**, 917 A (1974).
2. R. E. Dessy, P. J. Van Vuuren, J. A. Titus. *Anal. Chem.*, **46**, 1055 A (1974).
3. R. E. Dessy, *Science*, **192**, 511 (1976).
4. M. Bos. *Anal. Chim. Acta*, **81**, 21 (1976).
5. D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **48**, 221 A (1976).
6. D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **48**, 517 A (1976).
7. R. W. Schwall, A. M. Bond, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **49**, 1805 (1977).
8. A. M. Bond, B. S. Grabarič. *Anal. Chem.*, **48**, 1624 (1976).
9. S. P. Perone, S. L. Sybrandt. *Anal. Chem.*, **43**, 382 (1971).
10. S. P. Perone, W. F. Gutnecht. *Anal. Chem.*, **42**, 906 (1970).
11. Q. V. Tomas, L. Kryger, S. P. Perone. *Anal. Chem.*, **48**, 761 (1972).
12. D. E. Smith. *Computers in Chemistry and Instrumentation*, **2**, 369 (1972).
13. R. A. Osteryoung. *Computers in Chemistry and Instrumentation*, **2**, 353 (1972).
14. M. W. Overton, L. L. Alber, D. E. Smith. *Anal. Chem.*, **47**, 363 A (1975).
15. L. Ramaley. *Chem. Instrum.*, **2**, 415 (1970); **6**, 119 (1975).
16. Я. Огле, П. Томпсонс, И. Тутане, Я. Страдынь. *Заводск. лаборатория*, **36**, 1180 (1970).
17. L. Kryger, D. Jagner, H. J. Skov. *Anal. Chim. Acta*, **78**, 241 (1975).
18. L. Kryger, D. Jagner. *Anal. Chim. Acta*, **78**, 251 (1975).
19. C. L. Pomernachi, J. E. Harrar. *Anal. Chem.*, **47**, 1895 (1975).
20. G. Lauer, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **40**, (10), 30 A (1968).
21. T. Kugo, Y. Umezawa, S. Fujiwara. *Chem. Instrum.*, **2**, 189 (1969).
22. W. W. Goldsworthy, R. G. Clem. *Anal. Chem.*, **43**, 918 (1971); **43**, 1718 (1971); **44**, 1360 (1972).
23. W. R. White. *Anal. Lett.*, **5**, 875 (1972).
24. P. F. Seelig, H. N. Blount. *Anal. Chem.*, **48**, 252 (1976).
25. H. E. Keller, R. A. Osteryoung. *Anal. Chem.*, **43**, 342 (1971).
26. L. F. Cullen, M. P. Brindle, G. J. Papariello. *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1708 (1973).
27. W. Lund, L. N. Opheim. *Anal. Chim. Acta*, **79**, 35 (1975); **82**, 245 (1976).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция 41

- влияние на предельные токи 82—85
- в вольтамперометрии 133—135
- в полярографии импульсной нормальной 167
- псевдопроизводной импульсной 185
- скоростной постояннотокковой 90, 94
- в тенсамметрии 245
- в хронопотенциометрии 279
- в электродных процессах 17
- — переменнотокковых 211 сл.
- электрохимических активных веществ 59

Бор, вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала 136—138
Брома ионы, полярограмма нормальная импульсная 168

Висмут(III), полярограмма переменнотокковая 206—208

Водорода ионы

- волна восстановления 81
- каталитическая 81

Волна(ы)

- адсорбционная 82
- анодная, сдвиг 34
- высота 17
- катодная, сдвиг 34
- квадратная наклоненная 261
- обычная 261
- переменнотокковая квазиобратимая 205
- положение (сдвиг) 33 сл.
- полярографические 17
- «обратимые» 26
- тенсамметрические 59, 211, 245
- форма 18, 64, 236
- влияние адсорбции 83

Вольтамперограмма(ы)

- инверсионные с висящими капельными ртутными электродами 304
- переменнотокковые фазочувствительные 290
- с РТПЭ 302

Вольтамперограмма(ы)

- постоянно- и переменнотокковые с линейной разверткой потенциала 132, 229 сл.
- радиочастотные с быстрой разверткой потенциала 266 сл.
- свернутая 148
- циклическая 130, 235, 288
- для обратимого процесса 125 сл.
- в полуинтегральном варианте 148
- для электродных процессов с адсорбцией 133

Вольтамперометрия

- переменнотокковая импульсная см.
- Импульсная вольтамперометрия
- инверсионная см. Инверсионная вольтамперометрия
- с капающим ртутным электродом и быстрой разверткой потенциала 229—234
- фазочувствительная 231 сл.
- циклическая 234 сл., 288
- постояннотокковая гидродинамическая 155
- деконволюционная 150—152
- дифференциальная с двойным импульсом 185—187
- конволюционная 148—150
- с линейной разверткой потенциала 118—157
- — — адсорбционные эффекты 133—135
- — — аналитическое применение 135—139
- — — предел обнаружения 140 сл.
- — — для электродных процессов с сопряженными химическими реакциями 132
- полудифференциальная 150—152
- полуинтегральная 148—150
- с прерывистой разверткой потенциала 153 сл.
- с принудительной конвекцией 154—157

Вольтамперометрия

- производная 145—148
- разностная 152 сл.
- ступенчатая 120, 143—145
- циклическая 132

Вольфрам, каталитическая волна 38, 80

Восстановления процесс 34

- обратимый и необратимый, импульсная полярограмма 174
- полярограмма 28

ВРКЭ (висящие ртутные капельные электроды) 122, 182, 290 сл., 295

в анодной инверсионной вольтамперометрии 304

использование на практике 307

кривая потенциал — время 300

разрешающая способность 304, 307

чувствительность и пределы обнаружения 305—307

Выпрямление фарадеевское на основе синусоидальной волны 243

Гальваностатические методы 271 сл.
Гейровского — Ильковича уравнение 72

Двойной электрический слой 58 сл.
Демпфирование в полярографии 92

Железо(II), постоянноточковая полярограмма окисления 23

Железо(III) — железо(II), пара, импульсная полярограмма 23 сл.

Железо(III)

вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала 137 сл.

постоянноточковая полярограмма восстановления 21

Задержка времени 279 сл.

Заряда перенос

необратимый 128—130

обратимый 126—130, 205 сл.

постоянноточковый квазиобратимый 206—210

Золото(III), полярограмма 181

Ильковича

модель 69

уравнение 70

Импеданс фарадеевский, метод измерения 195

Импульсная вольтамперометрия

с вращающимся электродом 183—185

дифференциальная 182 сл.

с капающим ртутным электродом 183

нормальная 180—182

Импульсная вольтамперометрия

— со стационарными электродами 180—185

Импульсная полярография 160—193

влияние тока заряжения 174 сл.

дифференциальная 163 сл., 168—171, 175—179

— влияние ПАВ 178 сл.

— — тока заряжения 176 сл.

— — фарадеевского тока 174 сл.

— предел обнаружения 190

— со сменой капель 187—189

— чувствительность 177—179

двухкапельная 187

интегральная 162

нормальная 161, 172

— влияние тока заряжения 179 сл.

— — фарадеевского тока 179

— теория и аналитические возможности 165—172

с постоянным потенциалом 189 сл.

псевдопроизводная 185

разностная 190

Инверсионная вольтамперометрия 235, 287—309

анодная 288

импульсная 291, 298

— дифференциальная 291

катодная 289

квадратно-волновая, предел обнаружения 291

теория 294

Индий(III)

вольтамперограммы 147

полярограмма квадратно-волновая 262

— постоянноточковая 63, 106

Иода ионы, полярограмма классическая 168

Истощения эффект 181, 183

Кадмий(II)

вольтамперограмма 124

— с линейной разверткой потенциала 146 сл.

— прерывистая 154

— разностная 153

— циклическая 288

инверсионные кривые 293

полярограммы переменноточковые 226 сл.

— — высокочастотные 267 сл.

— — дифференциальные импульсные 171

— — квадратно-волновые 262

— — со ступеньками заряда 283

— постоянноточковые 100, 106, 124

— — восстановления 19

— — в присутствии меди 65

Калия бутилксантогенат, полярограмма 74, 76

Коттрелля уравнение 165

КРЭ (капающий ртутный электрод)
капания период 36 сл., 89, 209
— — влияние адсорбции 59
— — — на дифференциальный ток 93, 95
— — — на потенциал 67, 97
— — контроль 50
— — регулирование 223
массопередача 68
электрокапиллярные кривые 96, 248

Мацуды уравнение 166

Медь (II)

вольтамперограмма 154
полярограмма переменноточковая
— — высокочастотная 267 сл.
— — квазиобратимая 214 сл.
— — обратимая 208 сл.
— постоянноточковая 55, 66, 99 сл.

Натрий

сульфат, вольтамперограмма 139 сл.
фторид, полярограммы 55

Нернстовская система 20

Нефарадеевские процессы 56—61

Обратимость электрохимическая и химическая 22—34

Окисление

полярограмма 28
процессы 34

Олово (II)

вольтамперограмма 153
значение $E_{1/2}$ 32
полярограмма квазиобратимая 206
— переменноточковая 257
— постоянноточковая 32

Переноса коэффициент 25

Пик

высота 37
полуширина 202

Пленки ПАВ

образование 41, 82 сл.
— влияние на диффузионный ток 96

Полуволны потенциал 17, 33

Полярограммы

переменноточковые 197, 228
— на второй гармонике 240—243
— на второй и третьей гармонике 240
— высокочастотные 257, 267
— дифференциальные импульсные 236, 312
— квадратно-волновые 264 сл.
— кривые градуировочные 227
— на основной частоте 229, 238

Полярограммы

переменноточковые со ступеньками заряда 283
— с тенсамметрическими волнами 246 сл.
— ток заряжения 221
— фазочувствительные 198, 239, 252
постоянноточковые 17, 19—22
— импульсные 23 сл.
— — нормальные 162 сл.
— — производные 185
— компоненты 23
— с контролируемым потенциалом 276
— — — током 276 сл.

Полярограф (ы)

двухэлектродный 42 сл.
потенциостатированный 47
для производной полярографии 104
трехэлектродный 43 сл.
управление 311—323

Полярография

переменноточковая, аналитическое применение 237
— высокочастотная 215
— демодуляционная 244
— импульсная дифференциальная 236, 284
— импульсные постоянные потенциалы 235—237
— интермодуляционная 243—245
— — квадратно-волновая 263
— с использованием приема сравнения токов 228
— квадратно-волновая 246, 260
— кулоностатическая 281
— основной частоты 200—212
— осциллографическая 277
— радиочастотная 265—269
— разностный вариант 228 сл., 242
— синусоидальная 193—257
— скоростная 223 сл., 242
— со ступеньками заряда 281—284
— суммарная 200
— фазочувствительная 212—222
постоянноточковая с быстрой разверткой 119
— импульсная см. Импульсная полярография
— с использованием приема использования токов 99—101
— квадратно-волновая 67
— с контролируемым током 275—277
— пиковая 119
— поверхностные явления 41, 82 сл.
— производная 103—110

Поляррография
постояннотокковая разностная 110—103
— разрешающая способность 64, 66
— скоростная 66, 88—116
— со стационарными электродами 119
— стробированная 99
— с усредненными токами 101—103

Потенциал, максимальная скорость изменения 92 сл.

Потенциостаты 43—46

Рсакции

гетеро- и гомогенные 25

скорость 29

сопряженные 131—133, 167, 211 сл.

Регенерации механизмы 37—41

Рендлса — Шевчика уравнение 296

РТПЭ (ртутный тонкопленочный электрод) 292, 295

использование 307

разрешающая способность 307

теория 297 сл.

чувствительность 305—307

Ртуть

капля висающая 292

— оптический детектор падения 120 сл.

— площадь 224

пленки 302

полярrogramма 82

Санда уравнение 270

Свинец (II)

вольтамперogramма инверсионная 292

— с линейной разверткой 146

— прерывистая 154

— ступенчатая 143

кривые градуировочные 189, 293

полярrogramма высокочастотная 238 сл.

— импульсная 180, 190

— радиочастотная 267 сл.

Сульфид, полярrogramма 95

Таллий (I)

вольтамперogramма прерывистая 154

полярrogramма высокочастотная 267

Таст-поляррография 99

Теллур, восстановление 135—138

Тенсамметрия 245—250

Титан (IV), восстановление 39

Ток

адсорбционный 17

диффузионный 17, 68, 93—96

— константа 85

Ток

заряжения 57, 59

— влияние амплитуды напряжения 216

— — скорости развертки напряжения 233

— — угла сдвига фаз 217—220

— — частоты 213, 215

— в вольтамперометрии 139 сл., 232 сл.

— кривые 113

— линейная компенсация 113 сл.

— отделение 219

— в поляррографии импульсной 174, 176 сл., 179 сл.

— — квадратно-волновой 260 сл.

— — постояннотокковой 85

— — фазочувствительной 213

— уменьшение 116

каталитический, уравнение 80

кинетический 17, 35

миграционный 60 сл.

остаточный 113

пиковый 125

предельный 18

— диффузионный 35

— зависимость от высоты столба ртути 85

— кинетический 78—82

— контролируемый поверхностными явлениями 82—85

— — потенциалом 68—71

фарадеевский 56 сл., 220 сл.

— влияние амплитуды напряжения 216

— — угла сдвига фаз 217, 220 сл.

— — частоты 213, 215

— в вольтамперометрии 231 сл.

— в поляррографии 175 сл., 179, 213

Уран, полярrogramма 238 сл.

Фазы, влияние сопротивления 220

Фарадеевские и нефарадеевские процессы 56—61

Хлорид, вольтамперометрическое определение 289

Хронопотенциogramма 268 сл.

Хронопотенциометрия 268—275

инверсионная 301

с контролируемым током 277—281

с обращением тока 274

циклическая 275

Цинк (II)

вольтамперogramма с линейной разверткой 139

— радиочастотная 266 сл.

восстановление квазиобратимое 74

Цинк(II)

- полярограмма импульсная 166
- квазиобратимая 207 сл.
- со ступеньками заряда 283
- фазочувствительная 238

«Шум» капилляра 189 сл.

Электрод(ы)

вращающийся «диск с кольцом» 156

— дисковый 155 сл.

вспомогательный 51—53

гидродинамический 154

графитовый 157

— пиролитический 292, 294

— пропитанный воском 292

— трубчатый 294

заряд и емкость 57—59

в инверсионной вольтамперометрии 289—294

конические 155

молибденовые 53

пластинчатые 155

ртутный быстрокапающий 91 сл.

— капающий (КРЭ) 82, 290

— вибрирующий (ВКРЭ) 89

— вращающийся 98

— потенциал 120—122

— растущий 69, 290

— капельный висающий см. ВКРЭ

— стационарный 116

Электрод(ы)

ртутный струйчатый 88

— тонкопленочный см. РТПЭ

сравнения 51—53

стационарные 155

стеклоуглеродные 292—294

твердые 122 сл.

угольные 292

Электродные процессы 19—41

с адсорбцией 133

переменноточковые 200 сл.

— квазиобратимые 205—210, 213—216

— кинетика 244, 275

— необратимые 210 сл.

— обратимые 201—204, 213

постоянноточковые 135—137

— квазиобратимые 74

— необратимые, уравнение 73 сл.

— обратимость 172—174

— обратимые, уравнение 71—73, 75—78

— с сопряженными химическими реакциями 132

— ступенчатые 96 сл.

число участвующих электронов 96

Электролит фоновый 58, 60

Ячейки 55 сл.

для инверсионной вольтамперометрии 290

сдвоенная 111

электрохимическая 224—227

А. М. БОНД

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакторы В. Л. Абрамова, В. И. Козлова

Художник Л. Г. Бакушева

Художественный редактор К. К. Федоров

Технический редактор В. М. Скипина

Корректор В. М. Беляева

ИБ № 1395

«Сдано в наб. 18.03.83. Подп. в печ. 24.05.83. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 20,5. Усл. кр.-отт. 20,5. Уч.-изд. л. 22,92. Тираж 7300 экз. Зак. № 1008. Цена 2 р. 40 к. Изд. № 2512.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.