

М Е Т О Д Ы В Х И М И И

Г. Хенце

ПОЛЯРОГРАФИЯ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ



М Е Т О Д Ы В Х И М И И

Г. Хенце

ПОЛЯРОГРАФИЯ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПРАКТИКА

Перевод с немецкого
канд. хим. наук А. В. Гармаша
и канд. хим. наук А. И. Каменева

под редакцией
канд. хим. наук А. И. Каменева



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2008

УДК 543
ББК 24.57я73
Х38

Хенце Г.

Х38 Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце ; пер. с нем. А. В. Гармаша и А. И. Каменева. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 284 с. : ил. — (Методы в химии).

ISBN 978-5-94774-357-9 (русск.)

ISBN 3-540-41394-4 (нем.)

В учебном издании, написанном известным ученым-практиком из Германии, обсуждаются теория вольтамперометрии, методы измерения аналитических сигналов, источники погрешностей электрохимического анализа. Рассмотрены особенности полярографического, инверсионно-вольтамперометрического и проточного анализа. Приведены 30 методик анализа различных объектов неорганического и органического происхождения.

Для студентов химических вузов, а также химиков-аналитиков, в том числе специалистов СЭС и других специализированных лабораторий.

**УДК 543
ББК 24.57я73**

**По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний»
(499) 157-52-72, e-mail: Lbz@aha.ru
<http://www.Lbz.ru>**

ISBN 978-5-94774-357-9 (русск.)
ISBN 3-540-41394-4 (нем.)

Translation from the German language edition:
Polarographie und Voltammetrie by Günter Henze
Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001
All Rights Reserved
© Перевод на русский язык, оформление. БИНОМ.
Лаборатория знаний, 2008

Перейти к оглавлению

Предисловие к русскому изданию

Электроаналитические методы анализа занимают достойное место в аналитической практике. Вместе с тем, в настоящее время наблюдается довольно заметное отставание в области преподавания основ вольтамперометрии (в том числе, конечно же, полярографии) по сравнению с другими неэлектрохимическими методами, что отчасти связано с некоторым разрывом по научному уровню публикаций в периодической литературе и монографий, освещающих теорию и практическое применение этих методов.

Книга, написанная видным немецким ученым Г. Хенце, восполняет этот пробел. Начиная с обсуждения теории методов вольтамперометрии (полярографии) и особенностей измерений аналитических сигналов, в книге добросовестно рассматриваются источники погрешностей электрохимического анализа, а также вопросы методического характера с особым вниманием полярографическому, инверсионно-вольтамперометрическому и проточному анализу.

Несомненно, вошедший в книгу материал может представлять интерес не только для специалистов в области аналитической и электроаналитической химии, преподавателей и начинающих исследователей, специализирующихся в области электроаналитических методов анализа, но и как справочное пособие. Автор провел большую работу по систематизации сведений научно-методического характера, полученных при вольтамперометрическом (полярографическом) анализе различных объектов неорганического и органического происхождения, предложив читателю четко организованные таблицы и 30 методик, впечатляющих своим разнообразием. Тем самым раскрыты аналитические возможности методов вольтамперометрии, которые за последние годы чрезвычайно динамично развиваются.

Написанная сжато, просто и доступно, но не в ущерб высокому теоретическому уровню, хорошо иллюстрированная книга Г. Хенце несомненно привлечет внимание специалистов в области электроаналитических методов, а также в других областях науки и преподавания, в том числе аналитиков-практиков различных аналитических служб; много полезного могут почерпнуть здесь и студенты вузов, изучающие соответствующие спецкурсы, так как смогут познакомиться с современным уровнем развития вольтамперометрических методов.

А. И. Каменев

Предисловие

Ртутный капаящий электрод представляется мне идеальным инструментом с неограниченными возможностями применения в теоретической и практической электрохимии
Ярослав Гейровский (Прага, 1933)

В 1986 г. мы с моим коллегой Рольфом Нэбом из Университета г. Майнц выпустили в издательстве Springer-Verlag монографию «Электрохимический анализ». Содержание настоящей книги я ограничил лишь полярографией и вольтамперометрией: именно в этих методах электрохимического анализа были достигнуты наибольшие успехи после 1986 г.

За истекший период появились электронные измерительные устройства, которые значительно повлияли на практику полярографического и вольтамперометрического анализа. Полярографы, оснащенные микропроцессорами и компьютерами, сделали возможной автоматизацию как измерительного процесса, так и обработки данных. Применение дополнительных устройств (дозаторов, насосов, приспособлений для смены проб и др.), управляемых микропроцессорами, позволило полностью автоматизировать серийные анализы и измерения в потоке. Развитие приборостроения привело не только к сокращению ручного труда, но и к улучшению воспроизводимости и чувствительности определений.

При помощи полярографии и вольтамперометрии можно определять как неорганические, так и органические ионы и молекулы в относительно широком диапазоне концентраций. В отличие от широко распространенных методов атомной спектроскопии, когда в ходе анализа анализируемое вещество разрушается, электрохимические методы позволяют селективно определять отдельные химические формы вещества в исходном состоянии.

Подходящим методом определения следов элементов в диапазоне концентраций от нг/л до мкг/л служит *инверсионная вольтамперометрия*, подробно описанная в этой книге. Для определения следов органических соединений высокой эффективностью обладает амперометрическое или вольтамперометри-

ческое детектирование после хроматографического разделения. Примеры, включенные в книгу, как правило, описывают методику анализа, при этом часто обсуждаются также критерии, которыми следует руководствоваться при выборе методики для решения той или иной аналитической задачи.

Я сознательно ограничился лишь простым и кратким изложением теоретических основ с тем, чтобы облегчить их усвоение студентами и неспециалистами. Для более глубокого ознакомления с теорией рекомендую прочитать книгу Гейровского и Куты «Основы полярографии» (пер. с англ. — М.: Мир, 1965), до сих пор остающуюся непревзойденной.

Эту книгу я писал, когда работал в качестве приглашенного профессора в Техническом университете г. Клаусталя. Я приверженец той точки зрения, что в университетах полярографию и вольтамперометрию следовало бы изучать на таком же уровне, что и другие инструментальные методы анализа. Я надеюсь, что аналитик-практик, читая эту книгу, осознает преимущества, в том числе экономические, которыми обладает вольтамперометрия применительно к определению следовых содержаний, по сравнению с другими методами анализа. Во многих аналитических лабораториях уже пришли к заключению, что инверсионная вольтамперометрия едва ли не идеальный метод для проверки правильности результатов анализа, полученных другими методами.

Я благодарю коллег за многочисленные советы и пожелания в ходе работы над рукописью — проф. Рольфа Нэба (Майнц) и д-ра Михаила Гейровского (Прага), а также профессора Франсиса Г. Томаса (Австралия; ранее он работал в университете Джеймса Кука, г. Таунсвилл, Северный Квинсленд), который перевел мою книгу на английский язык.

Я благодарен сотрудникам компаний Metrohm A.G. (Херисау, Швейцария) и Deutsche Metrohm GmbH (Фильдерштадт), в особенности инженерам Уве Лойаллу и Йохену Шефферу, за предоставленную информацию.

Трудясь над этой книгой, я часто вспоминал своих студентов и аспирантов, чьи исследования при выполнении дипломных и диссертационных работ способствовали дальнейшему развитию полярографии и вольтамперометрии.

Последние слова (что вовсе не связано с тем, как им признателен) я адресую д-ру Анжелике Шульц за редакционную правку рукописи книги, а также Хайди Циммерман за тщательную подготовку рисунков.

Гюнтер Хенце
Вакернхайм, март 2001 г.

Глава 1

Основы теории [1–3]

1.1. Определения

Полярографией и *вольтамперометрией* называются методы анализа, основанные на регистрации зависимостей между силой тока и напряжением, приложенным к электродам в электрохимической ячейке (вольт-амперных кривых). Аналитическим сигналом служит сила тока, протекающего через ячейку в результате электрохимической реакции определяемого вещества на рабочем электроде. Вольт-амперные кривые регистрируют при непрерывном изменении потенциала, т. е. в условиях, аналогичных условиям гальваностатической кулонометрии или кулонометрии с линейно изменяющимся потенциалом (англ. *potential scanning coulometry*). Отличия заключаются главным образом в геометрии рабочего электрода. Для кулонометрических измерений используют электрод с большой поверхностью (точнее, с большой величиной отношения площади поверхности электрода к объему анализируемого раствора) с тем, чтобы электропревращение определяемого компонента (окисление или восстановление ионов либо молекул) протекало как можно полнее. Напротив, в полярографии и вольтамперометрии рабочий электрод должен быть как можно меньшего размера, чтобы степень превращения определяемого компонента была пренебрежимо мала.

Термин *вольтамперометрия* включает в себя сочетание корней «вольт» (напряжение), «ампер» (сила тока) и «метр» (измерение). Вольтамперометрию (иногда называемую также вольтамметрией, с двумя «м») не следует путать с *вольтамметрией* (с одним «м») — метод анализа, который Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) определяет как «потенциометрическое титрование при контролируемом токе» (англ. *controlled-current potentiometric titration*).

Понятия «полярография» и «вольтамперометрия» часто противопоставляют друг другу или используют не по адресу. Согласно рекомендациям ИЮПАК, термин *полярография* следует применять в случаях, когда регистрируют вольт-амперные зависимости на жидком рабочем электроде с периодически (например, в процессе истечения капель) или непрерывно возобновляемой поверхностью. К таким электродам относится классический ртутный капаящий электрод, а также разработанный позднее статический ртутный капельный электрод

Историческая справка

Полярографические и вольтамперометрические методы анализа берут свое начало с *постояннотоковой полярографии*, разработанной *Ярославом Гейровским*. В этом методе рабочим электродом является ртутный капающий электрод с малой скоростью истечения ртути, а электродом сравнения — слой ртути, находящийся на дне электрохимической ячейки (донная ртуть). Оба электрода подсоединены к источнику постоянного напряжения. Конструктивно ртутный капающий электрод представляет собой толстостенный стеклянный капилляр, из которого ртуть вытекает в анализируемый раствор под давлением, создаваемым столбом ртути. В качестве резервуара для ртути Гейровский использовал делительную воронку, соединенную с капилляром при помощи шланга (рис. 1.2).

В книге «Практикум по полярографии», первое издание которой вышло в 1948 г., Гейровский рассматривает преимущества ртутного капающего электрода перед другими типами электродов. В частности, он пишет о том, что «ввиду малой поверхности такого электрода уже при очень малых силах тока плотность тока достаточно велика для того, чтобы электрод хорошо поляризовался, т. е. чтобы приложенное напряжение вызывало изменение собственного потенциала электрода, а также противодействующую этому силу, называемую поляризацией» [4]. Еще в 1922 г. в своей основополагающей работе «Электролиз на ртутном капающем катоде» [8] Гейровский описывает построение поляризационной кривой (тогда еще вручную). Тремя годами позже были опубликованы первые вольт-амперные кривые, зарегистрированные специальным прибором — полярографом. Эти кривые Гейровский назвал полярограммами [9].

(см. гл. 3). Понятие же *вольтамперометрии* объединяет все остальные методы регистрации вольт-амперных зависимостей, использующие стационарные жидкие (ртутные капельные или ртутные пленочные) или твердые электроды вне зависимости от материала, использованного для их изготовления [10].

1.2. Измерительная ячейка

Для вольтамперометрических и полярографических измерений используют электрохимические ячейки, отличительной особенностью которых является малая площадь поверхности (порядка 100 мм^2) *рабочего электрода*. Плотность тока, протекающего через такой электрод, достаточно велика.

То, что в обиходе называют рабочим электродом, с физико-химической точки зрения является лишь отдельной *фазой* электрода, обладающей *электронной проводимостью* (см., например, строгое определение электрода в учебниках по электрохимии [57]). Другая фаза электрода — с *ионной проводимостью* — называется *фоновым электролитом* (англ. *supporting electrolyte solution*). Фоновый электролит проводит ток и представляет собой раствор электрохимически неактивного электролита в воде или другом полярном растворителе (см. разд. 3.3.).

Как мы уже говорили, в *полярографической* ячейке рабочим электродом является ртутный капающий (англ. *dropping mercury electrode, DME*) или статический ртутный капельный электрод (англ. *static mercury drop electrode, SMDE*). В *вольтамперометрической* ячейке рабочим электродом может быть висящий ртутный капельный электрод (англ. *hanging mercury drop electrode, HMDE*), тонкопленочный ртутный электрод (англ. *thin mercury film electrode, TMFE*), стеклоуглеродный электрод (англ. *glassy carbon electrode, GCE*) или угольный пастовый электрод (англ. *carbon paste electrode, CPE*). Реже используют рабочие электроды из благородных металлов, например золота или платины. В последнее время возрастает значение модифицированных электродов и микроэлектродов (см. разд. 3.5).

В качестве *электрода сравнения* (англ. *reference electrode*) вместо ранее применявшейся донной ртути сейчас используют электроды второго рода, например каломельный или хлоридсеребряный (см. разд. 3.6).

Обозначим потенциал рабочего электрода как E_{AE} , а разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения как E_{RE} . Значения этих величин в условиях, когда к электродам не приложено никакого внешнего напряжения, называются, соответственно, *потенциалом покоя* и *напряжением ячейки*. При наличии внешнего напряжения эти величины изменятся. Потенциал электрода сравнения останется прежним, а рабочий электрод перейдет в так называемое поляризованное состояние. При этом его потенциал изменится на величину приложенного напряжения, т. е. напряжения на клеммах, U_{KL} (см. уравнение (3)). Разность потенциалов между электродами

$$E_{\text{RE}} = E_{\text{AE}} = U_{\text{P}} \quad (1)$$

называется *напряжением поляризации*. Ток, протекающий через ячейку, в соответствии с законом Ома равен

$$I = \frac{(U_{\text{KL}} - U_{\text{P}})}{R}. \quad (2)$$

Величина I обычно очень мала. Ее можно считать пренебрежимо малой, если напряжение недостаточно велико для того, чтобы вызвать электрохимическое превращение определяемого вещества (см. обсуждение реакции переноса в разд. 1.4). Сопротивление ячейки R ввиду наличия фонового электролита также мало. Поэтому произведение IR можно считать равным нулю, а значение U_{KL} — в точности равным U_{P} .

Таким образом, из уравнения (1) следует, что

$$U_{\text{KL}} = -E_{\text{AE}} + \text{const.} \quad (3)$$

Это выражение справедливо при условии, что потенциал электрода сравнения (электрода второго рода) постоянен ($E_{\text{RE}} = \text{const.}$).

В случае, если сопротивлением ячейки нельзя пренебречь, для потенциала рабочего электрода справедливо выражение

$$E_{\text{AE}} = -U_{\text{KL}} + I \cdot R \text{ const.} \quad (4)$$

Оно получается в результате объединения выражений (1) и (3). Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения отличается от величины приложенного напряжения на величину омического падения напряжения IR .

1.3. Принцип измерения

В простейшем случае в полярографии и вольтамперометрии измеряют зависимость тока от величины приложенного напряжения, изменяющегося по линейному закону. Схема классического измерительного устройства с двухэлектродной ячейкой приведена на рис. 1.1. Оно состоит из источника напряжения, электрохимической ячейки и регистратора.

Как правило, напряжение, подаваемое на электроды ячейки от внешнего источника, изменяется с постоянной скоростью в сторону более отрицательных или более положительных значений. В момент, когда потенциал рабочего электрода достигает значения, достаточного для восстановления или окисления определяемого компонента, через ячейку начинает протекать ток, который регистрируют. При использовании такой схемы электрод сравнения представляет собой электрод второго рода, выполняющий одновременно (в отличие от трехэлектродной схемы ячейки, см. гл. 3) и функции вспомогательного электрода.

Двухэлектродная ячейка имеет тот недостаток, что даже при высокой концентрации фонового электролита и незначительном сопротивлении внешней цепи омическое падение напряжения в растворе в ней относительно велико. Это может привести к искажению полярографической волны — изменению ее крутизны и даже значения потенциала полуволны.

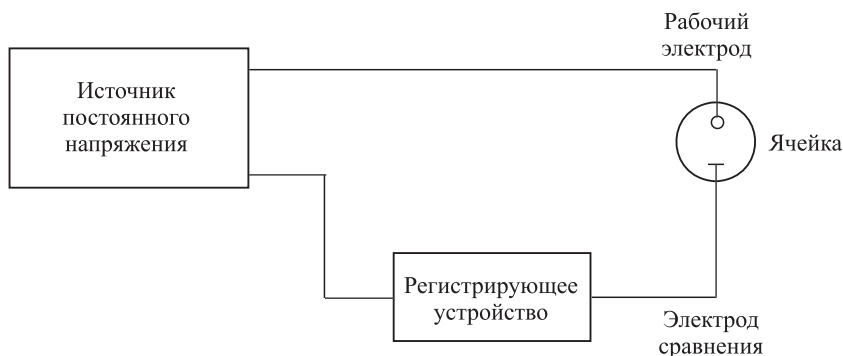


Рис. 1.1. Схема двухэлектродного устройства для регистрации вольт-амперных зависимостей

Историческая справка

Установка Гейровского, названная им «Устройство для электролиза на ртутном капающем электроде», изображена на рис. 1.2. Приведем описание установки Гейровским [4]: «В устройстве используется переменное проволочное сопротивление на 10–20 Ом со скользящим контактом, например из измерительного мостика или барабана Кольрауша, применяемых для кондуктометрических либо компенсационных потенциометрических измерений. На концы этого сопротивления A и B подается постоянное напряжение 2–3 В от аккумулятора C . Напряжение, необходимое для проведения электролиза на ртутном электроде, снимают при помощи скользящего контакта. Электролитическая ячейка представляет собой стеклянный стаканчик объемом 5–10 см³, в котором находится исследуемый раствор. На дно стаканчика наливают слой ртути высотой около 5 мм и погружают в раствор капающий электрод и платиновый контакт».

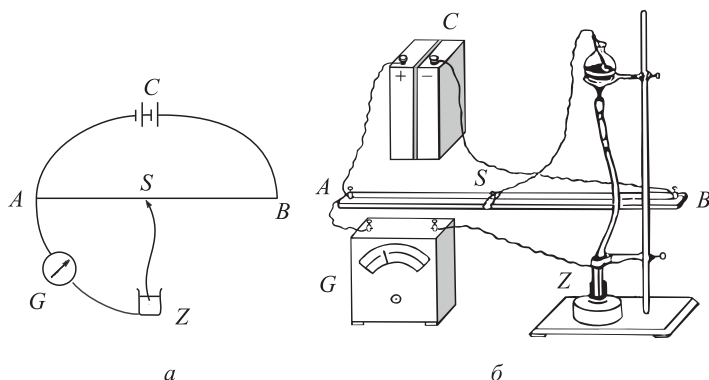


Рис. 1.2. Электрическая схема (а) и внешний вид (б) установки Гейровского для электролиза на ртутном капающем электроде

Современные полярографы позволяют регистрировать вольт-амперные зависимости без искажений. Это достигается использованием трехэлектродных ячеек и электронных потенциостатов, которые автоматически вносят поправку на величину омического падения напряжения IR в соответствии с уравнением (3) (см. рис. 3.8 в разд. 3.4). При таком способе измерений регистрируется истинное значение разности потенциалов между электродами, а получаемые вольт-амперные зависимости представляют собой зависимости *тока* от *потенциала* рабочего электрода (а не приложенного напряжения).

1.4. Электродные процессы

В наиболее распространенном случае электрохимическая реакция, приводящая к протеканию тока через рабочий электрод, представляет собой гетерогенный процесс обмена носителями заряда (электронами) между электродом и

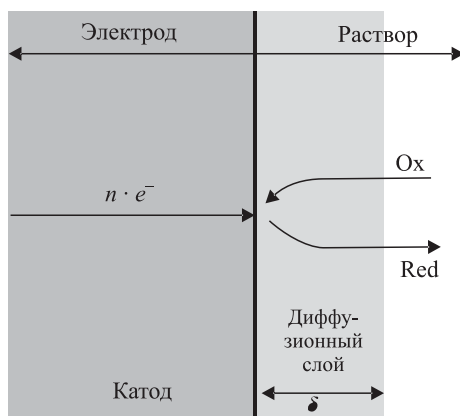
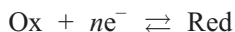


Рис. 1.3. Пояснение к гетерогенной реакции переноса заряда

электроактивным веществом, находящимся в растворе, и описывается уравнением



Процесс обмена электронами происходит на границе раздела фаз и называется *реакцией переноса заряда* (англ. *charge transfer reaction*). На рис. 1.3 изображен слой раствора (толщиной δ) вблизи поверхности электрода; согласно Нернсту, этот «приэлектронный» слой называется *диффузионным слоем*, и электроактивное вещество здесь переносится только под действием диффузии. Концентрация электроактивного вещества в диффузионном слое определяется концентрацией этого вещества в объеме раствора и скоростью протекания реакции переноса заряда.

Обмен носителями заряда приводит к окислению или восстановлению электроактивного вещества. Таким образом, реакция переноса заряда сопряжена с процессами обмена веществом. Ток, протекающий через рабочий электрод, является в этом случае *фарадеевским током*, который пропорционален концентрации электроактивного вещества в растворе и определяется скоростью переноса вещества.

Обмен веществом приводит к уменьшению концентрации электроактивного вещества вблизи поверхности электрода. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение силы тока во времени. Механизм переноса, обуславливающий транспорт электроактивного вещества к электроду и отвод продуктов реакции, как правило, является *диффузионным*.

В то же время диффузионный массоперенос может сопровождаться *конвекцией*, если исследуемый раствор или электрод находятся в механическом движении. Примерами могут служить вольтамперометрические измерения на вращающемся электроде, при перемешивании раствора или в потоке (например, в проточной вольтамперометрии, амперометрическом либо вольтамперо-

метрическом детектировании в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ); см. гл. 6). Однако в этих случаях конвекционный перенос осуществляется лишь в объеме массе раствора, но не в диффузионном слое. В зависимости от размеров и геометрии рабочего электрода перенос вещества к его поверхности можно описать уравнениями *линейной* либо *сферической* диффузии (к этому вопросу см. обсуждение ультрамикрорезов в гл. 3).

Еще один возможный механизм переноса вещества — *миграция*, т. е. движение заряженных частиц под действием электрического поля, в практике полярографии и вольтамперометрии является нежелательным. Его можно предотвратить введением в раствор высоких концентраций фонового электролита (не менее чем в 100-кратном избытке по сравнению с электроактивным веществом). В этом случае перенос зарядов в растворе осуществляют главным образом ионы фонового электролита, а доля, приходящаяся на электроактивное вещество, пренебрежимо мала.

Скорость реакций переноса заряда определяется окислительно-восстановительными свойствами электроактивного вещества. Характеристиками этих свойств служат константы скоростей обмена электронами — реакции восстановления k_{red} и реакции окисления k_{ox} .

$$k_{\text{red}} = k^0 \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (5)$$

$$k_{\text{ox}} = k^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (6)$$

В эти выражения входит k^0 — стандартная константа скорости реакции переноса ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$), равная константе скорости при стандартном значении электродного потенциала E^0 . α — так называемый *коэффициент переноса* (доля потенциала, определяющая скорость катодного процесса переноса заряда; см. учебники по электрохимии). n — число электронов, принимаемое или отдаваемое одной частицей электроактивного вещества в процессе реакции переноса заряда. Постоянная Фарадея $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T(\text{К})$ — абсолютная температура.

Стандартная константа скорости k^0 в выражениях (5) и (6) — важнейшая величина, характеризующая обратимость электродных процессов. В классической постоянно-токовой полярографии процессы с $k^0 > 0,1\text{--}1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ относят к *обратимым*, с $k^0 < 10^{-4}\text{--}10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ — к *необратимым*, а с промежуточными значениями k^0 — к *квазиобратимым*.

В общем случае обратимым называется электродный процесс, для которого стадия переноса заряда протекает быстрее, чем стадия массопереноса, обусловленного диффузией. Если же диффузия протекает существенно быстрее, чем перенос заряда, процесс называется необратимым. В случае, когда суммарная скорость процесса определяется скоростями как переноса заряда, так и диффузии, процесс называется квазиобратимым.

Методы полярографии и вольтамперометрии различаются по способу и скорости изменения потенциала рабочего электрода, а также по способу регистрации сигнала. Поэтому возможности того или иного варианта метода в значительной мере определяются *степенью обратимости* электродных процессов. При малой скорости изменения потенциала (определяемой как $v = dE/dt$) один и тот же процесс может протекать как обратимый, а при большой — как необратимый. Таким образом, чем выше используемая в методе скорость изменения потенциала v , тем быстрее должна протекать электродная реакция, чтобы ее можно было считать обратимой.

Влияние обратимости электрохимических реакций на форму вольт-амперных кривых, а также на чувствительность и селективность вольтамперометрических определений рассмотрено в гл. 2.

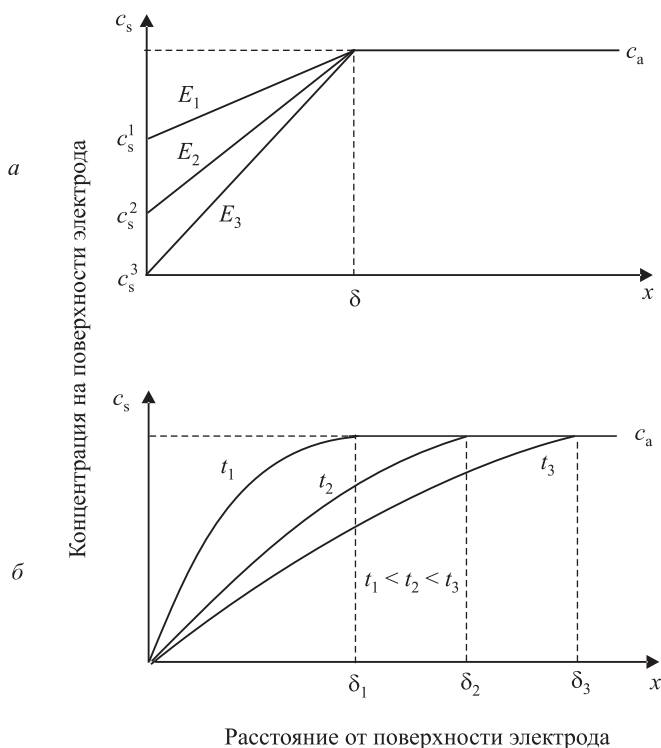
1.5. Измеряемый сигнал

1.5.1. Диффузионный ток

Если скоростьюопределяющей стадией электрохимического процесса является диффузия электроактивного вещества к поверхности электрода (например, когда в реакции переноса заряда участвуют только частицы, диффундирующие к поверхности электрода), то возникающий при этом ток называется диффузионным.

При постоянной концентрации электроактивного вещества сила диффузионного тока зависит от потенциала электрода. Эта зависимость может иметь разный характер. Определяющим фактором является состояние диффузионного слоя в условиях эксперимента. Различают *стационарное* и *нестационарное* состояния диффузионного слоя (рис. 1.4). Стационарное состояние характеризуется тем, что толщина диффузионного слоя δ в течение всего времени регистрации вольт-амперной кривой остается постоянной. В нестационарном же состоянии толщина диффузионного слоя со временем увеличивается.

Стационарное состояние диффузионного слоя устанавливается, в частности когда одна из двух фаз электрода находится в движении (при перемешивании раствора или при вращении электрода). В этом случае толщина диффузионного слоя δ в течение всего периода протекания реакции переноса заряда остается постоянной, а под действием конвекции в диффузионный слой поступают все новые частицы электроактивного вещества на место прореагировавших. Скорость реакции, т. е. число прореагировавших частиц за единицу времени, зависит от потенциала электрода. Однако при любом потенциале концентрация электроактивного вещества c_a в диффузионном слое уменьшается с уменьшением расстояния до поверхности электрода по линейному закону (рис. 1.4, а). Если цепь разомкнута, концентрация у поверхности электрода равна концентрации в растворе ($c_s = c_a$). С уменьшением (в случае процесса восстановления; при окислении — с увеличением) потенциала скорость электро-



Расстояние от поверхности электрода

Рис. 1.4. Изменение концентрации электроактивного вещества в нернстовском диффузионном слое: *а* — при постоянной толщине слоя (стационарное состояние); *б* — при увеличивающейся толщине диффузионного слоя (нестационарное состояние). c_a — концентрация электроактивного вещества в растворе, c_s — у поверхности электрода при различных его потенциалах (для процесса окисления $E_1 < E_2 < E_3$, для процесса восстановления $E_1 > E_2 > E_3$). δ — толщина диффузионного слоя. На рис. *а* представлены зависимости для трех различных потенциалов электрода, а на рис. *б* — для трех различных моментов времени (при $E = \text{const}$). В последнем случае показано также увеличение толщины диффузионного слоя во времени.

дной реакции возрастает, и c_s становится меньше, чем c_a (ср. величины градиентов концентраций dc/dx , т. е. наклоны линейных участков зависимостей на рис. 1.4, *а*, при трех различных потенциалах).

Нестационарное состояние наблюдается, если обе фазы электрода находятся в покое. В этом случае подвод электроактивного вещества осуществляется только путем диффузии, которая не может полностью компенсировать убыль его концентрации в приэлектродной области вследствие протекания электрохимической реакции. В результате при постоянном потенциале толщина диффузионного слоя со временем увеличивается, а форма градиента концентрации изменяется во времени (рис. 1.4, *б*).

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

$$I = n \cdot F \cdot (dN/dt) \quad (7)$$

Величина тока, таким образом, определяется числом частиц электроактивного вещества, претерпевающих превращение на электроде в единицу времени.

Зависимость силы тока от толщины диффузионного слоя δ и величины градиента концентрации dc/dx может быть получена при помощи законов диффузии. В простейшем случае можно использовать первый закон Фика, описывающий связь между числом диффундирующих частиц в единицу времени dN/dt и градиентом концентрации в диффузионном слое dc/dx

$$dN/dt = D \cdot A(dc/dx) \quad (8)$$

N — число молей вещества, которые пересекают в единицу времени плоскость, расположенную перпендикулярно направлению диффузии, A — площадь поверхности. Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии. При стационарном состоянии диффузионного слоя (рис. 1.4, *a*) производную dc/dx в уравнении (8) можно заменить на $(c_a - c_s)/\delta$. Объединив уравнения (7) и (8) с учетом этой замены, получим выражение для силы тока I в момент времени t

$$I(t) = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot (c_a - c_s)/\delta \quad (9)$$

Как видно из рис. 1.4, с увеличением потенциала концентрация электроактивного вещества c_s у поверхности электрода непрерывно уменьшается. При некотором потенциале все частицы, поступающие к электроду за единицу времени, полностью восстанавливаются или окисляются и у поверхности электрода c_s равна нулю; выражение (9) преобразуется:

$$I_D = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_a/\delta \quad (10)$$

Величина I_D называется *предельным диффузионным током*. Она прямо пропорциональна концентрации электроактивного вещества в растворе и поэтому может быть использована для ее определения.

Зависимость силы тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от потенциала рабочего электрода в условиях стационарной диффузии изображена на рис. 1.5. Эта кривая по форме напоминает постоянноточковую полярограмму. Однако процессы, протекающие в реальных условиях полярографического анализа, существенно сложнее рассмотренной простейшей модели стационарной диффузии. В частности, рост ртутной капли в направлении навстречу диффузионному потоку приводит к тому, что как градиент концентрации, так и толщина диффузионного слоя изменяются во времени.

Все сказанное справедливо и для случая нестационарной диффузии, когда толщина диффузионного слоя увеличивается с течением времени. Однако в этом случае градиент концентрации зависит не только от потенциала электрода, но и от времени, в соответствии со вторым законом Фика. Если поверхность электрода плоская, то при протекании электрохимической реакции

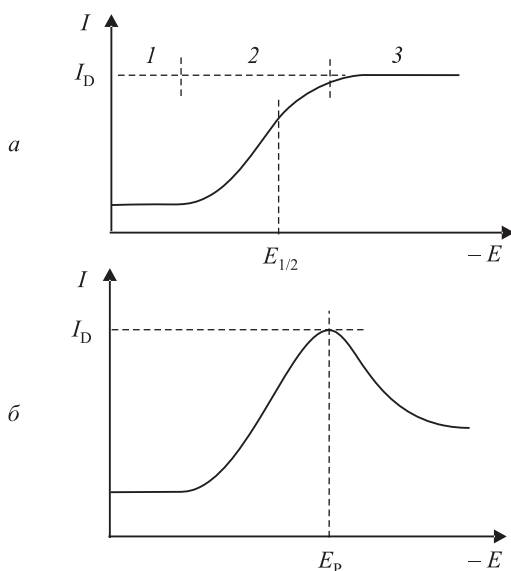


Рис. 1.5. Зависимости силы тока от потенциала рабочего электрода в условиях стационарной (*а*) и нестационарной (*б*) диффузии. На них можно выделить несколько областей потенциалов: заряжения двойного электрического слоя (1), разрядки электроактивного вещества (2) (включает потенциал полуволны $E_{1/2}$ или потенциал пика E_p) и предельного диффузионного тока (3)

толщина диффузионного слоя δ в момент времени t составляет $\sqrt{\pi D t}$ (см. рис. 1.4, *б*; ср. толщину слоя δ в моменты времени t_1 , t_2 и t_3). Подстановка этой величины в уравнение (10) позволяет выразить зависимость предельного диффузионного тока от времени (*уравнение Коттрелла*):

$$I(t) = I_D(t) = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_a / \sqrt{\pi D t} \quad (11)$$

Из этого уравнения видно, что предельный диффузионный ток со временем уменьшается. Поэтому в случае нестационарной диффузии зависимость силы тока от потенциала имеет максимум (рис. 1.5, *б*). Эта кривая по форме напоминает зависимость в вольтамперометрии.

В условиях полярографического анализа диффузионные процессы осложняются тем, что вследствие роста ртутной капли ее поверхность движется навстречу направлению диффузии. Для этого случая толщина диффузионного слоя не $\sqrt{\pi D t}$ (как для стационарной поверхности электрода), а по Ильковичу равна

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7}} \pi D t \quad (12)$$

С учетом этого соотношения получаем выражение зависимости предельного диффузионного тока от времени:

$$I(t) = I_{D(t)} = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_a \sqrt{\frac{3}{7}} \pi D t \quad (13)$$

Более детальное описание полярографического предельного диффузионного тока дает уравнение Ильковича. Оно связывает среднее значение предельного диффузионного тока с параметрами, характеризующими скорость истечения ртутных капель (см. уравнение (21)).

Для количественного анализа используют значения предельного диффузионного тока I_D либо тока в максимуме полярографического пика I_P . Соответствующие значения потенциалов (полуволны $E_{1/2}$ и пика E_P) характеризуют окислительно-восстановительные свойства электроактивного вещества в условиях эксперимента и поэтому представляют полезную информацию для качественного анализа.

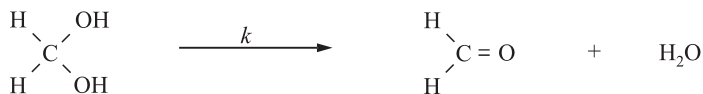
1.5.2. Кинетические и каталитические токи

Если скорость электрохимической реакции определяется не только скоростью диффузии, но и скоростями химических реакций, протекающих в приэлектродном пространстве, то возникающие при этом токи носят название *кинетических* или *каталитических* в зависимости от механизма их возникновения.

В случае кинетических токов химическая реакция может протекать как до, так и после стадии переноса заряда. В связи с этим различают механизмы СЕ (химическая реакция предшествует переносу заряда) и ЕС (реакция протекает после переноса заряда).

Если химическая реакция *предшествует*, из исходной электроинертной формы вещества образуется электроактивная форма, которая затем восстанавливается или окисляется. К таким реакциям, в частности, относятся дегидратация гидрата формальдегида или диссоциация комплексов металлов.

В водном растворе формальдегид существует как в виде гидратированной (электрохимически неактивной), так и дегидратированной (электрохимически активной) формы. Между обеими формами существует динамическое равновесие. Положение этого равновесия смещается в ходе полярографического восстановления негидратированной формы до метанола. При этом из неактивной формы с некоторой скоростью образуется активная форма.



Возникающий ток является кинетическим. Сила тока I_{kin} зависит от константы скорости химической реакции k .

Если химическая реакция *следует* за электродной, то это может происходить различным образом: продукт электродной реакции может реагировать с одним из компонентов раствора с образованием электрохимически неактивного продукта или исходной электрохимически активной формы.

Одним из редких примеров, иллюстрирующих первую возможность, служит полярографическое определение аскорбиновой кислоты по току окисления. Было установлено, что в результате электрохимической реакции образуется электроактивный продукт окисления, который затем быстро превращается химическим путем в электронеактивную дегидроаскорбиновую кислоту. Эта последующая химическая реакция не влияет на величину тока, но смещает потенциал полуволны. При всех исследованных рН потенциалы полуволны аскорбиновой кислоты смещены на ~200 мВ к более положительным значениям по сравнению с формальными окислительно-восстановительными потенциалами, определенными потенциометрически.

Кинетические токи, усиливающиеся благодаря протеканию последующей химической реакции, называются *каталитическими* и могут быть обусловлены различными механизмами; некоторые из них описаны ниже.

Электроактивное вещество после восстановления на рабочем электроде может, например, взаимодействовать с присутствующим в системе окислителем, который в условиях эксперимента сам электрохимически неактивен или восстанавливается при более отрицательных потенциалах. При этом образуется исходная окисленная форма, снова восстанавливающаяся на электроде. Примером является полярографическое определение молибдена в растворе фона, содержащем нитрат-ионы. Схему процесса можно представить следующим образом:



Продуктом электрохимической реакции является Mo(III), который очень быстро окисляется нитратами до исходного состояния Mo(VI). В результате в приэлектродном слое все время поддерживается максимально возможная концентрация Mo(VI), и измеряемый ток в присутствии нитрат-ионов оказывается значительно выше, чем в их отсутствие.

Наиболее известны каталитические токи водорода. Причина их возникновения состоит в снижении перенапряжения выделения водорода на поверхности ртутного электрода под действием различных веществ, в частности белков, алкалоидов, серосодержащих соединений и солей платиновых металлов. Каталитическое действие этих веществ проявляется в смещении потенциала выделения водорода к более положительным значениям. Процесс, как правило, связан с образованием волн или пиков, величины которых пропорциональны концентрации определяемого вещества, вызывающего их появление. Полярографические волны, обусловленные каталитическими токами, называются *каталитическими волнами*.

Из-за того что уменьшить перенапряжение выделения водорода способны многие вещества, каталитические токи можно использовать для анализа только с оговоркой и при строго контролируемых условиях эксперимента. Возникновение каталитических токов часто сопровождается адсорбцией электроактивного вещества. В этих случаях зависимости между силой тока и концентрацией определяемого вещества могут быть нелинейными.

Использование кинетических и каталитических токов позволяет значительно увеличить чувствительность полярографического и вольтамперометрического анализа. Величины кинетических токов сильно зависят от pH, а зависимость от температуры выражена значительно сильнее, чем для диффузионных токов (величины температурных коэффициентов $1/I_{\text{kin}} \cdot dI_{\text{kin}}/dT$ составляют 5–20%). Форма и величина каталитических токов водорода также сильно зависят от pH раствора, а в буферных растворах — и от концентрации буфера, возрастаая с увеличением последней. Этим они отличаются от токов другой природы.

1.5.3. Емкостный и адсорбционный токи

Простейших представлений о границе раздела фаз электрод–электролит как о месте, где протекает реакция переноса заряда (рис. 1.3), часто бывает недостаточно. Такие представления не позволяют объяснить, почему при изменении напряжения ток через ячейку может протекать только в случае прохождения реакции переноса заряда, несмотря на то что обе фазы — собственно электрод и раствор — являются электропроводящими. Нельзя объяснить также возникновение токов, называемых емкостным и адсорбционным. Поэтому нам необходимо дополнить представления о строении границы раздела фаз.

Рабочий электрод, будучи соединен с источником напряжения, приобретает электрический заряд. Заряженная поверхность электрода притягивает (адсорбирует) из раствора ионы противоположного заряда. В результате на границе раздела фаз образуются две противоположно заряженные поверхности, прилегающие друг к другу. Несколько упрощая ситуацию, их можно рассматривать как *двойной электрический слой*.

Двойной электрический слой имеет сложное строение (рис. 1.6) и состоит из нескольких слоев. В качестве его составляющих можно выделить «плотный» (называемый также *слоем Гельмгольца*) слой, непосредственно примыкающий к поверхности электрода, и внешний «диффузный» слой (слой Гуи–Чапмена). Размывание диффузного слоя вызвано причинами, противодействующими электростатическому притяжению ионов — тепловым движением и силами осмотического давления.

При еще более детальном рассмотрении плотный слой можно разделить на *внутренний* и *внешний* слои Гельмгольца (см. учебники по электрохимии) [5–7]. Внешний слой образован гидратированными ионами, а внутренний — главным образом молекулами растворителя, адсорбированными на поверхности электрода.

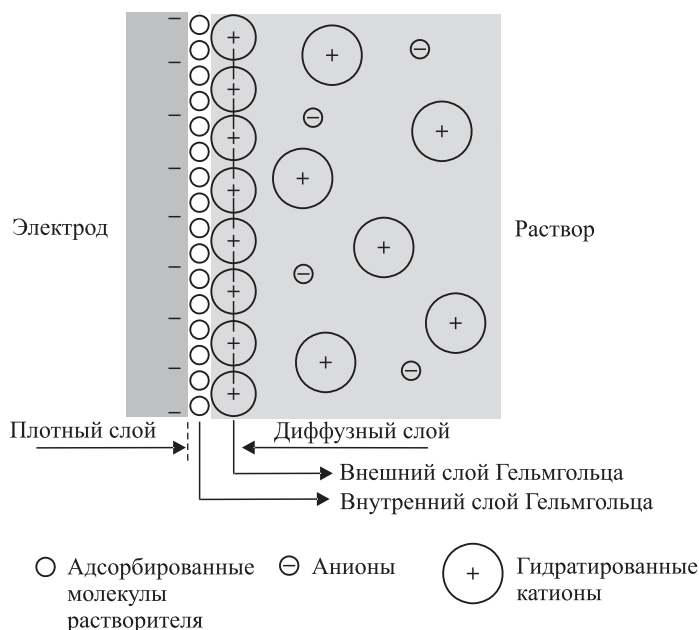


Рис. 1.6. Модель двойного электрического слоя

Если считать поверхность электрода плоской, то двойной электрический слой, изображенный на рис. 1.6, можно сравнить с плоским конденсатором, который заряжается в соответствии с величиной своей емкости некоторым количеством электричества. В электрохимии существует понятие *емкости двойного электрического слоя*, величина которой определяется площадью поверхности электрода, природой и концентрацией электролита, а также потенциалом электрода.

Чтобы зарядить двойной электрический слой, необходимо некоторое количество электричества Q . Это обстоятельство проявляется на вольт-амперных кривых в виде наличия *емкостного тока* I_C , называемого также *током заряжения* двойного электрического слоя. По определению силы тока, I_C и Q связаны соотношением, получаемым дифференцированием формулы емкости конденсатора

$$I_C = dQ/dt \quad (14)$$

(см. учебники по электрохимии [5–7], а также уравнение (15)). Емкостный ток зависит от времени, и очевидно, что для стационарных электродов при постоянном потенциале емкостный ток убывает со временем (см. разд. 2.5, импульсные методы).

Из зависимости емкостного тока от времени можно рассчитать количество электричества Q , необходимое для заряжения двойного электрического слоя. Оно зависит от потенциала электрода E .

Удельная емкость двойного электрического слоя рассчитывают по формуле

$$C'_D = Q/E \cdot A$$

и обычно выражают в мкФ/см².*

Поведение емкостного тока на ртутном каплюющем электроде при линейной развертке напряжения сложнее, чем для стационарного электрода. Величину емкостного тока в этом случае можно представить как

$$I_C = (dE/dt) \cdot C'_D \cdot A + (dA/dt) \cdot C'_D \cdot E \quad (15)$$

Согласно этому уравнению, в условиях регистрации полярограммы емкостный ток зависит от скорости развертки напряжения (первое слагаемое) и скорости роста поверхности ртутных капель (второе слагаемое). При медленной развертке потенциала, характерной для классической постоянноточковой полярографии (см. разд. 2.1), первым слагаемым можно пренебречь и считать емкостный ток зависящим только от скорости роста капель ртути.

В произвольный момент времени жизни капли мгновенное значение емкостного тока выражается уравнением, которое получается из второго слагаемого уравнения (15) с учетом уравнения (19), описывающего процесс роста ртутной капли.

$$I_C = k \cdot C'_D \cdot E \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \quad (16)$$

m — скорость истечения массы ртути из капилляра. Итак, в начальный момент жизни капли (при $t = 0$) емкостный ток максимален, а непосредственно перед отрывом капли минимален (см. рис. 2.10).

Из уравнения (16) можно найти средний (за период жизни капли t_d) емкостный ток $I_C = k' \cdot C'_D \cdot E \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}$, который фиксируется на полярограмме (см. рис. 2.1).

При помощи цифровой измерительной техники и при использовании статического, или висящего, ртутного капельного электрода (см. гл. 2 и 5) можно производить измерения при постоянной поверхности электрода ($dA/dt = 0$) и постоянном потенциале ($dE/dt = 0$). В этих условиях мгновенное значение емкостного тока в соответствии с протекающим во времени процессом заряжения конденсатора равно

$$I_C = \frac{E}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R \cdot A \cdot C'_D}\right) \quad (17)$$

Емкостный ток зависит от сопротивления цепи R , полной емкости двойного электрического слоя $C'_D \cdot A$ и мгновенного значения потенциала E , при котором проводится измерение.

* В учебниках по электрохимии не всегда строго разграничивают удельную C'_D и общую $C_D = C'_D \cdot A$ емкость двойного электрического слоя. Это может привести к недоразумениям.

Емкость двойного электрического слоя и, соответственно, величина емкостного тока зависят не только от площади поверхности электрода, но и от состава фоновой раствора. Особенно большое влияние оказывает наличие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые вследствие адсорбции концентрируются на поверхности электрода и изменяют структуру двойного электрического слоя.

Адсорбция, обусловленная электростатическим взаимодействием заряженных частиц с поверхностью электрода, называется *электросорбцией*.

Поверхностно-активное вещество S (рис. 1.7) молекулярной или ионной природы способно вытеснить с поверхности электрода другие ионы или молекулы растворителя и, таким образом, частично десольватировать ее. Обычно частицы ПАВ занимают вблизи поверхности электрода больший объем пространства, чем молекулы растворителя. Поэтому адсорбция ПАВ приводит к увеличению толщины двойного слоя, т. е. увеличению расстояния между обкладками конденсатора d . В результате в соответствии с уравнением емкости плоского конденсатора

$$C_D = \varepsilon \cdot A/d \quad (18)$$

при постоянной площади поверхности электрода A емкость двойного электрического слоя, а следовательно, и емкостный ток уменьшаются (см. разд. 2.7, тензаметрия). Кроме того, следует иметь в виду, что и диэлектрическая проницаемость ε также зависит от свойств адсорбированного вещества.

Адсорбция поверхностно-активных веществ в силу разных причин зависит от потенциала рабочего электрода. Некоторые поверхностно-активные вещества адсорбируются в достаточно узкой области потенциалов. В результате адсорбции ПАВ емкость двойного электрического слоя изменяется скачкообразно. Это обстоятельство можно использовать для определения ПАВ

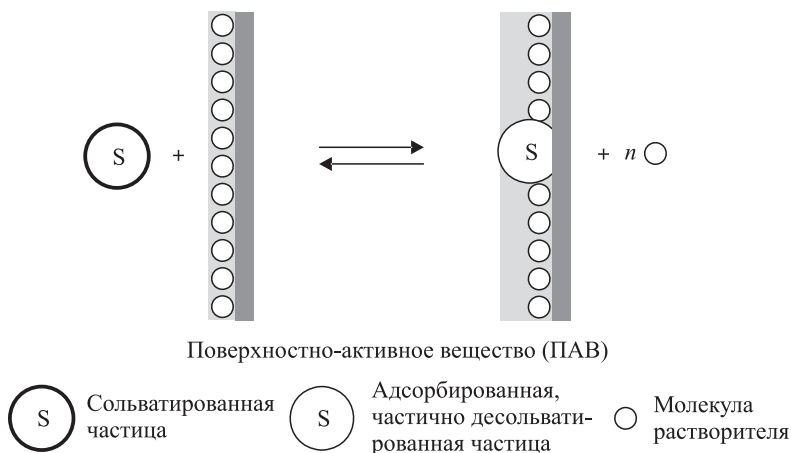


Рис. 1.7. Схема процесса адсорбции поверхностно-активного вещества на поверхности электрода

методом переменноточковой полярографии. Существует специальный метод, называемый *тензаметрией* (англ. *tensammetry*), основанный на регистрации зависимостей емкости двойного электрического слоя от потенциала (разд. 2.7).

Процессы адсорбции влияют на величину не только емкостного, но и фарадеевского тока. Связь между характером изменения обоих токов можно выразить следующим образом.

1. Фарадеевский и емкостный токи сопутствуют друг другу, если:

- электроактивное вещество восстанавливается или окисляется (что сопровождается фарадеевским током I_F) и в результате образуется поверхностно-активный продукт, адсорбирующийся на поверхности электрода (возникает адсорбционный ток I_{ad});
- электроактивное вещество является также поверхностно-активным, адсорбируется на электроде (в результате чего возникает адсорбционный ток I_{ad}) и в адсорбированном состоянии восстанавливается или окисляется (возникает фарадеевский ток I_F).

В обоих этих случаях получают два сигнала — например две волны на постоянноточковой полярограмме (рис. 1.8).

2. Фарадеевский ток подавляется, если электрохимически неактивное вещество адсорбируется на поверхности электрода и тем самым препятствует протеканию электродной реакции. Это явление, называемое *ингибированием* электродного процесса, приводит к уменьшению силы тока, смещению сигнала в другую область потенциалов либо к полному подавлению электрохимической реакции*.

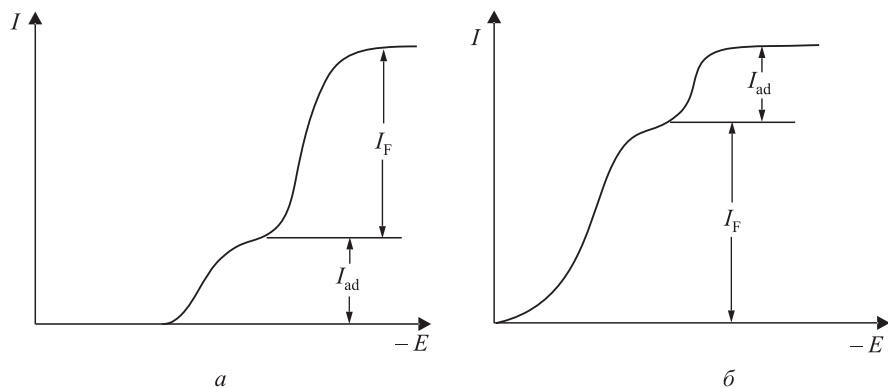


Рис. 1.8. Постоянноточковые полярограммы. *а* — при адсорбции восстановленной формы электроактивного вещества (адсорбция приводит к появлению волны, расположенной в более положительной области потенциалов, чем волна, обусловленная фарадеевским током восстановления); *б* — при адсорбции окисленной формы электроактивного вещества (волна адсорбционного тока возникает после волны фарадеевского тока восстановления).

* В некоторых случаях адсорбция поверхностно-активного вещества может, напротив, увеличить измеряемый сигнал из-за ускорения процесса.

Мешающее влияние ПАВ часто проявляется при вольтамперометрическом анализе реальных объектов. Как правило, перед выполнением вольтамперометрического или полярографического анализа поверхностно-активные вещества необходимо отделять или разрушать (см. разд. 3.2).

Другой эффект, обусловленный адсорбцией, связан с изменением *поверхностного натяжения* σ ртути (материала электрода), находящейся в контакте с раствором электролита. Поверхностное натяжение зависит как от заряда электрода (от поляризации электрода), так и от состава раствора.

Если при наложении потенциала на ртутный капаяющий электрод последний заряжен положительно, то двойной электрический слой образуют входящие в состав раствора анионы. При отрицательном заряде капли двойной слой образуют адсорбированные катионы. И в том, и в другом случае у поверхности электрода скапливается множество одноименно заряженных ионов, которые отталкиваются друг от друга. Вследствие этого поверхность электрода стремится увеличиться. Результатом такого «растяжения» поверхности является уменьшение поверхностного натяжения ртути. Поверхностное натяжение ртути наибольшее тогда, когда электрод не заряжен, а адсорбция на его поверхности ионов или каких-либо других частиц минимальна.

Зависимость поверхностного натяжения электрода σ от его потенциала называется *электрокапиллярной кривой*. Она имеет максимум при некотором потенциале E_m , соответствующем нулевому заряду капли; E_m называется *потенциалом нулевого заряда*.

На рис. 1.9 представлены типичные электрокапиллярные кривые для растворов различного состава. Во всех случаях при изменении потенциала в сторону отрицательных значений поверхностное натяжение сначала возрастает, затем достигает максимума и, наконец, начинает уменьшаться. В области потенциалов возрастающего участка кривой капля ртути заряжена поло-

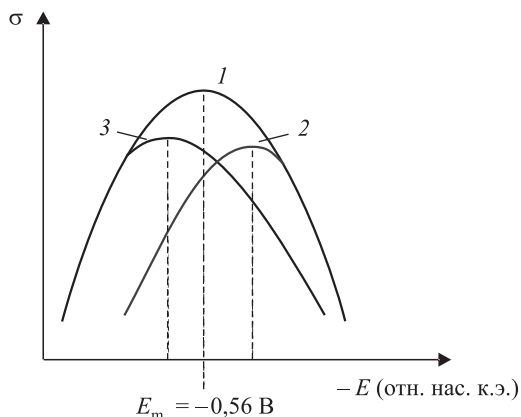


Рис. 1.9. Влияние поверхностно-активных ионов на форму электрокапиллярных кривых. Приведены результаты измерений в растворах KCl (1), KI (2) и солей тетрабутиламмония (3)

жительно и покрыта адсорбированными анионами, которые при потенциале нулевого заряда десорбируются. На нисходящем участке капля заряжена отрицательно и адсорбирует катионы. В 1 М растворе KCl максимум электрокапиллярной кривой E_m находится при $-0,56$ В отн. нас. к. э. Сильно адсорбируемые анионы десорбируются при более отрицательных потенциалах, и максимум электрокапиллярной кривой смещается. Этот случай имеет место, например, в растворе иодида калия (см. рис. 1.9). В случае сильно адсорбируемых катионов (например, катионы тетрабутиламмония) максимум электрокапиллярной кривой смещается к менее отрицательным потенциалам (ср. взаимное расположение кривых 1–3. В области максимума E_m адсорбция нейтральных частиц снижает поверхностное натяжение ртути, поэтому электрокапиллярная кривая становится более пологой.

Максимум на электрокапиллярной кривой всегда соответствует потенциалу поляризации, при котором поверхность ртутного капельного электрода не заряжена. При этом потенциале емкостный ток отсутствует. При более положительных потенциалах ртуть заряжена положительно, так что электроны перемещаются с рабочего электрода к электроду сравнения; емкостный ток является анодным. При потенциалах меньших, чем потенциал нулевого заряда, капля ртути заряжена отрицательно, емкостный ток течет в противоположном направлении — катодный ток. Рис. 1.10 поясняет зависимость величины и направления емкостного тока от заряда электрода и соответствующего значения его потенциала.

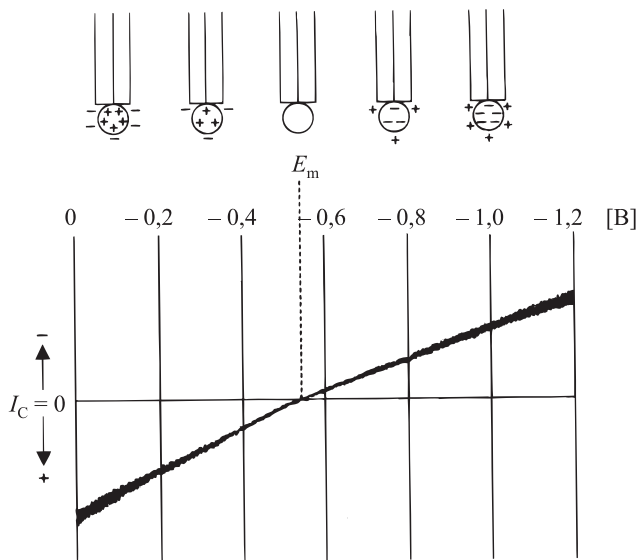


Рис. 1.10. Зависимость емкостного тока и заряда ртутного капающего электрода от напряжения поляризации (фоновый электролит 1 М KCl)

Историческая справка

Для изучения зависимости поверхностного натяжения ртути от приложенного напряжения Липпман в 1873 г. разработал устройство (рис. 1.11), названное им капиллярным электрометром [11].

Столбик ртути в капилляре служит катодом, а слой ртути, находящийся на дне электролизера, — анодом. При приложении к электродам внешнего напряжения поляризуется только капиллярный электрод. Таким образом, разность потенциалов между капиллярным электродом и донной ртутью, т. е. внешнее напряжение, равно напряжению поляризации катода.

При изменении внешнего напряжения вследствие поляризации изменяется поверхностное натяжение ртути в капилляре и положение ее мениска. При этом высота столба ртути пропорциональна ее поверхностному натяжению (см. учебники по электрохимии [5–7]). Для удобства измерения высоты ртутного столба в устройстве предусмотрена возможность вертикального перемещения резервуара со ртутью, чтобы подвести мениск точно к метке на стенке капилляра.

Емкостный ток равен нулю при потенциале нулевого заряда ртутной капли. По мере удаления от этого значения в ту или другую сторону на экспериментальной зависимости емкостного тока от потенциала появляются осцилляции все возрастающей амплитуды. Причина этого явления объясняется характером зависимости емкостного тока от приложенного напряжения и площади поверхности ртутной капли (см. уравнение (15)). По мере роста капли емкостный ток уменьшается и в момент ее отрыва достигает наименьшего значения (см. рис. 2.10). При образовании новой капли емкостный ток скачкообразно возрастает, и затем процесс повторяется.

Из рис. 1.10 можно, в частности, заключить, что при потенциале ртутной капли, равном нулю, она заряжена положительно и вследствие этого окружена анионами, в данном случае хлорид-ионами.

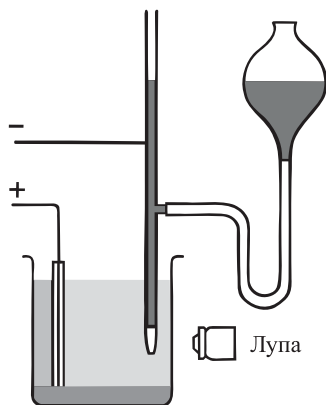


Рис. 1.11. Капиллярный электрометр Липпмана [11]

Ртутный капающий электрод, примененный Гейровским для регистрации полярографических кривых, был усовершенствованным ртутным капиллярным электродом Липпмана; он до сих пор применяется в полярографии. При помощи ртутного капающего электрода были экспериментально установлены важнейшие закономерности постоянноточковой полярографии, описанные ниже. Они позволяют глубже понять сущность не только классической полярографии, но и современных методов полярографии и вольтамперометрии.

Литература

1. Kissinger PT (1996) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. — М.: Химия, 1983, 328 с.
3. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. — М.: Мир, 1965
4. Heyrovský J (1960) *Polarographisches Praktikum* (2. Auflage), Springer-Verlag, Berlin
5. Hamann CH, Vielstich W (1975) *Elektrochemie*, Bd. I u. II aus der Reihe «taschentext», Verlag Chemie, Weinheim
6. Kortiim G (1966) *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim
7. Schwabe K (1986) *Physikalische Chemie*, Bd. 2, Elektrochemie, Akademie-Verlag Berlin
8. Heyrovský J (1922) *Chemicke Listy* 16: 256
9. Heyrovský J, Shikata M (1925) *Recueil Trav Chim Pays-Bas*, 44: 496
10. Irving H, Freiser H, West T (1978) (Eds), *International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of analytical nomenclature*, Pergamon Press, Oxford
11. Lippmann G (1873) *Pogg Ann*, 149: 547

Историческая справка

За развитие полярографии Ярослав Гейровский получил в 1959 г. Нобелевскую премию. К этому времени уже существовали автоматизированные электронные полярографы, разработанные на основе более ранних установок, в которых полярограммы снимали вручную, что занимало очень много времени. Затем появились устройства с фотографической регистрацией (Гейровский и Шиката, 1925 [12]).

В ходе дальнейшего развития полярографии в 1945–1960 гг. был разработан целый ряд новых методов. В 1946 г. Брейер впервые обсудил основные зависимости переменноточковой полярографии [13]. В 1952 г. Баркер с сотр. разработал метод квадратно-волновой полярографии [14]. В 1958 г. создан метод высокочастотной [15], а в 1960 г. — импульсной полярографии [16]. Эти методы позволяют улучшить как чувствительность, так и селективность полярографических определений.

В последующие годы основной прогресс наблюдался в области автоматизации приборостроения. На основе непрерывно совершенствующейся электронной и компьютерной техники создавались приборы, позволяющие в автоматическом режиме проводить измерения, обрабатывать данные и вести документацию. Программное обеспечение современных цифровых аналитических приборов на основе микропроцессоров позволяет управлять ходом измерений, осуществлять развертку потенциала, требуемую для всех основных полярографических и вольтамперометрических методов, обрабатывать и хранить данные.

В результате прогресса в методической области стало возможно определять все более низкие концентрации и извлекать все больший объем аналитической информации из результатов эксперимента. С развитием инверсионной вольтамперометрии (гл. 5) и вольтамперометрического детектирования (гл. 6) в распоряжении аналитиков с 1950-х гг. появился мощный инструмент для определения следовых количеств элементов, их отдельных химических форм и различных соединений.

Варианты полярографии и вольтамперометрии различаются по методу измерений и по форме подаваемого напряжения. Аналитическим сигналом служит фарадеевский или, в редких случаях, емкостный ток.

Каждый отдельный метод характеризуется различными аналитическими возможностями (чувствительностью, селективностью, разрешающей способностью), которые от метода к методу могут сильно изменяться. В целом наилуч-

шими характеристиками обладают методы импульсной и переменноточковой полярографии. Изучение классической постоянноточковой полярографии позволяет глубже понять основы современных методов и взаимосвязи между ними. Наряду с этим классическая полярография сохранила и практическое значение как метод анализа. В современном виде с использованием цифровой измерительной техники этот метод носит название постоянноточковой таст-полярографии.

2.1. Постоянноточковая полярография

Отличительными особенностями классической *постоянноточковой полярографии* (англ. *direct current polarography*, DCP) являются использование ртутного капающего электрода и регистрация вольт-амперных зависимостей при линейно изменяющемся потенциале рабочего электрода. В этих условиях *полярограммы* имеют характерный вид кривых со ступенями-волнами, на которых наблюдаются периодические осцилляции, вызываемые ростом и отрывом капля ртути. Для улучшения качества полярограмм их сглаживают при помощи электронных фильтров (рис. 2.1).

Пусть скорость истечения ртути из капилляра составляет m ($\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$), а период капания (время жизни капли) равен t_d (секунды). Площадь поверхности ртутной капли A в произвольный момент ее жизни t составляет

$$A = K \cdot m^{3/3} \cdot t^{2/3} \quad (19)$$

и достигает наибольшего значения к концу жизни капли. K — константа.

Объединяя уравнение (19) с уравнением Коттрелла (11), можно получить выражение для *мгновенной силы тока в области предельного диффузионного тока* в момент жизни капли t :

$$I(t) = K' \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot c_a \quad (20)$$

Константа K' включает в себя все величины, остающиеся постоянными в условиях эксперимента. Для точного вычисления величины K' необходимо ввести поправки, учитывающие, во-первых, то, что поверхность ртутной капли — сфера (в то время как уравнение Коттрелла справедливо для плоской диффузии) и, во-вторых, в процессе роста капли движется навстречу направлению диффузии (см. уравнения (12) и (13)). Соответствующие вычисления провел *Илькович*, который нашел для K' значение 70,8 (при условии, что в формуле (20) сила тока выражена в амперах (для остальных параметров — секунды, граммы, сантиметры и моль/л)).

Как правило, в эксперименте измеряют не мгновенное значение силы тока, выраженное уравнением (20), а среднее (сглаженное) значение за период жизни капли (рис. 2.1, б).

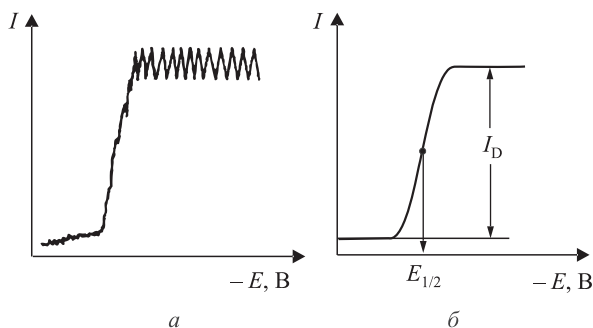


Рис 2.1. Постоянноточковые полярограммы: *а* — несглаженная, *б* — сглаженная. I_D — предельный диффузионный ток, $E_{1/2}$ — потенциал полуволны

Для вычисления так называемого *среднего предельного диффузионного тока* необходимо проинтегрировать выражение (20) за время, равное периоду жизни капли t_d .

$$I = I_D = 1/t_d \int_0^{t_d} I dt = 60,7 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot D^{1/2} \cdot t_d^{1/6} \cdot c_a \quad (21)$$

Это известное *уравнение Ильковича*, справедливое как для обратимых, так и для необратимых электродных процессов. В соответствии с уравнением Ильковича предельный диффузионный ток I_D пропорционален объемной концентрации электроактивного вещества c_a . Произведение $m^{2/3} \cdot t_d^{1/6}$ является характеристикой капилляра и называется константой капилляра.

Величина I , называемая *константой диффузионного тока*, не зависит от параметров капилляра и является характеристикой только данной электродной реакции.

$$\frac{I_D}{c_a \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6}} = 60,7 \cdot n \cdot D^{1/2} = I \quad (22)$$

Используя прямо пропорциональную зависимость между I и c_a ($c_{a[\text{ox}]}$ и $c_{a[\text{red}]}$, см. ниже, уравнения (26) и (27)) и *уравнение Нернста*, можно вывести уравнение, описывающее форму полярографической волны для постоянноточковой полярографии:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{a[\text{ox}]}}{c_{a[\text{red}]}} \quad (23)$$

E — электродный потенциал, а I — средний ток для каждой капли при этом потенциале. Примем для определенности, что в ходе полярографического процесса происходит восстановление. В этом случае, согласно уравнению (9), величина тока равна

$$I = K \cdot (c_{a[\text{ox}]} - c_{s[\text{ox}]})^* \quad (24)$$

* Это уравнение справедливо лишь для обратимых электродных процессов при равенстве коэффициентов диффузии для окисленной и восстановленной форм.

Здесь $c_{s[\text{ox}]}$ — текущая концентрация электроактивного вещества у поверхности электрода (соответствует c_s на рис. 1.4). Аналогичный смысл имеет концентрация $c_{s[\text{red}]}$. По мере убывания концентрации окисленной формы $c_{s[\text{ox}]}$ возрастает концентрация восстановленной формы $c_{s[\text{red}]}$. Сумма концентраций $c_{s[\text{ox}]}$ и $c_{s[\text{red}]}$ равна концентрации электроактивного вещества $c_{a[\text{ox}]}$ в объеме раствора.

Для предельного диффузионного тока I_D $c_{s[\text{ox}]} = 0$, а $c_{s[\text{red}]} = c_{a[\text{ox}]}$. Отсюда из уравнения (24) получаем

$$I_D = K \cdot c_{a[\text{ox}]} \quad (25)$$

В результате дальнейших преобразований уравнения (24) с учетом уравнения (25) получаем следующие выражения:

$$c_{s[\text{ox}]} = c_{a[\text{ox}]} - \frac{I}{K} = \frac{I_D}{K} - \frac{I}{K} \quad (26)$$

$$c_{s[\text{red}]} = \frac{I}{K} \quad (27)$$

Подставим $c_{s[\text{ox}]}$ и $c_{s[\text{red}]}$ из уравнений (26) и (27) в уравнение Нернста (23):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_D - I}{I} \quad (28)$$

или при 25°C

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_D - I}{I}$$

Отсюда следует, что ток при потенциале E_0 равен половине предельного диффузионного. Потенциал, соответствующий величине тока $I = I_D/2$, обозначается как $E_{1/2}$ и называется *потенциалом полуволны* (рис. 2.1).

Потенциал полуволны является характеристичной величиной для любого иона или молекулы, электроактивных в условиях полярографического эксперимента. Для обратимых систем $E_{1/2}$ не зависит от концентрации и при соблюдении определенных условий (равенстве коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества) равен формальному окислительно-восстановительному потенциалу той же системы для того же состава фонового электролита.

Потенциалу полуволны по смыслу аналогичен *потенциал пика* E_p на полярограммах (имеющих вид кривых с максимумом), регистрируемых, например, при помощи переменноточковой, квадратно-волновой или дифференциальной импульсной полярографии (разд. 2.5 и 2.6). Для обратимых электродных процессов потенциал пика совпадает с потенциалом полуволны постоянноточковых полярограмм только в случае переменноточковой и квадратно-волновой полярографии. Для дифференциальной импульсной полярографии потенциал пика отличается от потенциала полуволны (см. уравнение (43)).

Значения потенциалов полуволн или пиков можно в принципе использовать для качественного анализа. Однако чаще их используют в количественном анализе — для выбора рабочей области потенциалов при определении одного или нескольких компонентов в смеси. Необходимо помнить, что сравнивать между собой значения потенциалов полуволн (или пиков) можно только в том случае, если они измерены в одних и тех же фоновых электролитах и относительно одного и того же электрода сравнения.

На рис. 2.2 указаны положения потенциалов полуволн некоторых элементов для часто используемых фоновых электролитов различного состава. Все значения измерены относительно насыщенного каломельного электрода (везде далее используется сокращение отн. нас. к. э.).

Влияние состава фонового электролита становится понятным, если записать уравнение Нернста более строго — с использованием не концентраций, а активностей окисленной и восстановленной формы. При вычислении потенциала полуволны следует учесть также отношение коэффициентов диффузии

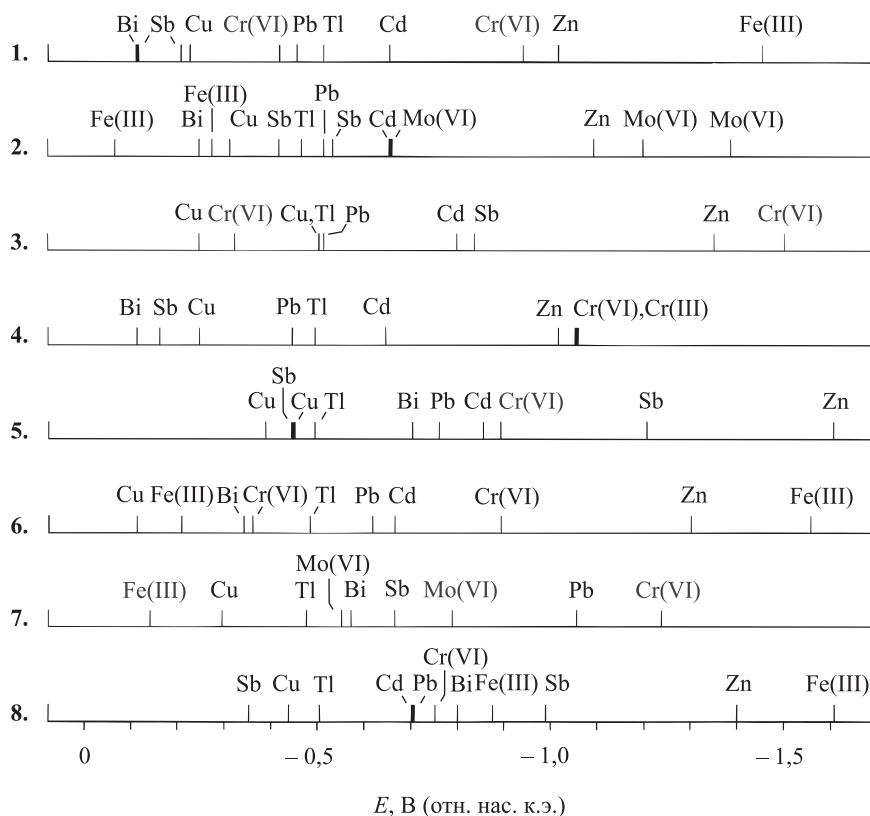


Рис. 2.2. Потенциалы полуволн в постоянноточковой полярографии для некоторых элементов при различных составах фонового электролита: 1. — 1 M KCl; 2. — 2 M CH₃COOH + 2 M CH₃COONH₄; 3. — 1 M NH₃ + 1 M NH₄Cl; 4. — 1 M HCl; 5. — 1 M NaOH; 6. — 0,5 M Na-тарترات; 7. — 0,1 M Na₂-EDTA; 8. — 1 M Na-цитрат + 0,1 M NaOH (значения измерены отн. нас. к. э.)

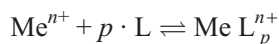
этих форм ($D_{\text{ox}}^{1/2}$ и $D_{\text{red}}^{1/2}$). После простейших преобразований с учетом того, что отношение активности к концентрации равно коэффициенту активности f , получаем

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{red}} D_{\text{ox}}^{1/2}}{f_{\text{ox}} D_{\text{red}}^{1/2}} \quad (29)$$

Величины f и D , входящие в это выражение, зависят от состава фонового электролита. Поэтому и потенциал полуволны зависит от природы фонового электролита, а также концентраций веществ в растворе. В качестве примера на рис. 2.3 приведены зависимости потенциала полуволны цинка от концентрации некоторых фоновых электролитов. С ростом концентрации электролита потенциалы смещаются в менее отрицательную область.

Если какой-либо компонент фонового электролита образует с электроактивным веществом комплексное соединение, то потенциал полуволны смещается в более отрицательную область, поскольку восстановление комплексной частицы происходит труднее, чем простого гидратированного катиона.

Рассмотрим комплексообразование катиона M^{n+} с лигандом L ; p — координационное число комплексообразователя M^{n+} . Обратимая реакция комплексообразования характеризуется константой устойчивости K комплекса:



$$K = \frac{[\text{MeL}_p]}{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]^p}$$

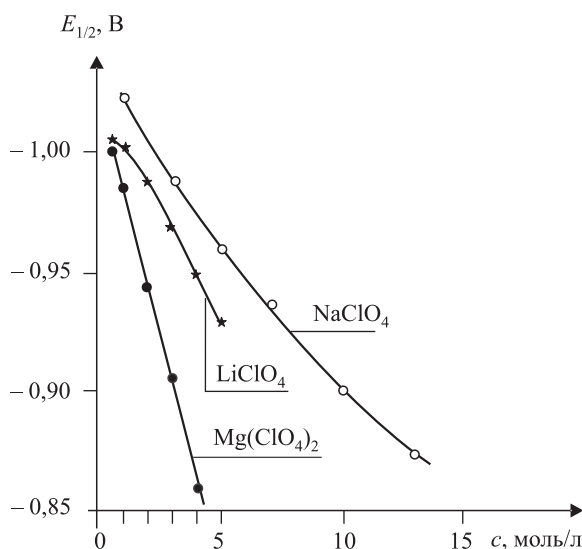


Рис. 2.3. Зависимости потенциала полуволны цинка (отн. нас. к. э.) от состава фонового электролита [5]

Тогда

$$\Delta E_{1/2} = - (0,059/n) \cdot \lg K - (0,059/n) \cdot p \cdot \lg [L] \quad (30)$$

Изменение потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$ тем больше ($E_{1/2}$ тем отрицательнее), чем выше устойчивость комплекса. Уравнение (30) позволяет находить стехиометрию комплексов и их константы устойчивости. Кроме того, использование комплексообразования позволяет улучшить селективность полярографического определения. Если в растворе присутствуют несколько катионов с близкими потенциалами полуволн, то добавление к фоновому электролиту подходящего лиганда может позволить раздвинуть волны этих ионов. Для этого необходимо, чтобы комплексы, образуемые катионами, сильно различались по устойчивости либо вообще только один катион образовывал комплекс.

В импульсной и переменноточковой полярографии комплексообразование влияет на положение пиков таким же образом, как на потенциалы полуволн (разд. 2.5, 2.6). Целенаправленное смещение сигнала посредством добавления подходящего лиганда к фоновому раствору широко используется в полярографическом и вольтамперометрическом анализе.

Аналогично комплексообразованию на величины потенциалов полуволн может влиять и изменение pH фонового раствора. Это наблюдается в случаях, когда в электродной реакции участвуют протоны. Подобные процессы часто происходят при полярографическом определении органических веществ. Если число протонов, участвующих в реакции, равно n_{H^+} , а число передаваемых электронов равно n , то потенциал полуволны обратимого процесса составляет (при 20 °C) $E_{1/2} = E_0 - (n_{H^+}/n) \cdot 0,058 \text{pH}$, а изменение потенциала полуволны на единицу pH составляет

$$\frac{dE_{1/2}}{dpH} = -0,058 \frac{n_{H^+}}{n} \quad (31)$$

На практике часто $n_{H^+} = n = 2$, и тогда при обратимом протекании электродной реакции потенциал полуволны смещается на $-0,058 \text{ В}$ на единицу pH. Восстановление органических веществ, как правило, проходит необратимо, поэтому наблюдаются отклонения от этого «правила».

В соответствии с уравнением (28), наклон («крутизна») полярографической волны зависит от числа электронов n , участвующих в реакции переноса заряда. При $n = 1, 2$ и 3 величина $R \cdot T/n \cdot F$, характеризующая крутизну волны, составляет приблизительно 0,06, 0,03 и 0,02 В соответственно. Чем больше электронов участвует в процессе, тем волна круче (рис. 2.4), но это справедливо только для обратимых процессов.

Форма полярографической волны зависит не только от числа переносимых электронов n , но и от степени обратимости электродного процесса. Чем менее обратим процесс, чем медленнее протекает электродная реакция, тем волна бо-

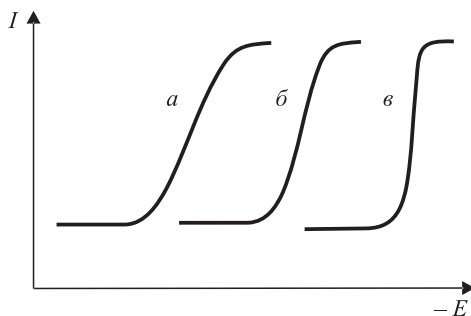


Рис. 2.4. Зависимость крутизны полярографической волны от числа электронов n , участвующих в реакции переноса заряда. a — $n = 1$; $б$ — $n = 2$; $в$ — $n = 3$

лее пологая. На рис. 2.5 приведены примеры волн для обратимого и необратимого двухэлектронного процесса.

Скорость протекания реакции переноса заряда определяется константой скорости k^0 (см. уравнения (5) и (6)) и коэффициентом переноса α . Зависимость потенциала полуволны от этих параметров описывается уравнением

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0,886 \cdot k^0 \cdot \frac{t_d^{1/2}}{D_{\text{ок}}^{1/2}} \quad (32)$$

t_D — время жизни капли, а n — число электронов, передаваемых в ходе скоростьопределяющей стадии реакции.

Поскольку константа скорости k^0 зависит от состава фонового раствора, то один и тот же электродный процесс в одном фоновом растворе может протекать обратимо, а в другом, для которого k^0 меньше, необратимо. Для необратимых процессов потенциалы полуволн сдвинуты к более отрицательным значениям, и, кроме того, они зависят от периода капания.

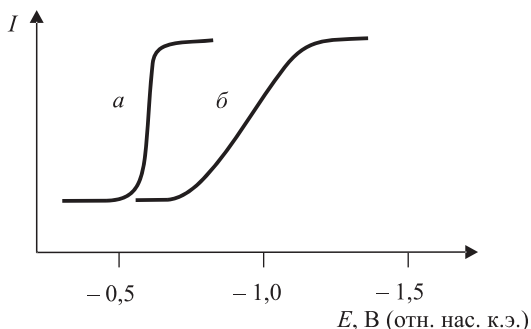


Рис. 2.5. Формы полярографических волн для электродных процессов различной степени обратимости. a — обратимое восстановление Cd^{2+} на фоне HCl при pH 1–2 ($\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$); $б$ — необратимое восстановление H_2O_2 на фоне HCl при pH 2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)

Опытный аналитик может визуально различить обратимые и необратимые процессы по наклонам соответствующих полярографических волн. Более надежно можно оценить степень обратимости (а для обратимых процессов определить число электронов n) по величине $E_{3/4} - E_{1/4}$, называемой *критерием Томеша*. Для обратимых процессов он равен $56,4/n$ мВ при 25°C .

Уравнение Ильковича, а также все упомянутые закономерности, касающиеся характеристик полярографических волн, справедливы как для реакций восстановления, так и для реакций окисления. И те, и другие реакции можно изучать экспериментально лишь в некоторой области потенциалов, границы которой определяются главным образом составом фоновое электролита. В катодной области она ограничена потенциалом восстановления ионов водорода или катионов, входящих в состав фоновое электролита, а в анодной — потенциалом окисления ртути (материала рабочего электрода). В нейтральной среде последний процесс протекает приблизительно при $+0,4$ В, при этом образуются катионы Hg_2^{2+} . Для анионов X^- , которые образуют с Hg_2^{2+} мало-растворимые соединения Hg_2X_2 , этот процесс может происходить в катодной области. При этом наблюдается анодная волна окисления ртути, которая пересекается с осью абсцисс при E_a (рис. 2.6).

В отличие от волн, обусловленных процессами восстановления, для таких *анионных волн* величины предельных токов пропорциональны концентрации соответствующего аниона лишь до некоторого предела. Потенциал E_a зависит от концентрации аниона и произведения растворимости K_L продукта химической реакции:

$$E_a = (E_0 + 0,029 \cdot \lg K_L) - 0,029 \cdot 2 \cdot \lg c_x \quad (33)$$

(ср. E_a^1 и E_a^2 на рис. 2.6).

При регистрации постоянноточковых полярограмм на ртутном капающем электроде может иногда наблюдаться резкое возрастание тока на подъеме волны, а затем его быстрый спад до предельного диффузионного тока. Это явление

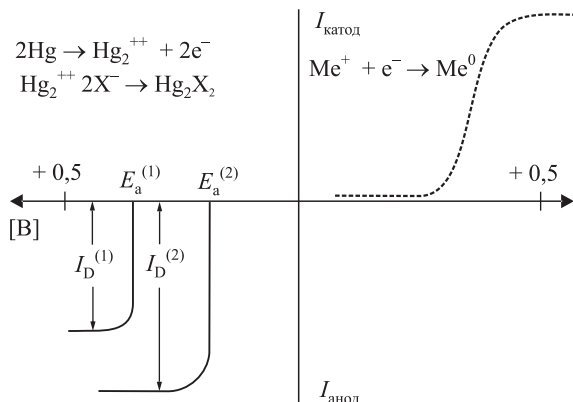


Рис. 2.6. «Анионные волны» на постоянноточковых полярограммах [5]. $K_L^{(1)} > K_L^{(2)}$

называется *полярографическим максимумом первого рода* (рис. 2.7); оно обусловлено процессами конвекции, происходящими вблизи движущейся поверхности капли. Вещества, хорошо адсорбируемые на поверхности электрода, подавляют это явление. Поэтому они называются *подавителями максимумов*. Для подавления максимумов первого рода часто используют поверхностно-активные вещества — тритон X-100 и агар-агар; их добавляют к фоновому раствору в концентрациях 10^{-2} – $10^{-3}\%$.

Максимумы второго рода образуются при слишком быстром вытекании ртути из капилляра и вызваны наблюдающимся при этом интенсивным движением поверхности капли. Они возникают в области плато предельного диффузионного тока (3 рис. 2.7). Для их устранения следует уменьшить скорость истечения ртути из капилляра.

Наличие *полярографических максимумов* может исказить значения как потенциалов полуволн, так и предельных диффузионных токов. Максимумы *не образуются, если для регистрации вольтамперных зависимостей вместо ртутного капаящего электрода использовать статический ртутный капельный электрод*.

Классическая постоянноточковая полярография, предложенная Гейровским, была первым электрохимическим методом анализа, позволяющим определять различные элементы, неорганические и органические вещества в концентрациях 10^{-5} – 10^{-6} М. Для раздельного определения потенциалы полуволн компонентов должны достаточно различаться (не менее, чем на 100 мВ).

На рис. 2.8 приведен пример одновременного определения Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} на фоне 0,1 М KCl методом постоянноточковой полярографии. Пунктиром нанесена полярограмма фонового раствора, из которого удален растворенный кислород. Резкое возрастание тока на обеих полярограммах в катодной области обусловлено восстановлением ионов K^+ фонового раствора, а анодный ток в области положительных потенциалов — растворением ртути. Эти анодный и катодный токи ограничивают рабочую область потенциалов при использовании в качестве фоновой электролита 0,1 М раствора KCl. Для фоновых

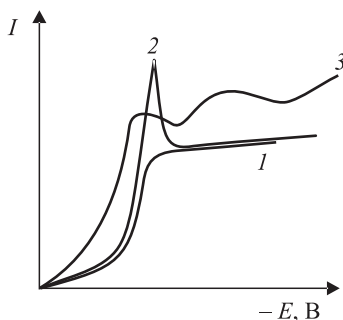


Рис. 2.7. Полярографические максимумы. Неискаженная полярограмма (1), полярограмма с максимумом первого (2) и второго (3) рода

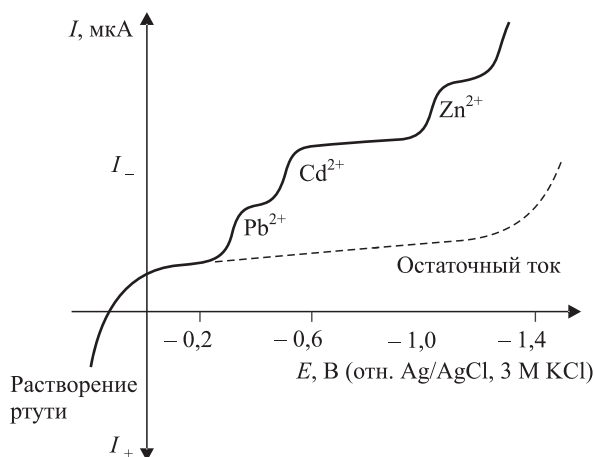


Рис. 2.8. Постоянноточковая полярограмма Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} (концентрации каждого 10^{-3} М) на фоне 0,1 М КСl

электролитов другого состава границы рабочей области могут быть иными, что зависит также от рН фонового раствора.

Величина предельного тока (измеренная от основания соответствующей волны) обусловлена несколькими составляющими различной природы. Наиболее важное практическое значение имеет составляющая, обусловленная *фарадеевским током* I_F , т. е. током восстановления или окисления электроактивного вещества на рабочем электроде (см. обсуждение электродных процессов в разд. 1.4). Другой составляющей является *емкостный ток* I_C , обусловленный зарядом и разрядом двойного электрического слоя (см. разд. 1.5.3, емкостный и адсорбционный токи).

Составляющая тока, обусловленная фоновым электролитом, называется *остаточным током*. По своей природе он преимущественно емкостный, но содержит и небольшую долю фардеевского тока, обусловленного разрядкой электроактивных примесей. Ввиду их малой концентрации они не образуют на полярограмме выраженных волн. Эту составляющую тока называют *примесным током*.

В большинстве случаев измеряемым (полезным) сигналом в полярографии служит фардеевский ток. Емкостный ток — нежелательная помеха*. Ход изменения обеих составляющих тока в зависимости от потенциала показан на рис. 2.9.

В реальных условиях полярографического анализа величина емкостного тока при изменении напряжения может составлять до 10^{-7} А. Фардеевские предельные токи такой величины соответствуют концентрациям электроактивных веществ $\sim 10^{-5}$ М. Если емкостный ток равен или больше фардеевского, измерение полезного сигнала затрудняется. Таким образом, отношение

* Только при тензаметрических измерениях емкостный ток является полезным сигналом.

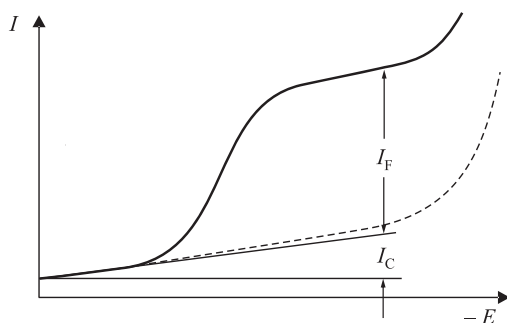


Рис. 2.9. Фарадеевский I_F и емкостный I_C токи в постоянноточковой полярографии

фарадеевского тока к емкостному — главный фактор, определяющий предел обнаружения в полярографии.

Повысить чувствительность полярографического анализа можно лишь с использованием иных, чем в постоянноточковой полярографии, принципов измерения сигнала, позволяющих увеличить отношение I_F/I_C (путем увеличения значения I_F или уменьшения I_C). Идея увеличения фарадеевского тока была положена в основу метода *инверсионной вольтамперометрии* (гл. 5), а уменьшения или отделения (по крайней мере, частичного) емкостного тока — в основу методов *таст-полярографии* и *импульсной полярографии* (разд. 2.5).

Постоянноточковая таст-полярография представляет собой один из вариантов классической полярографии. Особенностью этого метода является то, что ток регистрируется не непрерывно, а лишь в течение некоторого времени t_m в конце жизни капли. Этот способ измерений иллюстрирует рис. 2.10.

В течение времени роста капли фарадеевский ток возрастает пропорционально $t^{1/6}$ (см. уравнение (20)), в то время как емкостный ток после зарядки двойного слоя убывает пропорционально $t^{-1/3}$ (см. уравнение (16)). Поэтому отношение I_F/I_C в начале роста капли значительно ниже, чем в конце, когда поверхность капли растет не так быстро, а емкостный ток минимален. Если измерения проводить лишь непосредственно перед отрывом капли (см. рис. 2.10, период времени t_m), то можно до некоторой степени уменьшить влияние емкостного тока. На практике, однако, использование таст-режима не приводит к существенному увеличению чувствительности, однако позволяет получать полярограммы с меньшими осцилляциями и потому лучшей формы.

При помощи цифровой аппаратуры (гл. 3) можно регистрировать таст-полярограммы не только при линейной, но и при ступенчатой развертке потенциала (англ. *staircase ramp*, рис. 2.11). В этом случае ток измеряется также в течение времени t_m в конце жизни капли (процессы капания ртути и измерения синхронизированы), однако в течение всего периода измерений потенциал рабочего электрода постоянен (рис. 2.11, б). Вместо капавшего электрода можно использовать статический ртутный капельный электрод

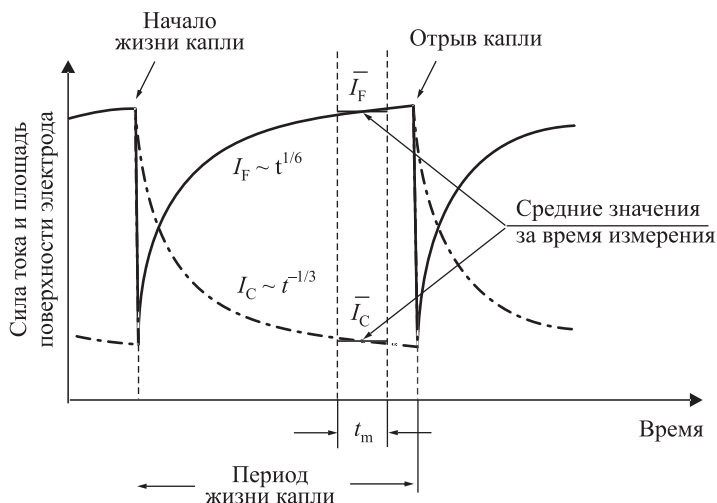


Рис. 2.10. Изменение I_F и I_C во времени в течение жизни капли. t_m — время регистрации полярограммы в таст-режиме, \bar{I}_F и \bar{I}_C — средние значения токов за время таст-регистрации

(гл. 3). В этом случае во все время измерения остается постоянной площадь поверхности электрода (рис. 2.11, а), а также влияние емкостного тока сводится к минимуму. При таком способе измерения чувствительность возрастает по меньшей мере на порядок по сравнению с классической полярографией, а полярограммы получаются сглаженными, без осцилляций (рис. 2.11, в).

2.2. Прямая и циклическая вольтамперометрия

Прямая и циклическая вольтамперометрия основаны на измерении тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный рабочий электрод (висящий ртутный капельный или твердый). В отличие от *прямой вольтамперометрии с линейной разверткой* (англ. *linear-sweep voltammetry, LSV*) в *циклической вольтамперометрии* (англ. *cyclic voltammetry, CV*) потенциал в конце цикла измерения возвращается к первоначальному значению. В этом случае развертку потенциала можно графически представить в форме треугольника, вследствие чего этот метод и именуется «вольтамперометрией с треугольной разверткой» (англ. *triangle-sweep voltammetry*) [17–19].

Рассматриваемые методы различаются по скорости развертки потенциала $v = dE/dt$; в циклической вольтамперометрии скорость развертки существенно выше и может достигать $100 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ *. На рис. 2.12 показаны способы развертки для обоих методов и схематически изображены соответствующие вольтамперограммы.

* Существует вариант одноциклической полярографии, называемый «полярографией на одной капле» (англ. *single sweep polarography, SSP*); по сути он не отличается от прямой вольтамперометрии: потенциал подают с большой скоростью катодной или анодной развертки на ртутный капаящий электрод в последний период жизни капли, когда емкостный ток I_C мал.

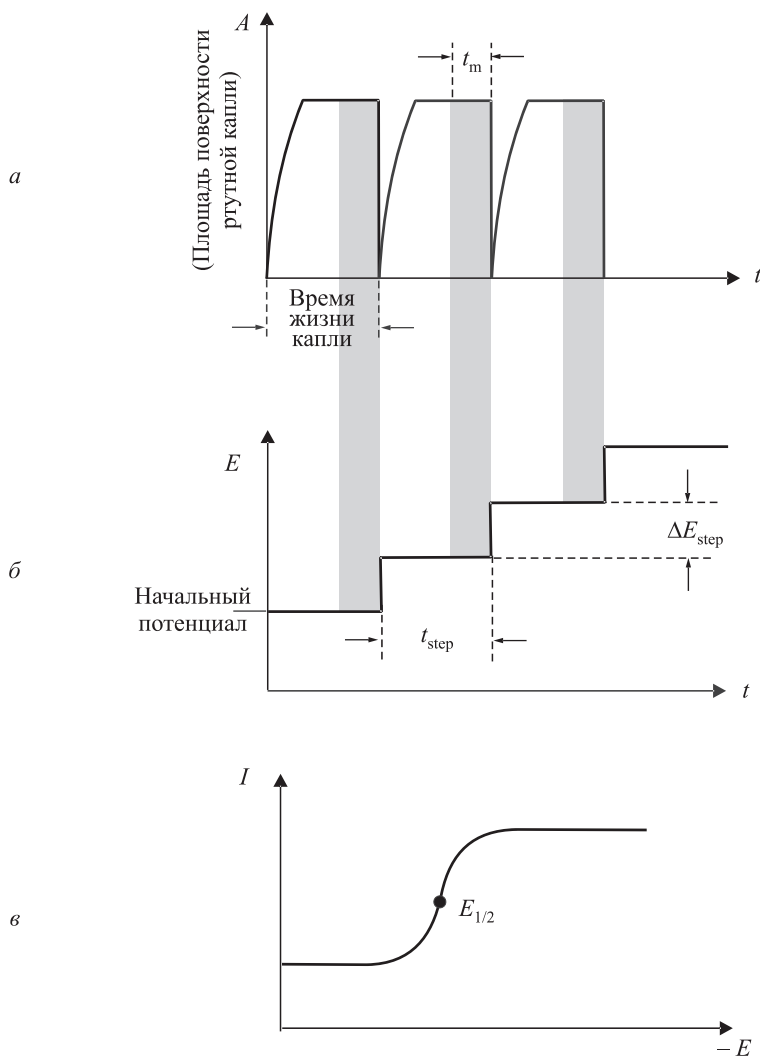


Рис. 2.11. Способ измерений в постоянноточковой таст-полярографии. *a* — рост поверхности капли (для статического ртутного капельного электрода); *б* — схема ступенчатой развертки потенциала; *в* — полярограмма. t_{step} — продолжительность одной «ступеньки» потенциала, t_m — время измерения, ΔE_{step} — приращение потенциала

В обоих методах вольт-амперограммы состоят из отдельных пиков, характеризующих процессы окисления или восстановления. В случае циклической вольтамперометрии образующийся продукт восстановления (или окисления) при обратной развертке окисляется (соответственно восстанавливается) (рис. 2.12, *б*). Поэтому в отличие от прямой вольтамперометрии здесь наблюдаются два пика.

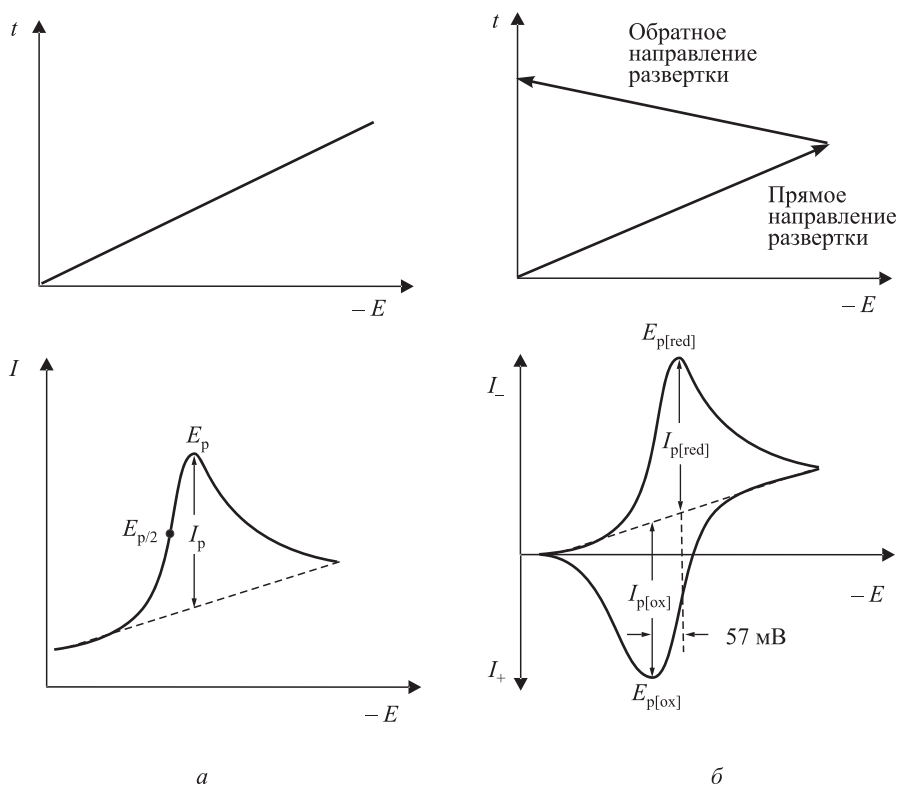


Рис. 2.12. Особенности прямой (а) и циклической (б) вольтамперометрии (способ развертки потенциала и примерный вид вольт-амперограмм для обратимого процесса)

Для обратимой электродной реакции ток в пике I_p определяется уравнением Рендлса–Шевчика

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_a \cdot v^{1/2} \quad (34)$$

т. е. пропорционален корню квадратному из скорости развертки потенциала $v = dE/dt$ и при увеличении скорости развертки потенциала I_p возрастает.

Величины потенциалов пиков E_p в прямой вольтамперометрии и $E_{p[\text{red}]}$ и $E_{p[\text{ox}]}$ в циклической вольтамперометрии характеризуют природу электроактивного вещества подобно потенциалу полуволны в классической полярографии. Для обратимых электродных процессов эти величины не зависят от скорости развертки, разность $(E_{p[\text{red}]} - E_{p[\text{ox}]})$ — постоянная величина, равная

$$E_{p[\text{red}]} - E_{p[\text{ox}]} = -0,057/n \text{ [В]} \quad (35)$$

Потенциалы пиков отличаются от потенциала полуволны на величину $E_p - E_{1/2} = \pm 28,5/n \text{ мВ}$ (здесь также речь идет об обратимых процессах; знак минус соответствует катодному пику, плюс — анодному; все величины приведены для 25°C).

Если за обратимым электродным процессом следует химическая реакция, продукт которой — еще одно электроактивное вещество, то циклическая вольт-амперограмма имеет вид, изображенный на рис. 2.13. В ходе первого цикла развертки наблюдаются пики при потенциалах $E_{p[\text{red}]}^1$ и $E_{p[\text{ox}]}^1$, которые соответствуют окислительно-восстановительным реакциям с участием исходного электроактивного вещества. Отчетливо видно, что в отличие от простого обратимого процесса в этом случае пики имеют разную высоту: пик $I_{p[\text{ox}]}^1$ ниже, чем пик $I_{p[\text{red}]}^1$. Это связано с тем, что часть окисленной формы вещества вступила в химическую реакцию и, таким образом, ее концентрация уменьшилась. Продукт химической реакции в данном случае также электроактивен (способен к окислению). Поэтому на вольт-амперограмме наблюдается еще один пик при потенциале $E_{p[\text{ox}]}^2$. В ходе второго цикла развертки появляется еще один пик при потенциале $E_{p[\text{red}]}^2$, соответствующий восстановлению предварительно (в ходе первого цикла развертки) окисленного продукта химической реакции. Таким образом, анализ циклических вольт-амперограмм позволяет обнаруживать реакционноспособные промежуточные и конечные продукты химических превращений.

Для необратимых процессов разность $E_{p[\text{red}]} - E_{p[\text{ox}]}$ больше, чем для обратимых (для которых она равна $0,057/n$ [В]). Кроме того, она зависит от скорости развертки. Если с заметной скоростью протекает только катодный процесс, то анодный пик может вообще отсутствовать (аналогично при малой скорости катодного процесса отсутствует катодный пик). На рис. 2.14 изображены типичные циклические вольт-амперограммы для обратимых, квазиобратимых и необратимых электродных процессов.

Циклические вольт-амперограммы с единственным катодным пиком можно наблюдать и тогда, когда за электрохимическим восстановлением следует быстрая химическая реакция с образованием продукта, не способного к окислению.

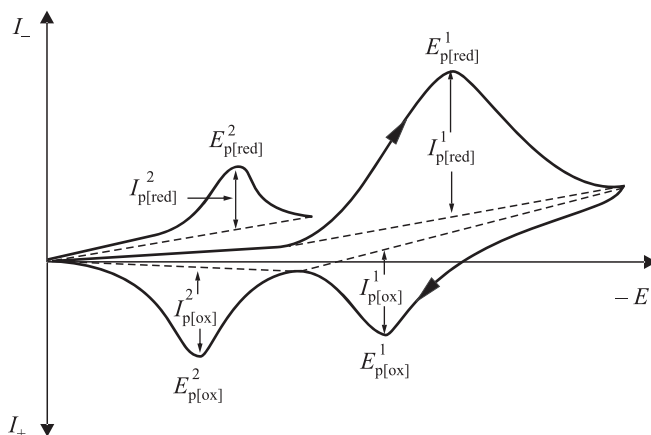


Рис. 2.13. Циклическая вольт-амперограмма для обратимого электродного процесса, сопровождающегося последующей химической реакцией

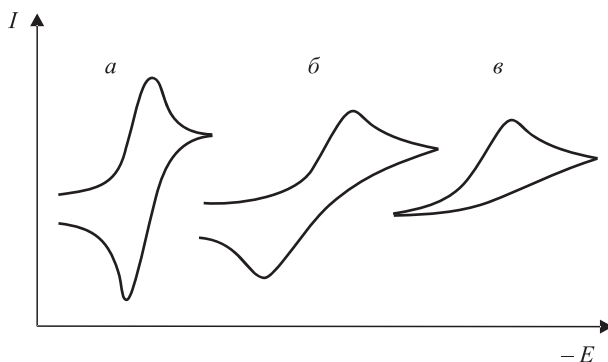


Рис. 2.14. Циклические вольтамперограммы для обратимого (а), квазиобратимого (б) и необратимого (в) электродного процесса

Кинетические явления влияют на величину не только потенциала, но и тока пика вольтамперограммы. Для необратимых процессов переноса электронов уравнение Рендлса–Шевчика необходимо модифицировать, включив туда коэффициент переноса α (см. разд. 1.4):

$$I_p = k' \cdot n \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_a \cdot v^{1/2} \cdot (\alpha \cdot n_a)^{1/2} \quad (36)$$

Здесь n_a — число электронов, участвующих в скоростьопределяющей стадии процесса (оно может быть меньше общего числа электронов, $n_a \leq n$). Относительно потенциала полуволны потенциал пика смещен на $\pm 0,057/\alpha \cdot n$ [В].

Циклическая вольтамперометрия — удобный, простой и быстрый метод при исследовании сложных механизмов реакций и кинетики окислительно-восстановительных процессов. Часто этим методом удается идентифицировать промежуточные продукты реакций. Циклическая вольтамперометрия позволяет также изучать процессы, протекающие на границе раздела фаз и зависящие от потенциала, например адсорбционные. В силу сказанного, циклическая вольтамперометрия не столько прикладной метод анализа, сколько метод исследования, полезный при теоретических дискуссиях, а также при решении синтетических задач.

Химик-аналитик при помощи циклической вольтамперометрии может быстро получить информацию об окислительно-восстановительных свойствах исследуемого вещества, а также о свойствах рабочего электрода. При использовании традиционных рабочих электродов получаются циклические вольтамперограммы, подобные описанным выше, а при использовании микро- и ультрамикроэлектродов — вольтамперограммы, характерные для стационарных (англ. «steady-state») процессов (см. разд. 3.5, рис. 3.17).

Рассмотрение способа измерений и анализ хода кривых для прямой и циклической вольтамперометрии облегчают понимание принципов инверсионной вольтамперометрии (гл. 5). Во всех этих методах сигнал имеет форму пика, крутизна которого зависит от числа обмениваемых электронов n и степени обратимости электродной реакции. Из рис. 2.15 видно, что пики при

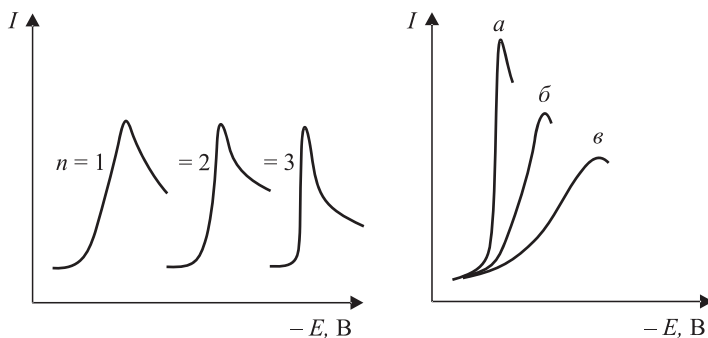


Рис. 2.15. Влияние числа обмениваемых электронов n и степени обратимости электродной реакции на форму вольтамперометрического пика. Справа — обратимость реакций, соответствующих кривым a – $в$, понижается от a к $в$

$n=3$ самые узкие, и по мере увеличения степени необратимости процесса становятся все более низкими и пологими.

2.3. Амперометрия

Амперометрия возникла из постоянноточковой полярографии и в процессе своего развития превратилась в метод анализа, способный решать разнообразные задачи. Способ измерений в амперометрии достаточно прост; в основе — классическая двухэлектродная схема. Измеряемым сигналом является диффузионный ток, протекающий через ячейку при постоянном потенциале стационарного рабочего электрода. Для обеспечения максимальной чувствительности измерения проводят в области предельного тока. Согласно уравнению (21), величина предельного тока пропорциональна концентрации электроактивного вещества. Амперометрию называют также вольтамперометрией при постоянном потенциале.

Для аналитической химии особый интерес представляют *амперометрическое титрование* и «*проточная*» амперометрия (амперометрия в потоке).

Амперометрическое титрование выполняется при непрерывной регистрации предельного диффузионного тока с целью определения конечной точки титрования (*амперометрическая индикация*). В «проточной» амперометрии проводят непрерывные измерения тока в движущейся жидкой среде, например, для детектирования отдельных компонентов после их разделения на хроматографической колонке (*амперометрическое детектирование*) или непрерывного определения газов либо биологически активных веществ (*амперометрические сенсоры*).

Для обеспечения *амперометрической индикации в титровании* необходимо, чтобы хотя бы один из участников реакции был электроактивен — титруемое вещество (Td), титрант (Tr) или продукт реакции (R). Измерительное устройство (рис. 2.16) включает в себя рабочий электрод и электрод сравнения,

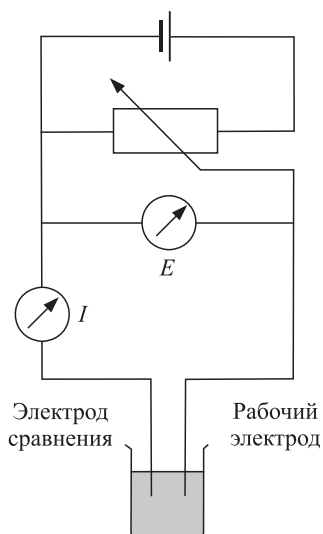


Рис. 2.16. Схема устройства для амперометрической индикации в титровании

на которые подается напряжение от источника постоянного напряжения. Рабочим электродом может быть твердый электрод (вращающийся или неподвижный), например платиновый или графитовый, либо ртутный капающий электрод. Потенциал рабочего электрода выбирают в области предельного тока электроактивного вещества — одного из участников реакции. В ходе титрования непрерывно регистрируют силу тока и представляют ее в виде зависимости от степени оттитрованности t или объема стандартного раствора титранта. Полученная кривая титрования всегда состоит из двух линейных участков, точка пересечения которых соответствует конечной точке титрования. Наклон линейных участков кривой может быть различным и определяется природой электрохимического превращения (катодное или анодное) электроактивного вещества, которое подвергается титрованию. Титриметрическая реакция $Td + Tr \rightarrow R$ может быть реакцией окисления–восстановления, комплексообразования или осаждения.

Электрохимическое поведение участников титриметрической реакции может быть различным. Некоторые случаи представлены на рис. 2.17, а. Соответствующие кривые титрования приведены на рис. 2.17, б.

На рис. 2.17 кривые титрования изображены в идеализированном виде. В реальных условиях вблизи точки эквивалентности зависимости обычно искривляются вследствие или обратимости титриметрической реакции, или частичной растворимости осадка, образующегося в процессе реакции, и положение конечной точки находят путем графической экстраполяции линейных участков.

Вариант амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами называется сокращенно (не совсем удачно) *биамперометрическим*

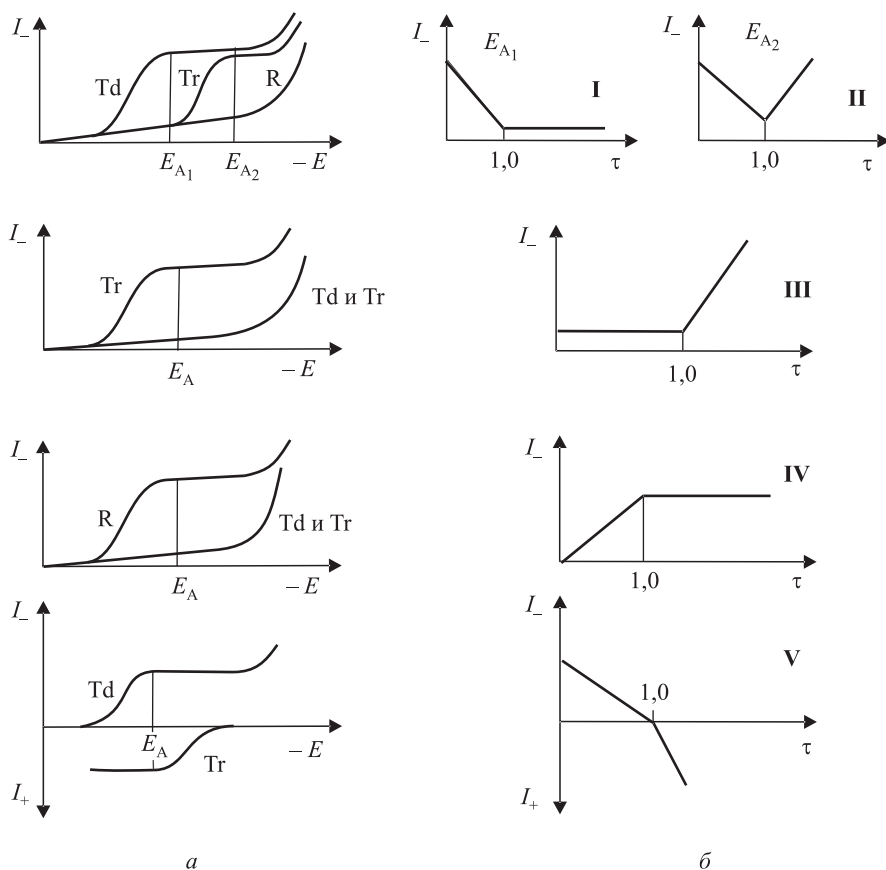


Рис. 2.17. Связь между полярографическим поведением (а) и формой кривых амперометрического титрования (б) для некоторых химических систем. Тд — титруемое вещество, Тг — титрант, R — продукт реакции, τ — степень оттитрованности. I — при рабочем потенциале (E_{A1}) электроактивно только определяемое вещество (Тд), но не титрант (Тг); II — к восстановлению способен и титрант (при потенциале E_{A2}); III — восстанавливается только титрант; IV — восстанавливается только продукт реакции. Кривая V — при рабочем потенциале E_A восстанавливается титруемое вещество Тд (катодная ветвь) и окисляется титрант Тг (анодная ветвь)

титрованием, или «титрованием до мертвой точки» (англ. «dead-stop titration»). Биамперометрическое титрование может быть выполнено на установке, изображенной на рис. 2.16. Единственное отличие состоит в том, что вместо поляризуемого электрода и электрода сравнения здесь используется пара одинаковых поляризуемых электродов, например в виде платиновой проволоки или тонкой платиновой фольги с площадью поверхности 10–50 мм². Кроме того, биамперометрическое титрование проводят при значительно меньшем напряжении (обычно при 10–100 мВ), чем амперометрическое.

Измеряемым сигналом, как и в амперометрическом титровании, служит ток, протекающий через ячейку и обусловленный процессами окисления или вос-

Историческая справка

Метод амперометрического титрования разработал Гейровский в 1929 г. (он назвал его «поляриметрическим титрованием») [20]. Индикацию с двумя поляризованными электродами в титровании начали применять существенно раньше. Еще в 1897 г. Саломон использовал ее для титриметрического определения хлорид-ионов при помощи Ag^+ [21]. Он измерял ток, протекающий через ячейку с двумя одинаковыми серебряными электродами, к которым было приложено напряжение $\sim 0,1$ В. В конечной точке титрования ток достигал наименьшего значения. В течение долгого времени метод биамперометрического титрования находился в забвении, пока Фоулк и Боуден [22] не применили его вновь для определения конечной точки титрования иода тиосульфатом. Титрование проводили с двумя платиновыми электродами при напряжении 10–15 мВ. Поскольку в конечной точке титрования ток достигал минимального значения, авторы называли метод «титрованием до мертвой точки» («dead-stop endpoint»). В зарубежной литературе этот термин используют до сих пор.

становления — в данном случае на обоих электродах. Получаемые зависимости тока от степени оттитрованности или объема титранта напоминают кривые амперометрического титрования, однако в конечной точке ток всегда минимален.

Биамперометрическое титрование можно использовать при определении, например, малых содержаний воды (в органических растворителях) по *Карлу Фишеру* [23]. Титрование проводят в безводном метаноле раствором, содержащим иод, диоксид серы и органическое основание ($\text{R}'\text{N}$). Уравнение реакции имеет следующий вид:



Таким образом, на 1 моль воды расходуется 1 моль иода. Все участники реакции, кроме иода, электрохимически неактивны. Поэтому по достижении точки эквивалентности наблюдается резкое возрастание тока, обусловленное появлением в растворе свободного иода из титранта.

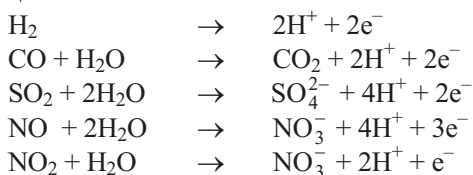
Особое значение имеет амперометрия для определения газов в водных растворах. Для этого используют *газовые сенсоры* (датчики) на основе двух- или трехэлектродной ячейки, соединенной с источником напряжения и потенциостатом. Прилагаемое напряжение выбирается таким, чтобы оно соответствовало предельному току восстановления или окисления определяемого газа. В ходе анализа оно поддерживается постоянным. Измеряемой величиной служит предельный ток, который должен быть прямо пропорционален объемной доле газа в растворе в рабочем диапазоне концентраций ($\sim 10^{-4}$ – $10^{-7}\%$). Для обеспечения чувствительности и воспроизводимости результатов решающее значение имеет стадия переноса определяемого газа к поверхности рабочего электрода (обычно из благородных металлов или графита) и скорость химических превращений. Поэтому необходимо либо поддерживать конвекцию жидкости к электроду на постоянном уровне, либо

использовать газопроницаемые мембраны (из тефлона, полиэтилена, поливинилхлорида, целлофана и других материалов) с постоянным сопротивлением диффузии.

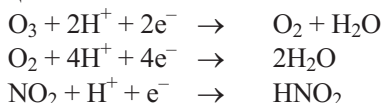
Важной эксплуатационной характеристикой газовых сенсоров является время отклика — параметр, показывающий, за какое время при изменении концентрации определяемого вещества происходит соответствующее изменение сигнала на 90%. Время отклика зависит от характеристик процесса диффузии газа и толщины мембраны; для мембран толщиной ~25 мкм время отклика обычно составляет ~25 с.

Для амперометрического определения газов используют следующие окислительно-восстановительные реакции.

1. Реакции окисления.



2. Реакции восстановления



Устройство и рабочие характеристики газовых сенсоров могут значительно различаться (получить более подробную информацию можно по обзорам [24, 25], где приведены ссылки на оригинальные литературные источники). Газовые сенсоры используются для определения кислорода в воде и других жидкостях [26]. Для этих целей был разработан сенсор, называемый *ячейкой Кларка* (рис. 2.18) [27, 28].

В ячейке Кларка имеется два электрода, изготовленных из благородных металлов; электроды находятся в растворе электролита. На электроды подается постоянное напряжение 0,6–0,9 В. Кислород диффундирует из анализируемого раствора в раствор электролита через газопроницаемую мембрану и восстанавливается там на платиновом катоде. В качестве электролита можно использовать KCl. В этом случае анод изготавливают из серебряной проволоки. В ходе работы он покрывается слоем AgCl. Для поддержания постоянного градиента концентрации кислорода необходимо перемешивать анализируемый раствор или проводить измерения в потоке жидкости, движущейся с постоянной скоростью.

Датчики на основе ячейки Кларка можно использовать, в частности, для определения парциального давления кислорода в артериальной крови и определения кислорода в других биологических жидкостях [29]. Такие миниатюрные датчики имеют специальную конструкцию.

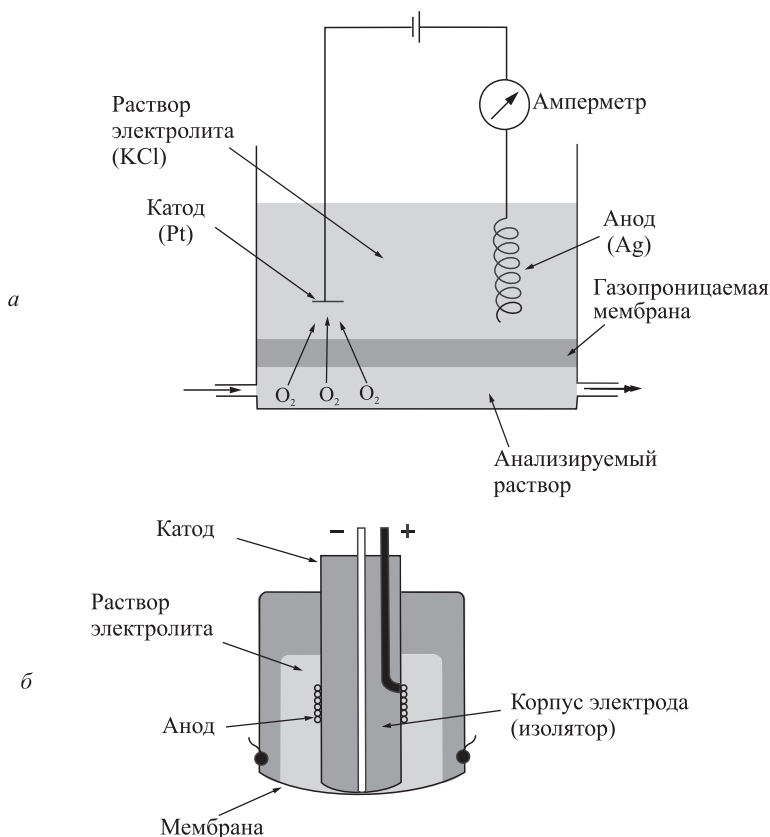


Рис. 2.18. Принцип действия (а) и схема ячейки Кларка (б). Процессы, происходящие на электродах:
 на аноде $4 \text{ Ag} + 4 \text{ Cl}^- \rightarrow 4 \text{ AgCl} + 4 \text{ e}^-$,
 на катоде $\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-$

Аналогично ячейке Кларка устроены амперометрические микросенсоры для определения кислорода [30] и сероводорода [31] в водных объектах окружающей среды.

В основе определения сероводорода лежит процесс его окисления. Корпус сенсора представляет собой стеклянную трубку, в которую помещены три платиновых электрода. С торца трубка закрыта мембраной, проницаемой для сероводорода. Устройство сенсора изображено на рис. 2.19.

Внутри корпуса сенсора находится раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. При попадании сероводорода во внутренний раствор он окисляется под действием $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, при этом образуется $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Последний электрохимически окисляется обратно до $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на платиновом аноде при потенциале $+85 - +150 \text{ мВ}$, в результате чего возникает анодный ток. Процессы, происходящие в сероводородном сенсоре, приведены на рис. 2.20.

Амперометрические сенсоры с мембранами, содержащими ферменты, относятся к *биосенсорам* [32–34]. Например, сенсор на глюкозу используется при

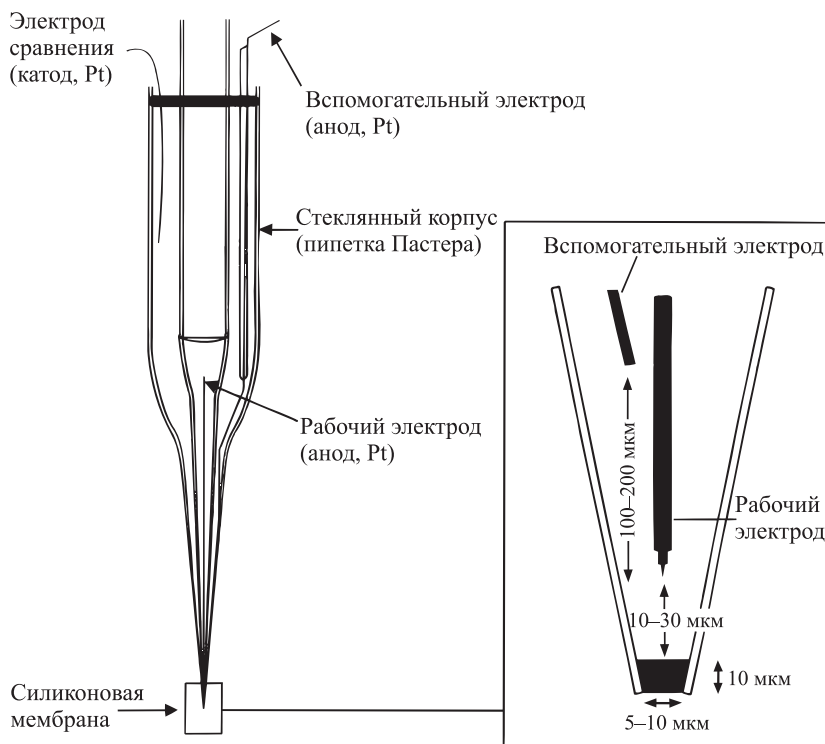


Рис. 2.19. Схема амперометрического микросенсора для определения сероводорода [31]

клинических исследованиях. По своему устройству он очень похож на кислородный датчик (см. рис. 2.18), только его мембрана состоит из нескольких слоев. Внешний слой изготовлен из полимерного материала, проницаемого для молекул глюкозы, но не белков и других компонентов крови. Средний слой содержит иммобилизованный фермент, в данном случае глюкозооксидазу. Внутренний слой представляет собой мембрану, проницаемую лишь для таких малых молекул, как H_2O_2 . При погружении сенсора в раствор, содержащий

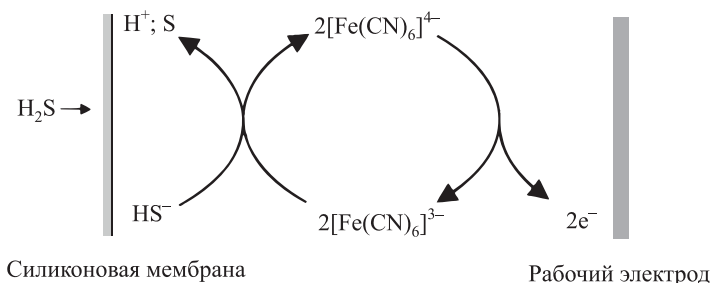
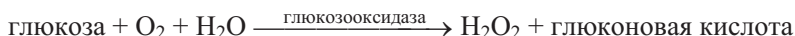
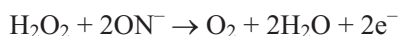


Рис. 2.20. Процессы, происходящие в сероводородном сенсоре

глюкозу, ее молекулы диффундируют через внешний слой мембраны к ферменту, вызывающему каталитическую реакцию:



Образующийся пероксид водорода затем диффундирует через внутреннюю мембрану к поверхности рабочего электрода, где окисляется при потенциале +0,7 В (отн. нас. к. э.):



Возникающий при этом ток прямо пропорционален концентрации глюкозы.

Еще одна возможность определения глюкозы при помощи селективного ферментативного окисления основана на измерении расхода кислорода (по уменьшению скорости его диффузии), необходимого для превращения глюкозы в глюконовую кислоту (см. уравнение реакции выше). В этом случае глюкозооксидазу иммобилизуют в мембране, проницаемой для кислорода, а кислород определяют амперометрически по величине тока его восстановления при –0,65 В (отн. нас. к. э.). Эти два типа ферментных электродов для определения глюкозы отличаются друг от друга лишь по величине потенциала рабочего электрода, а также по устройству мембраны.

В табл. 2.1 приведены примеры амперометрических биосенсоров для определения различных веществ, имеющих важное медицинское значение.

Таблица 2.1. Примеры амперометрических биосенсоров [34]

Субстрат	Фермент	Детекти- руемое вещество	Диапазон определяемых концентраций
Этанол, малеат, формиат	Дегидрогеназы	NADH	10–150 ммоль/л $5 \cdot 10^{-6}$ – $100 \cdot 10^{-6}$ моль/л
Холин	Холинооксидаза	H ₂ O ₂	500 ммоль/л
Этанол	Алкогольоксидаза	H ₂ O ₂	10 мг/л
Формальдегид	Формальдегиддегидрогеназа	NADH	10^{-6} моль/л
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H ₂ O ₂	0–7 г/л
Глутамин	Глутаминаза, глутаматоксидаза	H ₂ O ₂	0–25 ммоль/л
Лактат	Лактатоксидаза	H ₂ O ₂	1–40 ммоль/л
Олигосахариды	Глюкоаминаза, глюкозооксидаза	H ₂ O ₂	0,1–2,5 ммоль/л
Гипоксантин	Ксантинооксидаза	H ₂ O ₂	$4 \cdot 10^{-6}$ – $180 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Существуют также амперометрические биосенсоры, основанные на детектировании коферментов, например NADH или NAD^+ (восстановленная и окисленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида, выступающего в качестве переносчика водорода во многих окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых ферментами; табл. 2.1).

Принцип действия и устройство амперометрических детекторов для определения окисленных либо восстановленных форм элементов и соединений в потоке (*амперометрия в потоке*) описаны в гл. 6.

2.4. Хронопотенциометрия

Метод *хронопотенциометрии*, называемый также «*гальваностатической вольтамперометрией*» или вольтамперометрией при постоянной силе тока, представляет собой вариант вольтамперометрии с достаточно простым способом измерения. В отличие от обычной вольтамперометрии здесь вместо развертки потенциала во времени поддерживают постоянной плотность тока j (А/см^2), протекающего через стационарный рабочий электрод. Поэтому измеряется не сила тока, а разность потенциалов между электродами, которая контролируется процессом диффузии и изменяется во времени [35–38].

Типичная хронопотенциометрическая зависимость приведена на рис. 2.21. Поясним ход этой зависимости.

При протекании тока через ячейку происходит процесс электролиза, и концентрация электроактивного вещества Me^{n+} вблизи электрода с течением времени уменьшается. При этом образуется восстановленная форма Me^0 . Изменение соотношения концентраций $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$ (см. уравнение Нернста) приводит к изменению потенциала электрода. Конкретный вид зависимости потенциала от времени (хронопотенциограмма) определяется характеристиками процесса диффузии и концентрацией электроактивного вещества.

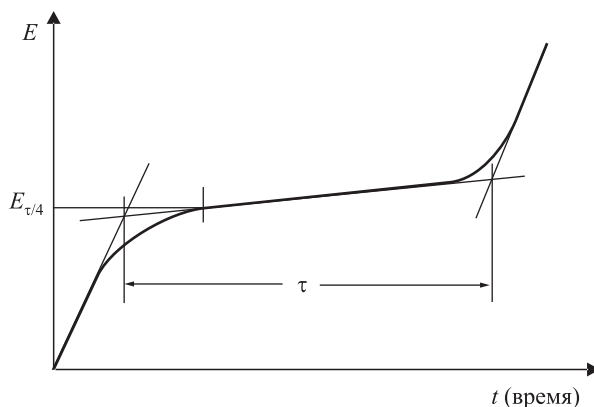


Рис. 2.21. Хронопотенциометрическая кривая. τ — переходное время

Отличительной особенностью зависимостей потенциала от времени в хронопотенциометрии является наличие двух участков достаточно быстрого возрастания потенциала (рис. 2.21). В аналитической химии важное значение имеет интервал времени между ними, который называется *переходным временем* τ , поскольку корень квадратный из этой величины прямо пропорционален концентрации электроактивного вещества.

$$\tau^{1/2} = c_a \cdot \frac{n \cdot F \cdot A \cdot (\pi \cdot D)^{1/2}}{2I} \quad (\text{Санд, 1901}) \quad (37)$$

Это уравнение справедливо при условии, что сила тока $I = j \cdot A$ постоянна, электродная реакция обратима, а скорость ее контролируется диффузией.

В хронопотенциометрии величина $\tau^{1/2}$ имеет такое же значение, как величина предельного диффузионного тока в постоянноточковой полярографии. Аналогом же полярографического потенциала полуволны служит $E_{\tau/4}$ — потенциал в момент времени $t = \tau/4$ (рис. 2.21). Как и потенциал полуволны, $E_{\tau/4}$ характеризует природу электроактивного вещества.

Общий ход зависимости потенциала от времени t описывает уравнение

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (38)$$

Установка для хронопотенциометрического анализа достаточно проста. Она включает в себя источник постоянного напряжения, электрохимическую ячейку с тремя электродами и регистрирующее устройство (рис. 2.22).

Эта аппаратура позволяет измерять переходное время в пределах 10^{-3} – 10^2 с и определять одно или несколько электроактивных веществ в смеси. Если плотность тока изменяется во времени, то наблюдаются отклонения от зависимости, выраженной уравнением (37). В случае изменения плотности тока по степенному закону $j = \beta \cdot t^\gamma$ (β — коэффициент, определяемый плотностью тока j) переходное время и концентрации связаны соотношением

$$\tau^{(\gamma + 1/2)} = k \cdot c \quad (39)$$

где k — константа, зависящая от γ .

При $\gamma = 1/2$ переходное время τ прямо пропорционально концентрации как в случае определения индивидуальных веществ, так и при анализе смесей. Описаны электронные устройства, позволяющие поддерживать такую зависимость плотности тока от времени [39].

В настоящее время хронопотенциометрия как метод анализа применяется редко. Пределы обнаружения составляют 10^{-5} – 10^{-4} М. Переходные времена определяют графически из хронопотенциометрических зависимостей (рис. 2.21) или автоматически при помощи соответствующей аппаратуры. В любом случае измеренные значения в той или иной степени отличаются от теоретических расчетных. Эти отличия обусловлены главным образом зарядением двойного электрического слоя — процессом, который сильно затрудняет определение малых содержаний веществ.

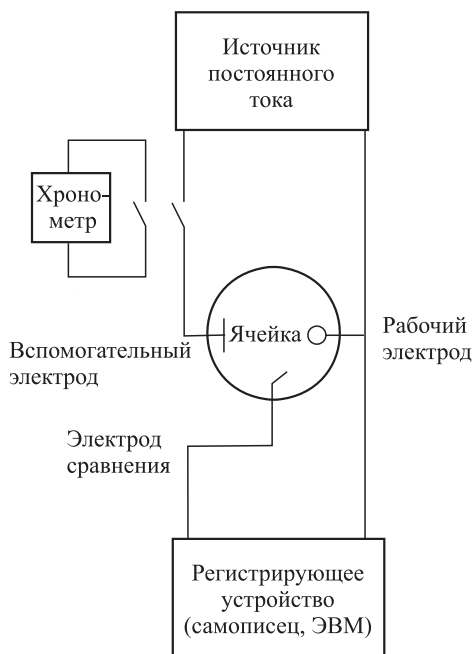


Рис. 2.22. Схема установки для хронопотенциометрического анализа

Обработка хронопотенциометрических кривых упрощается при использовании так называемой *производной хронопотенциометрии*, в которой вместо E регистрируют первую dE/dt или вторую d^2E/dt^2 производную потенциала в зависимости от времени. При таком способе регистрации возрастает и чувствительность определения.

Для автоматической регистрации производных потенциала до второго порядка включительно разработана специальная аппаратура [40], позволяющая измерять переходные времена в секундном или миллисекундном диапазоне. Такие устройства используют для определения следовых содержаний отдельных элементов и анализа их смесей. Для раздельного определения нескольких микрокомпонентов применяют способ измерений с выбором момента подачи импульса. Переходные времена измеряют с учетом положения точек, при которых вторая производная потенциала по времени обращается в нуль. В качестве примера на рис. 2.23 приведены обычная и производная хронопотенциограммы смеси Cu(II) , Cd(II) и Zn(II) .

В производной хронопотенциометрии пределы обнаружения составляют 10^{-7} – 10^{-6} М. Использование предварительного электролитического концентрирования позволяет дополнительно увеличить чувствительность определения. Эта идея лежит в основе методов анализа, называемых инверсионной хронопотенциометрией и инверсионным потенциометрическим анализом (разд. 5.4). При помощи этих методов достигаются пределы обнаружения, лежащие в диапазоне нескольких нг/л.

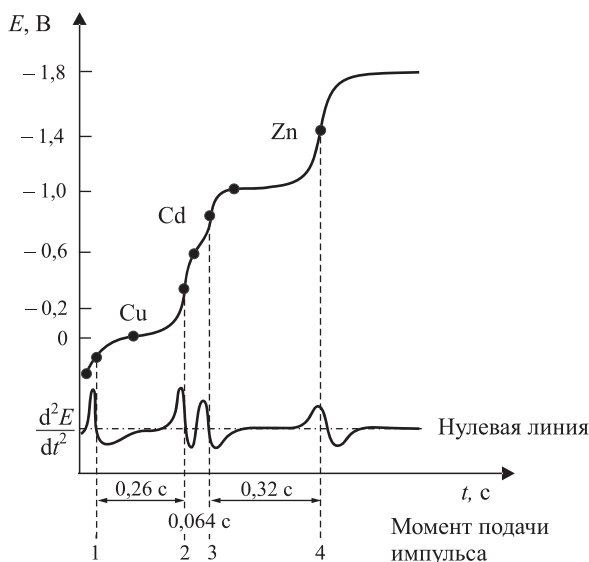


Рис. 2.23. Обычная и производная хронопотенциограммы смеси $1 \cdot 10^{-3}$ М Cu(II), $1 \cdot 10^{-4}$ М Cd(II) и $5 \cdot 10^{-4}$ М Zn(II) в 0,5 М KNO₃. Рабочий электрод — висящая ртутная капля, электрод сравнения — Ag/AgCl, 3 М KCl. Плотность тока $j = 0,858$ мА/см²

2.5. Импульсные методы

К импульсным методам полярографии относятся *квадратно-волновая полярография*, *нормальная импульсная* и *дифференциальная импульсная полярография*. Импульсные методы объединяет то, что электрохимический процесс осуществляется под действием модулированного постоянного напряжения. Этот прием впервые применил Баркер, подавая напряжение отдельными импульсами прямоугольной формы. При этом он наблюдал различную скорость уменьшения во времени фарадеевского и емкостного токов и, как следствие, увеличение отношения I_F/I_C и повышение чувствительности полярографических определений [14–16].

В начале импульса происходит резкое возрастание потенциала, вызывающее увеличение как фарадеевского, так и емкостного токов. Затем в течение периода времени, пока длится импульс, оба тока уменьшаются, причем по разным математическим законам. Фарадеевский ток уменьшается пропорционально $t^{1/2}$ (см. уравнение (11)), а емкостный — в соответствии с формулой*:

$$I_c = \frac{\Delta E_A}{R} \cdot e^{-t/RC_D} \quad (40)$$

* Формула (40) дает временную зависимость тока заряжения конденсатора применительно к двойному электрическому слою рабочего электрода. C_D — емкость двойного слоя, R — его сопротивление.

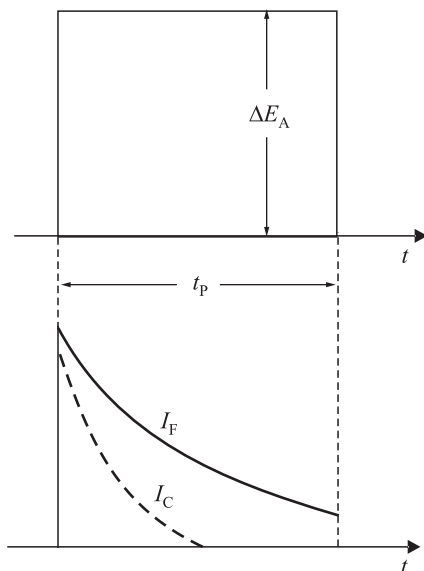


Рис. 2.24. Иллюстрация принципа импульсных методов полярографии (согласно Баркеру)

Емкостный ток уменьшается тем с большей скоростью, чем меньше постоянная времени заряжения двойного слоя, определяемая произведением $R \cdot C_D$. По порядку величины это произведение равно радиусу электрода r_0 . Для микроэлектродов постоянная времени очень мала, емкостный ток спадает быстро, и измерения возможно производить в очень малом диапазоне времени (разд. 3.5).

На рис. 2.24 приведена зависимость токов I_F и I_C от времени при наложении прямоугольного импульса напряжения с амплитудой ΔE_A и длительностью t_p . Если производить измерения перед самым концом импульса, то к этому моменту емкостный ток почти отсутствует и измеренное значение представляет собой практически величину фарадеевского тока.

Отдельные вольтамперометрические методы, основанные на подаче напряжения прямоугольными импульсами, различаются между собой по частоте и амплитуде (высоте) импульсов, а также по способу измерения тока. Все эти методы можно реализовать как в полярографии, используя ртутный капающий электрод, так и в вольтамперометрии на стационарных ртутных или твердых электродах.

Метод *квадратно-волновой полярографии* (англ. *square-wave polarography*, *SWP*) был разработан Баркером и Дженкинсом. Этот метод часто относят к переменноточковым; используют линейно возрастающее постоянное напряжение, на которое накладывают переменное напряжение, состоящее из последовательности импульсов прямоугольной формы и равной амплитуды. Амплитуда импульса ΔE_A достигает 50 мВ, частота обычно составляет 125 Гц [14].

С развитием электронной измерительной техники и внедрением компьютеров в аналитическое приборостроение квадратно-волновая полярография по сравнению с другими полярографическими и вольтамперометрическими методами приобретает все большее значение для определения следовых содержаний элементов и органических веществ [41–48].

Первоначально метод квадратно-волновой полярографии применяли для ртутного капающего электрода. В этом случае использовали импульсы напряжения не строго прямоугольной, а несколько скошенной формы — величина напряжения немного уменьшалась в течение длительности импульса. Это делалось для того, чтобы скомпенсировать увеличение емкостного тока, обусловленное ростом ртутной капли. Форма таких скошенных импульсов и используемый в сочетании с ними способ измерений показаны на рис. 2.25. Измерения выполняют в конце каждого полупериода в течение времени t_m , когда емкостный ток достигает наименьшего значения. Измеренный ток выпрямляют, усиливают и представляют в виде зависимости от постоянной (линейно возрастающей) составляющей приложенного напряжения.

С течением времени вместо ртутных капающих электродов стали все чаще применять статические ртутные капельные электроды. Применение таких электродов, а также современной цифровой измерительной техники сделали излишней необходимость использования импульсов скошенной формы. В этом случае возможно проводить измерения при постоянной величине напряжения импульса в условиях, когда площадь поверхности электрода также постоянна.

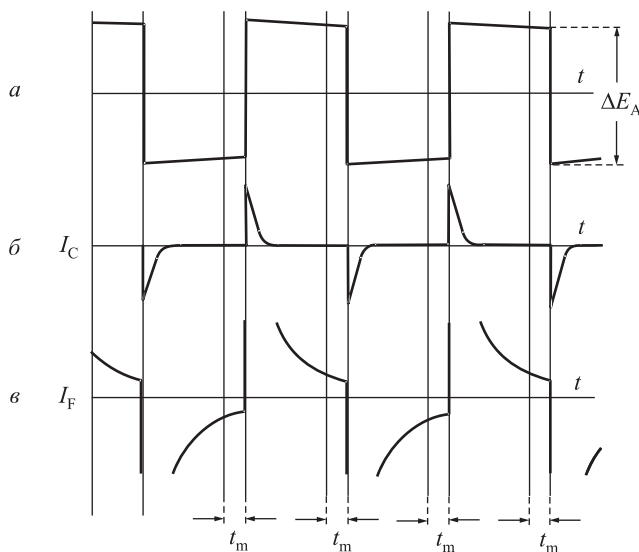


Рис. 2.25. Изменение напряжения и тока во времени в квадратно-волновой полярографии. *a* — последовательность импульсов напряжения скошенной формы; *б* — емкостный ток I_C ; *в* — фарадеевский ток I_F . t_m — время измерения

На рис. 2.26 показана схема измерений в квадратно-волновой полярографии с использованием статических электродов. Напряжение подается ступенями, а на каждой ступени дополнительно налагают множество (до 250) коротких импульсов прямоугольной формы постоянной амплитуды с частотой f .

В течение каждого периода колебания напряжения измерения тока проводят дважды — в конце положительного (I_+) и отрицательного (I_-) полупериода (моменты измерения 1 и 2, рис. 2.26). Полярограмму представляют в виде зависимости разности этих значений $I_+ - I_-$ от текущего значения потенциала рабочего

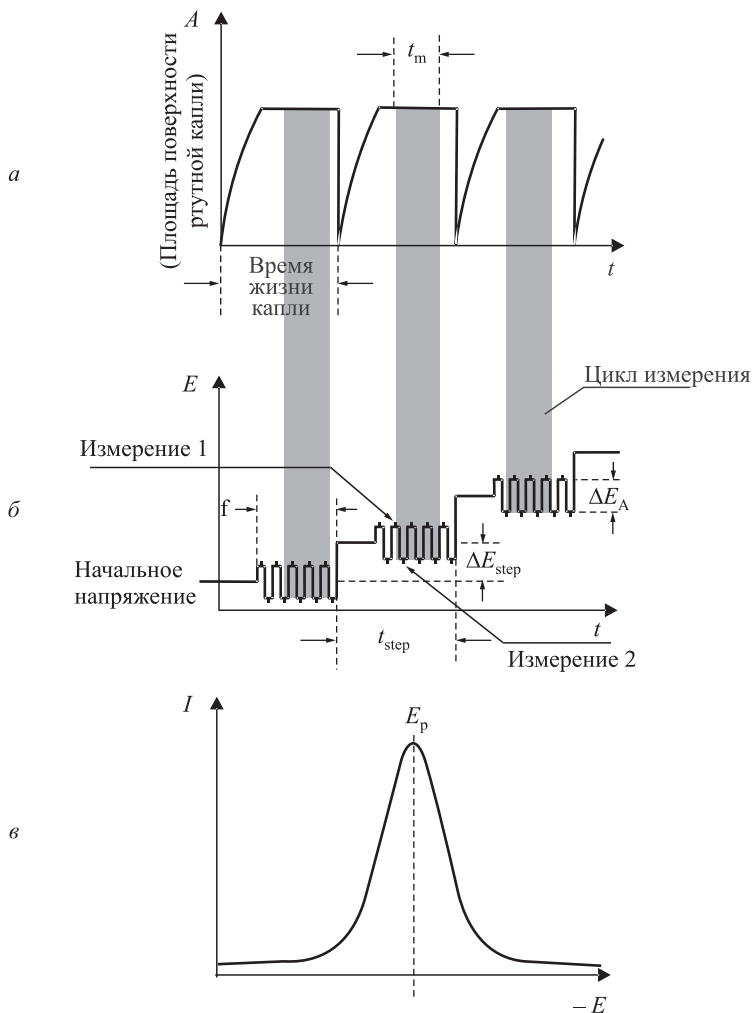


Рис. 2.26. Способ измерений в квадратно-волновой полярографии с использованием статического ртутного капельного электрода. *a* — рост поверхности капли; *б* — способ подачи напряжения; *в* — полярограмма. ΔE_{step} — высота ступеньки напряжения (обычно ~ 2 – 12 мВ), t_{step} — ее протяженность, ΔE_A — амплитуда прямоугольного импульса (1 – 50 мВ), t_m — время измерения, f — частота подачи импульсов (обычно 125 Гц, что соответствует продолжительности импульса 40 мс)

электрода. Такая полярограмма имеет форму кривой с максимумом, причем для обратимых электрохимических систем потенциал максимума (пика) E_p равен потенциалу полуволны в постоянноточковой полярографии $E_{1/2}$. Сила тока в максимуме определяется выражением

$$I_p = K \cdot n^2 \cdot D_{1/2} \cdot \Delta E_A \cdot c_a \quad (41)$$

Высота и полуширина полярографического пика (характеризуемая величиной $b_{1/2}$, измеренной при $I = I_p/2$) зависят от числа передаваемых электронов n и от амплитуды импульса напряжения ΔE_A . При малых ΔE_A $b_{1/2} = 90/n$ мВ. Влияние обоих факторов показано на рис. 2.27.

При постоянной величине импульса напряжения высота пика I_p растет пропорционально квадрату n . Кроме того, чем больше n , тем пики уже. Эти утверждения, строго говоря, справедливы только для обратимых процессов. Таким образом, чувствительность квадратно-волновой полярографии тем выше, чем выше скорость реакции переноса заряда, чем больше число передаваемых электронов n и чем выше амплитуда налагаемых импульсов напряжения. В наиболее благоприятном случае пределы обнаружения в этом методе составляют $\sim 10^{-8}$ М. Для необратимых процессов чувствительность, как минимум, на порядок ниже из-за высокой частоты импульсов напряжения (сходным образом дело обстоит в переменноточковой полярографии, разд. 2.6).

Квадратно-волновой вольтамперометрией (англ. *square-wave voltammetry, SWV*), предложенной Остерьянгом, называется разновидность метода, в которой весь измерительный цикл благодаря высокой скорости развертки потенциала осуществляется на одной-единственной ртутной капле [48, 49]. В этом случае продолжительности одной ступени развертки и цикла подачи импульсов совпадают и составляют 5–10 мс (рис. 2.28). Амплитуда импульсов ΔE_A достаточно велика и составляет 50 мВ.

В квадратно-волновой вольтамперометрии, как и в квадратно-волновой полярографии, измеряют разность токов в моменты времени, соответствующие окончанию полупериодов подачи импульсов (измерения 1 и 2, рис. 2.28),

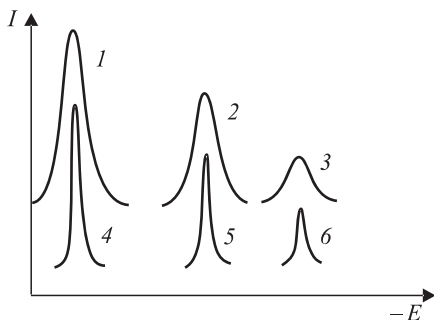


Рис. 2.27. Зависимость высоты пика в квадратно-волновой полярографии от амплитуды импульса ΔE_A и числа передаваемых электронов n . $\Delta E_A = 40$ мВ (1, 4), 20 мВ (2, 5), 10 мВ (3, 6). $n = 1$ (1–3, TI) и 3 (4–6, Bi)

и представляют ее в виде зависимости от потенциала развертки. Вольт-амперная кривая также имеет вид колоколообразной кривой.

Частота импульсов в этом методе достигает 250 Гц (продолжительность порядка миллисекунд). Это позволяет осуществлять развертку потенциала с достаточно высокой скоростью (до 1000 мВ/с), чтобы провести весь измерительный процесс на одной ртутной капле. В этих условиях подавляются помехи, обусловленные необратимыми процессами (например, восстановлением кислорода), и появляется возможность быстрой непрерывной регистрации сигнала в потоке (разд. 6.1).

В *нормальной импульсной полярографии* (англ. *normal pulse polarography, NPP*) развертка напряжения осуществляется путем подачи прямоугольных импульсов возрастающей амплитуды от некоторого постоянного начального потенциала (рис. 2.29). Подача импульсов синхронизирована с процессом роста капель таким образом, что на одну каплю приходится единственный импульс продолжительностью около 50 мс. Амплитуда импульсов возрастает от капли к капле. Ее максимальное значение (для последней капли) может составлять 1000 мВ.

Измерение тока снова производят в конце жизни капли в течение времени t_m за 10–15 мс до конца подачи импульса. Поскольку амплитуда импульсов очень велика, а их продолжительность мала, то возникает большой градиент концентрации электроактивного вещества и, соответственно, значительный фарадеевский ток. Емкостный ток, напротив, мал, так как измерения проводят в условиях постоянства площади поверхности капли. Измеренный сигнал, имеющий преимущественно фарадеевскую природу, регистрируют сразу или сохраняют до следующего измерения (до образования следующей капли). Полярограмму представляют в виде зависимости тока от амплитуды импульса напряжения. Такие зависимости имеют ступенчатую форму (рис. 2.29). Можно представлять полярограмму и иначе — в виде зависимости разности измеренного и предыдущего значений токов. В этом случае полярограмма имеет вид кривой с максимумами (пиками).

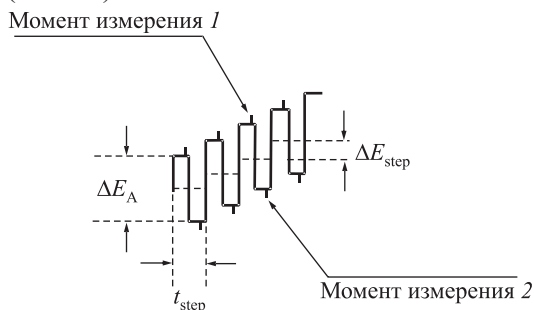


Рис. 2.28. Схема измерений в квадратно-волновой вольтамперометрии (согласно Остерьянгу). t_{step} — протяженность одной ступени развертки потенциала, равная продолжительности цикла подачи импульсов (5 мс), ΔE_A — амплитуда прямоугольных импульсов (50 мВ), ΔE_{step} — шаг развертки потенциала (10 мВ)

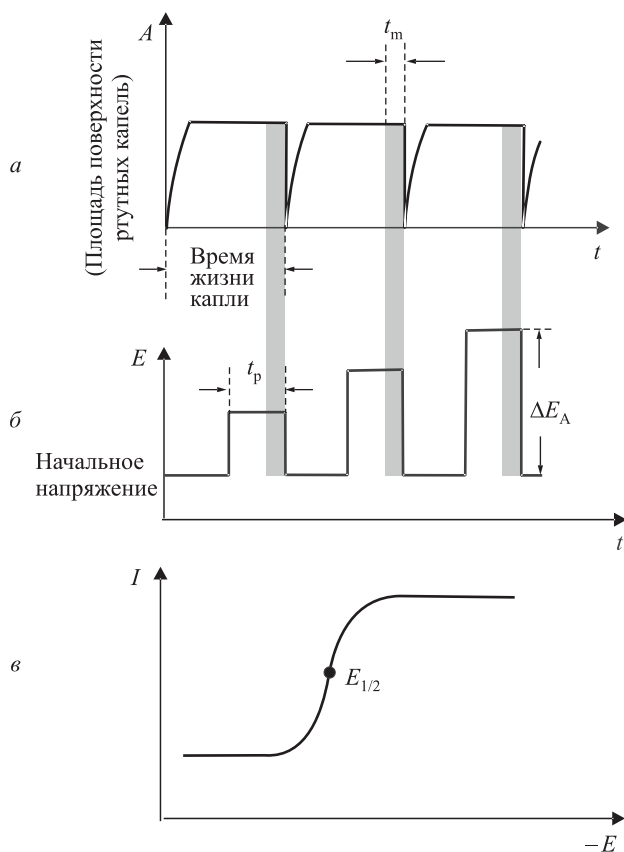


Рис. 2.29. Способ измерения в нормальной импульсной полярографии. a — рост капли (для статического ртутного капельного электрода); $б$ — развертка потенциала; $в$ — полярограмма. t_p — продолжительность импульса, t_m — время измерения тока, ΔE_A — амплитуда импульса напряжения

По сравнению с классической постоянноточковой полярографией чувствительность нормальной импульсной полярографии примерно в 10 раз выше. Этот метод имеет преимущества перед классическим способом измерений и при использовании стационарных электродов — применительно к задачам контроля процессов в потоке и иных, требующих непрерывных измерений [49, 50]. Ввиду того что продолжительность импульсов напряжения мала, а в промежутках между ними потенциал возвращается к своему исходному значению, продукты электродных реакций в промежутках между импульсами могут подвергаться обратному электропревращению и удаляться с поверхности электрода.

Важнейшим методом импульсной полярографии, обладающим наилучшими характеристиками, является *дифференциальная импульсная полярография* (англ. *differential pulse polarography*, *DPP*). Развертку потенциала осуществляют посредством линейного или при использовании цифровой измерительной аппа-

ратуры ступенчатого изменения постоянного напряжения, на которое периодически накладываются небольшие импульсы прямоугольной формы и постоянной амплитуды. Здесь подачу импульсов также синхронизируют с ростом капли и осуществляют в конце ее жизни, когда площадь поверхности капли практически не изменяется. Способ подачи напряжения и измерения тока (при использовании цифровой аппаратуры и статического ртутного капельного электрода) иллюстрирует рис. 2.30.

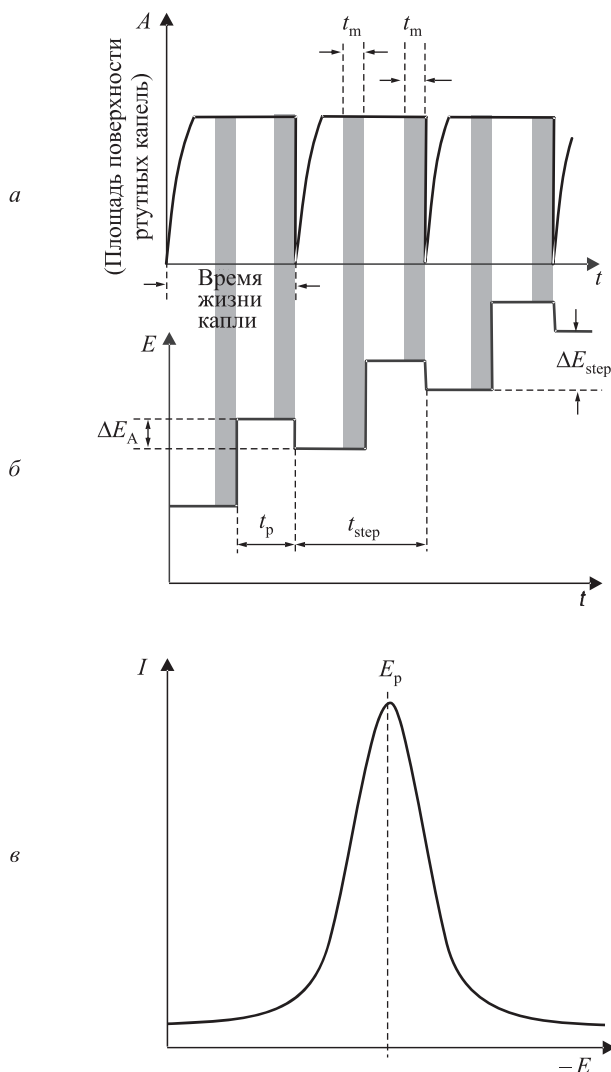


Рис. 2.30. Способ измерения в дифференциальной импульсной полярографии. *a* — рост капли (для статического ртутного капельного электрода); *б* — модулированная развертка потенциала; *в* — полярограмма. t_p — продолжительность импульса, t_m — время измерения тока, ΔE_{step} — шаг изменения потенциала развертки, ΔE_A — амплитуда импульса напряжения

Для каждой капли силу тока измеряют дважды — непосредственно перед подачей импульса и в его конце. Время измерения t_m составляет около 10 мс. Вольт-амперная кривая представляет собой зависимость разности измеренных значений тока ΔI от величины постоянной составляющей потенциала рабочего электрода. Она имеет вид кривой с максимумом, находящимся вблизи потенциала полуволны. Дифференциальный (разностный) способ измерения приводит к дальнейшему уменьшению емкостного тока и тем самым значительно повышает чувствительность по сравнению с нормальной импульсной полярографией.

Для обратимого электродного процесса высота пика на дифференциальной импульсной полярограмме прямо пропорциональна концентрации электроактивного вещества c_a и зависит в числе прочих факторов от амплитуды импульса E_A и продолжительности импульса t_p .

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2}{4RT} A \cdot c_a \cdot \Delta E_A \sqrt{\frac{D}{n \cdot t_p}} \quad (42)$$

Влияние амплитуды импульса на характер дифференциальной импульсной полярограммы показано на рис. 2.31 на примере раздельного определения свинца и кадмия.

С увеличением амплитуды импульса полярографические пики становятся выше и в то же время шире. Таким образом, при этом возрастает чувствительность, но ухудшается разрешающая способность. Поэтому оптимальную амплитуду импульсов следует в каждом случае выбирать экспериментально в зависимости от характера решаемой задачи.

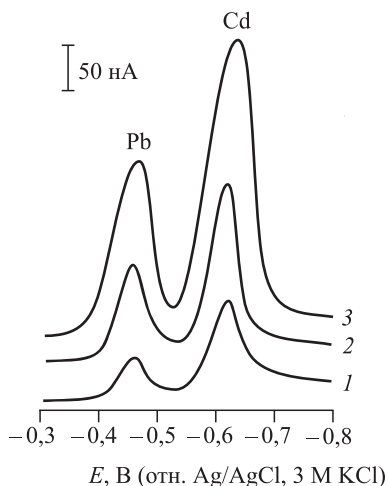


Рис. 2.31. Влияние амплитуды импульса на форму дифференциальной импульсной полярограммы. Состав анализируемого раствора: по 5 мг/л Pb^{2+} и Cd^{2+} в ацетатном буферном растворе с pH 2,8. Амплитуда импульсов ΔE_A , мВ: 10 (1), 25 (2), 75 (3)

Потенциал пика и потенциал полуволны (для классической полярограммы) связаны соотношением

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E_A}{2} \quad (43)$$

При подаче импульсов отрицательного знака потенциал пика смещен относительно потенциала полуволны на $\Delta E_A/2$ к менее отрицательным значениям, а при подаче импульсов положительного знака — на такую же величину в более отрицательную область.

При малых ΔE_A полуширина пика ($b_{1/2}$) определяется соотношением

$$b_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{n \cdot F} \quad (44)$$

и при 25 °С составляет $90,4/n$ мВ.

Пределы обнаружения для дифференциальной импульсной полярографии составляют около 10^{-8} – 10^{-7} М и близки к пределам обнаружения для квадратно-волновой полярографии. При этом для необратимых систем потери в чувствительности не столь велики, как в квадратно-волновой полярографии. Для разрешения соседних пиков достаточно разности потенциалов полуволн ~ 30 – 50 мВ, если величина импульса составляет 50 мВ, а электродные реакции протекают обратимо.

2.6. Переменноточковая полярография [51–55]

В методе *переменноточковой полярографии* (англ. *alternating current polarography, ACP*), согласно Брейеру, применяют линейную или ступенчатую развертку постоянного напряжения (E_+), на которую накладывают синусоидальное переменное напряжение (E_-) небольшой амплитуды ($\Delta E_A = 5$ – 20 мВ). Частота переменного напряжения f составляет обычно 10–1000 Гц.

Полезным сигналом служит переменная составляющая I_- тока, протекающего через ячейку. Постоянную составляющую тока I_+ отсекают. На рис. 2.32 показана модель формирования сигнала и форма вольт-амперной кривой в переменноточковой полярографии для случая обычной (фарадеевской) электродной реакции.

Процессы, происходящие в ходе регистрации переменноточковой полярограммы, можно упрощенно представить следующим образом. При более положительных (относительно $E_{1/2}$) потенциалах доминирует окисленная форма, при более отрицательных — восстановленная. При наложении переменной составляющей напряжения на рабочем электроде происходят попеременно процессы окисления–восстановления, в результате чего соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества также периодически изменяется: в моменты времени, когда модулирующее

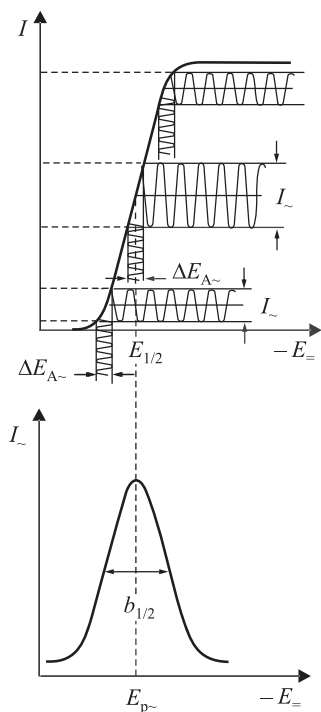


Рис. 2.32. Формирование сигнала в переменноточковой полярографии. $\Delta E_{A\sim}$ — амплитуда модулирующего переменного напряжения, I_{\sim} — переменная составляющая тока, $E_{p\sim}$ — потенциал полярографического пика, $b_{1/2}$ — полуширина пика

напряжение имеет положительный знак, возрастает содержание окисленной формы, когда отрицательный — восстановленной. Относительное изменение концентрации одной или другой формы наибольшее тогда, когда обе формы присутствуют в равных концентрациях, т.е. при потенциале, равном потенциалу полуволны. Поэтому и переменная составляющая тока достигает максимума при этом же значении потенциала.

На форму переменноточковой полярограммы оказывают очень сильное влияние кинетические факторы. В случае необратимых электродных процессов сигнал может быть полностью подавлен. Для обратимых процессов при малых амплитудах переменного напряжения $E_p = E_{1/2}$, а ток максимума прямо пропорционален концентрации электроактивного вещества и, кроме того, зависит от частоты переменного напряжения f .

$$I_{p\sim} = c_a \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot (2\pi \cdot f \cdot D)^{1/2} \cdot \frac{\Delta E_{A\sim}}{4RT} \quad (45)$$

Для обратимых процессов полуширина полярографического пика составляет $b_{1/2} = 90/n$ (мВ); она зависит от числа электронов n : чем больше n , тем пики уже. Подчеркнем, что это утверждение справедливо только для обратимых

систем. Уменьшение скорости электродных реакций приводит к уширению пиков.

Как и в любом полярографическом методе, измеряемый сигнал (в данном случае переменноточковая составляющая I_p) состоит из фарадеевского и емкостного токов. Вклад последнего в данном случае достаточно велик. Это негативно сказывается на чувствительности метода: при описанном выше способе измерения пределы обнаружения составляют лишь $\sim 10^{-4}$ М.

В то же время в переменноточковой полярографии существуют возможности значительного повышения чувствительности. Емкостный ток I_C , обусловленный главным образом периодическим зарядением и разрядом двойного электрического слоя (см. разд. 1.5.3), для напряжения, изменяющегося по синусоидальному закону ($E = E_{\sim} \sin(\omega t)$), при условии постоянства площади поверхности электрода равен

$$I_C = A \cdot C'_D \cdot E_{\sim} \cdot \sin(\omega + \pi/2) \quad (46)$$

Таким образом, емкостная составляющая тока по сравнению с модулирующим переменным напряжением смещена по фазе на 90° ($\pi/2$). В то же время фарадеевская составляющая смещена по фазе относительно напряжения на угол 45° или меньше. Поэтому фарадеевский и емкостный токи можно разделить при помощи фазовой селекции. Отделение емкостного тока приводит к значительному увеличению отношения I_f/I_C и, соответственно, повышению чувствительности в переменноточковой полярографии.

Как правило, в переменноточковой полярографии регистрируют составляющую тока с частотой, равной частоте модулирующего напряжения. Этот способ измерения называется переменноточковой полярографией на основной частоте и сокращенно обозначается как АС1. Современная аппаратура позволяет осуществлять развертку путем ступенчатого изменения постоянного напряжения, на которое накладывают переменную составляющую, а также варьировать угол фазовой селекции. Способ измерения с использованием статического ртутного капельного электрода и цифровой измерительной техники схематически представлен на рис. 2.33.

При использовании цифровой аппаратуры измерение полезного сигнала осуществляют при помощи специального усилителя или фазоселективного детектора. Угол фазовой селекции можно подбирать в пределах $0-90^\circ$. Кроме того, возможно использовать анализатор импеданса, измеряющий сопротивление ячейки в цепи переменного тока (импеданс). Этот способ измерения называется импеданс-спектрометрией.

Для переменноточкового полярографического анализа с использованием импеданс-спектрометрии установку включают по обычной схеме. Однако в этом случае вместо зависимости переменного тока от потенциала рабочего электрода при фиксированной частоте регистрируют зависимость тока от частоты модулирующего напряжения при постоянном потенциале.

Импеданс-спектрометрия используется для исследования электродных реакций. С помощью этого метода можно определять различные кинетические параметры — константы скоростей гетерогенного переноса электронов k^0 , предшествующих или последующих химических реакций.

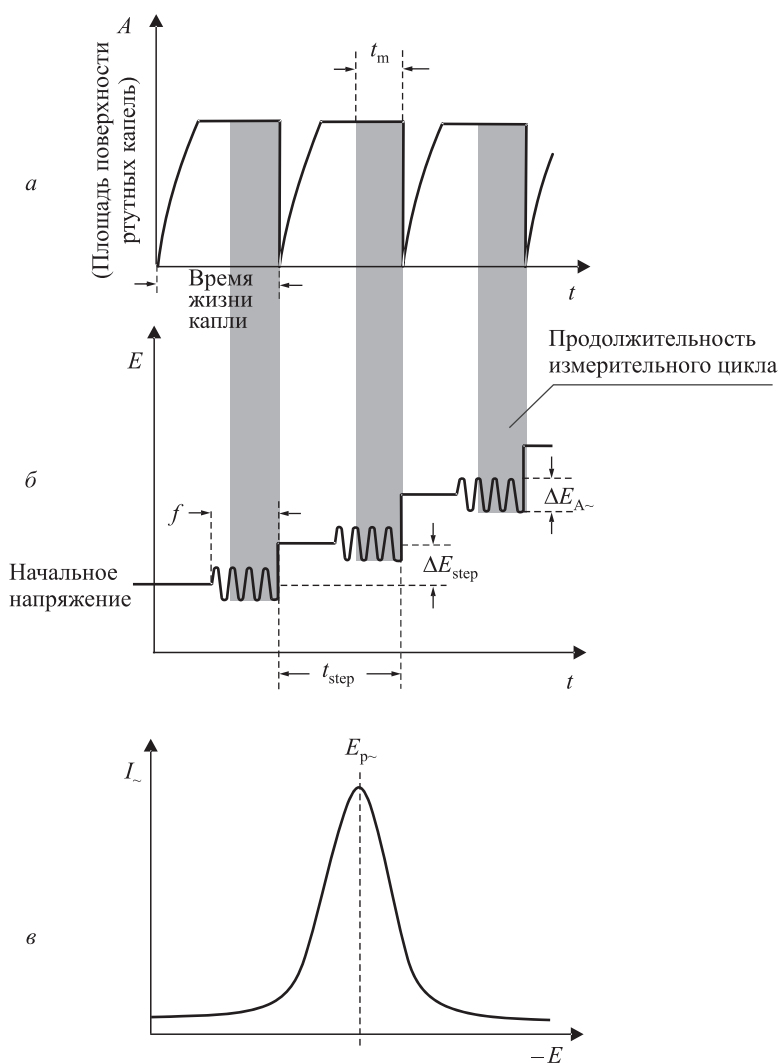


Рис. 2.33. Способ измерения в переменноточковой полярографии. *a* — рост капли (для статического ртутного капельного электрода), *б* — модулированная развертка потенциала, *в* — полярограмма. f — частота (10–250 Гц), ΔE_{step} — шаг изменения потенциала ступенчатой развертки, t_{step} — продолжительность одной ступени развертки, $\Delta E_{A\sim}$ — амплитуда переменного напряжения (1–20 мВ)

Способ измерения на основной частоте (AC1, первая гармоника) применим главным образом к обратимым системам; в необратимых системах чувствительность меньше.

Более высокая чувствительность, часто сопровождающаяся и более высокой селективностью, достигается при использовании *полярографии высших гармоник* или *полярографии на обертонах* (англ. *harmonic wave polarography*).

Известно, что скорость межфазного переноса заряда (и обусловленная ею сила тока) экспоненциально зависит от потенциала электрода. Можно показать математически, что в этом случае возникают дополнительные составляющие переменного тока с частотами, в целое число раз превышающими основную частоту модулирующего переменного напряжения. Они называются обертонами или высшими гармониками и, как и ток с основной частотой, находятся в определенных фазовых соотношениях с модулирующим напряжением. При регистрации токов, обусловленных этими высшими гармониками, получаются соответствующие полярограммы. Из них на практике обычно используют лишь полярограммы, соответствующие первому обертону (второй гармонике) и называемые переменноточковыми полярограммами с удвоенной частотой или полярограммами на второй гармонике (англ. *second harmonic wave polarography*, AC2). При работе на удвоенной частоте также проводят фазовую селекцию.

На рис. 2.34 показаны типичные формы AC2-полярограмм, а также способы их обработки. Если величина остаточного тока постоянна и не зависит от потенциала, то высоты пиков измеряют от уровня остаточного тока. Если же он возрастает с увеличением потенциала, то высоту волны измеряют от интерполированного значения остаточного тока.

По сравнению с классическими и импульсными полярограммами переменноточковые полярограммы в большей мере подвержены влиянию не только кинетических факторов, но также эффектов, обусловленных адсорбцией и предшествующими или последующими химическими реакциями.

Высокая чувствительность переменноточковой полярографии применительно к обратимым системам имеет важное практическое значение — в первую очередь для определения компонентов обратимых окислительно-восстановительных систем на фоне необратимо восстанавливающихся примесей. В частности, необратимым процессом является восстановление кислорода, поэтому в переменноточковой полярографии можно не удалять кислород из анализируемого раствора. Эта операция необходима только при определении самых низких концентраций веществ.

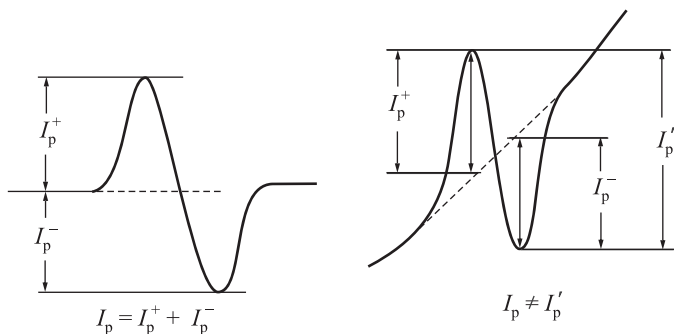


Рис. 2.34. Переменноточковая полярограмма с удвоенной частотой (на второй гармонике)

В переменноточковой полярографии величина сигнала сильнее зависит от состава фонового электролита, наличия органических растворителей и поверхностно-активных веществ, чем в других видах полярографии. Поверхностно-активные вещества подавляют сигнал. Этот эффект выражен тем сильнее, чем больше электронов участвует в электродной реакции. Определению следов тяжелых металлов могут помешать даже малые количества органических веществ, содержащихся в деионизированной (при помощи ионообменников) воде.

2.7. Тензамметрия [56–59]

В основе всех описанных выше методов полярографии лежит процесс обмена заряженными частицами (электронами). Наряду с этим существует один особый метод, относящийся к переменноточковой полярографии, для которого аналитический сигнал обусловлен явлением совершенно другого рода — адсорбцией определяемого вещества на рабочем электроде. Этот метод называется *электросорбционным анализом* или, согласно Брейеру, *тензамметрией* (от лат. *tensio* — напряжение; здесь в значении «поверхностное натяжение»).

Протекание процессов адсорбции веществ на рабочем электроде определяется его потенциалом. Адсорбция приводит к изменению емкости двойного электрического слоя, что, в свою очередь, вызывает изменение емкостного тока — основной составляющей остаточного тока в переменноточковой полярографии (см. разд. 1.5.3). Это явление особенно сильно выражено для поверхностно-активных веществ, которые адсорбируются и десорбируются с поверхности электрода в определенной области потенциалов. Как правило, эти эффекты выражены очень резко и проявляются в форме скачкообразных изменений остаточного тока. На границах области потенциалов максимальной адсорбции поверхностно-активного вещества наблюдаются максимумы тока — так называемые «*тензамметрические пики*». Как видно из рис. 2.35, в области между пиками остаточный ток достигает наименьшего значения (I_{Base}). В этих условиях молекулы поверхностно-активного вещества проникают в пространство между поверхностью электрода и адсорбированными ионами фонового электролита, что приводит к увеличению толщины двойного электрического слоя (снижению его емкости) и уменьшению емкостного тока (см. рис. 1.7).

Если в анализируемом растворе присутствует несколько поверхностно-активных веществ, то происходит либо их совместная адсорбция, либо вытеснение из адсорбционного слоя одного вещества другим. В первом случае на полярограмме наблюдается единая область адсорбции, ограниченная двумя максимумами. Во втором случае могут возникать дополнительные максимумы внутри области потенциалов максимальной адсорбции ввиду сложного характера зависимости потенциала от строения, т. е. емкости, двойного электрического слоя (что обусловлено, например, процессами переориентации молекул).

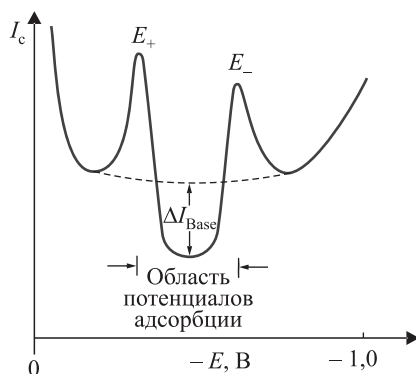


Рис. 2.35. Зависимость остаточного тока от потенциала в переменноточковой полярографии в отсутствие (пунктирная кривая) и в присутствии поверхностно-активных веществ и тензаметрические пики

Высота и положение (E_+ и E_-) тензаметрических пиков зависят от концентрации поверхностно-активного вещества. Эти величины, а также уменьшение остаточного тока ΔI_{Base} могут быть использованы в аналитических целях [59].

Зависимость потенциалов пиков от концентрации связана с тем, что при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества (вплоть до насыщения поверхности электрода) область потенциалов адсорбции расширяется. При этом потенциал пика адсорбции смещается к более положительным, а пика десорбции — к более отрицательным значениям (рис. 2.36). Это явление характерно только для емкостного тока и позволяет отличить его от фарадеевского тока, для которого положение полярографического пика не зависит от концентрации.

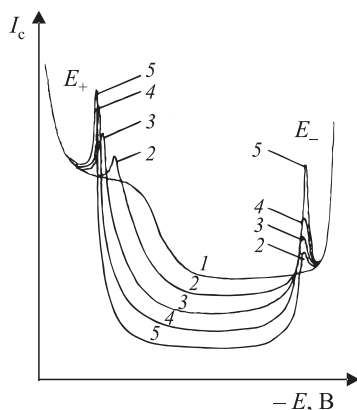


Рис. 2.36. Ход кривых емкостный ток—потенциал в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества. 1 — фоновый электролит, 2–5 — возрастающие концентрации поверхностно-активного вещества

Пределы обнаружения поверхностно-активных веществ описанным методом зависят от времени жизни капли и составляют обычно $\sim 10^{-6}$ М. Использование стационарных электродов позволяет увеличить чувствительность тензамметрических определений [60].

Литература

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. — М.: Мир, 1965
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. — М.: Химия, 1983, 328 с.
3. Koryta J (1967) Theory of Polarographie Currents, in Pure and Appl Chem 15: 207
4. Meites L (1965) Polarographie Techniques, 2. Ed., Interscience Publ. New York
5. Henze G, Neeb R (1986) Elektrochemische Analytik, Springer-Verlag, Berlin
6. Geißler M (1981) Polarographische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim
7. Smyth MR, Vos JG (1992) Analytical Voltammetry, Vol. XXVII of Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier Science Publishers, New York
8. Rach P, Seiler H (1985) Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalytik, Huthig-Verlag, Heidelberg
9. Kissinger PT, Heinemann WR (1996) Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York
10. Bard AJ, Faulkner LR (1980) Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York
11. Bard AJ (Ed.) (1965) Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances Vol. 1-15, Marcel Dekker, New York
12. Heyrovský J, Shikata M (1925) Recueil Trav chim Pays-Bas 44: 591
13. Breyer B, Gutmann F (1946) Trans Faraday Soc 42: 650.
14. Barker GC, Jenkins IL (1952) Analyst 77:685
15. Barker GC (1958,1959) Anal Chim Acta 1958,18:118; Fresenius J Anal Chem 1959, 165: 442
16. Barker GC, Gardner AW (1960) Fresenius J Anal Chem 173: 79
17. Heinze J (1983) Angew Chem 96: 823
18. Speiser B (1981) Chemie in unserer Zeit 15: 62
19. Kissinger PT, Heinemann WR (1983) J Chem Education 60: 701
20. Heyrovský J, Berezicky S (1929) Collect Czechoslov Chem Commun 1: 19; Chem News 138: 180,195
21. Salomon E (1897) Z Physik Chem 24: 55
22. Foulk CW, Bawden AT (1926) J Am Chem Soc 48: 2045
23. Scholz E (1984) Karl-Fischer-Titration. Methoden zur Wasserbestimmung, Springer, Berlin
24. Cao Zh, Buttner WJ, Stetter JR (1992) The Properties and Applications of Amperometric Gas Sensors (Rev.), Electroanalysis 4: 253
25. Chang SC, Stetter JR, Cha CS (1993) Amperometric Gas Sensors, (Rev.), Talanta,40: 461
26. Oehme F (1985) Gelöst-Sauerstoff-Messungen, Huthig-Verlag, Heidelberg
27. Clark LC, Wolf JR, Granger D, Taylor Z (1953) J Appl Physiol 6: 189
28. Hitchman ML (1978) Measurement of Dissolved Oxygen, (Kap. 3-5), John Wiley & Sons, New York
29. Lessler MA, Brierley GP (1969) Oxygen Measurements in Biochemical Analysis, in Methods of Biochemical Analysis, Glieck D (Ed.), Vol. 17, Interscience
30. Revcech NP (1989) Limnol Oceanogr 34: 474
31. Jeroschewski P, Steuckart C, Kuhl M (1996) Anal Chem 68: 4351
32. Hall EAH (1995) Biosensoren, Springer, Berlin
33. Scheller FW, Schubert F (1989) Biosensoren, Birkhauser

34. Cammann K, Lemke U, Rohen A, Sander J, Wilken H, Winter B (1991) Chemo- und Biosensoren Grundlagen und Anwendung (Rev), *Angew Chem* 103: 519
35. Delahay P, Mamantov G (1955) Voltammetry at Constant Current (Rev.) *Anal Chem* 27: 478
36. Lingane JJ (1966) Analytical Aspects of Chronopotentiometry, (Rev.) *Analyst* 91: 1
37. Paunovic M (1967) Chronopotentiometry (Rev), *J Electroanal Chem* 14: 447
38. Агасян П.К., Каменев А.И., Лунев М.И. Хронопотенциометрия как электрохимический метод исследования и анализа (Обзор) // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. с. 98
39. Murray RW, Reilley ChN (1962) *J Electroanal Chem* 3: 64
40. Henze G, Neeb R (1982) Derivativ-Chronopotentiometrie (Rev), *Fresenius J Anal Chem* 310: 111
41. Barker GC, Gardner AW (1992) Forty Years of Square-wave Polarography (Rev), *Analyst* 117: 1811
42. Bormann SA (1982) *Anal Chem* 54: 698A
43. Samuelsson R, O'Dea J, Osteryoung JG (1980) *J Anal Chem* 52: 2215
44. Osteryoung JG, Schreiner MM (1988) Recent Advances in Pulse Voltammetry, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 19 (Supplement I), p 1
45. Geißler M, Kunhardt C (1970) Square-Wave-Polarographie, *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*
46. Nürnberg HW (1981) Differentielle Pulspolarographie, Pulsvoltammetrie und Pulsinvert-voltammetrie, *Analytiker Taschenbuch Band 2*, p 211, Springer
47. Sturrock PE, Carter JC (1975) Square-Wave-Polarography and Related Techniques, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 5, p 201
48. Osteryoung JG, Osteryoung RA (1985) Square Wave Voltammetry, *Anal Chem* 57:101A
49. Zachowski EJ, Wojciechowski M, Osteryoung J (1986) The Analytical Application of Square-wave Voltammetry (Rev), *Anal Chim Acta* 183: 47
50. Parry EP, Anderson DP (1973) *Anal Chem* 45: 458
51. Breyer B, Gutmann F (1946) *Faraday Soc, London* 42: 650
52. Matsuda K (1958) *Zeitschr Elektrochemie* 62: 77
53. Breyer B, Bauer HH (1963) Alternating Current Polarography and Tensammetry, *John Wiley & Sons, New York*
54. Smith DE (1971) Recent Developments in Alternating Current Polarography, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2: 247
55. Bond AM, Heritage J (1987) *J Electroanal Chem* 222: 35
56. Breyer B, Hacobian S (1952) *Austr J Sci Res (A5)* 500
57. Jehring H (1974) *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie, Akademie-Verlag Berlin*
58. Bersier PM, Bersier J (1988) Polarographic Adsorption Analysis and Tensammetry; Toys or Tools for Day-to day Routine Analysis, *Analyst* 113: 3
59. Lukaszewski Z (1993) *Electroanalysis* 5: 375
60. Sander S, Henze G (1997) *Electroanalysis* 9: 243

Полярографический и вольтамперометрический анализ проводят исключительно в растворах, где определяемый компонент должен находиться в определенной форме, пригодной для измерений. Мешающие компоненты необходимо удалить. Твердые образцы перед анализом соответствующим образом переводят в раствор. Общая стратегия пробоподготовки зависит от аналитической задачи и имеет решающее значение для обеспечения правильности результатов анализа.

3.1. Источники погрешностей

Методика полярографического или вольтамперометрического анализа описывает весь процесс анализа от отбора и подготовки пробы до измерения и обработки аналитического сигнала. Каждая стадия этого процесса характеризуется некоторой неопределенностью и может служить источником *систематических и статистических* (случайных) *погрешностей*.

Систематические погрешности воспроизводятся от эксперимента к эксперименту. Их бывает трудно распознать. Их вклад тем существеннее, чем меньше количество определяемого компонента. Систематические погрешности искажают результаты анализа и увеличивают значения пределов обнаружения. Источниками систематических погрешностей могут быть как *загрязнения* пробы (влияющие на величину сигнала *контрольного опыта*), так и *потери* определяемого компонента [1].

В ходе полярографических и вольтамперометрических определений *загрязнения* происходят главным образом на стадии разложения образца и при введении фонового электролита, поскольку при этом используются достаточно большие количества химических реагентов. Используемые для анализа вода и реактивы должны быть как можно более чистыми (квалификации х.ч. или ос.ч.; воду следует применять бидистиллированную или очищенную фильтрацией на молекулярных ситах; в дальнейшем мы будем называть такую воду особо чистой). Особо следует учитывать возможность загрязнения пробы при определении элементов, широко распространенных в окружающей среде.

Часто источником систематических погрешностей служат загрязнения посуды (мерных колб, измерительных ячеек и т. д.). Наиболее эффективный способ

очистки поверхности посуды состоит в обработке ее парами концентрированной азотной кислоты с применением специального устройства, называемого паровой камерой (рис. 3.1).

В то же время при работе с очень чистой посудой возникает угроза погрешностей вследствие *потерь* определяемого компонента в результате адсорбции на стенках. Степень адсорбции зависит от природы определяемого вещества, состава раствора (в том числе pH), а также материала и состояния поверхности сосуда. По поводу способности к адсорбции тех или иных материалов, применяемых для изготовления лабораторной посуды, невозможно дать каких-либо общих рекомендаций. На практике при определении следовых количеств чаще всего применяют посуду из кварца, тефлона и перфторалкоксильных полимеров.

Погрешности вследствие потерь или загрязнений очень часто возникают в ходе операций разделения и концентрирования. По сравнению с химическими методами разделения (экстракция, отгонка, сублимация и др.) электрохимическое разделение, например при инверсионном вольтамперометрическом анализе, в меньшей мере сопряжено с погрешностями. В ходе электрохимического разделения компоненты выделяются на электроде в потенциостатических условиях; при этом не используют никаких дополнительных реактивов (см. гл. 5).

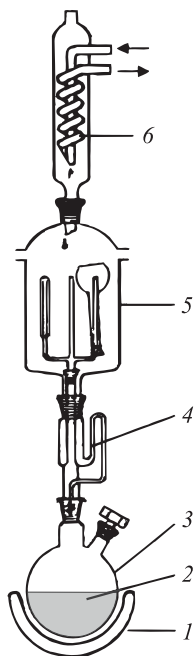


Рис. 3.1. Аппарат для очистки поверхности посуды под действием паров HNO_3 , HCl или воды [2].
1 — нагревательное устройство, 2 — азотная кислота, 3 — круглодонная колба, 4 — сифон, 5 — паровая камера, 6 — обратный холодильник

Потери определяемого компонента могут быть обусловлены и испарением его летучих соединений, например, в ходе вскрытия образцов или выпаривания растворов.

Как положительные, так и отрицательные систематические погрешности приводят к смещению результатов всех параллельных определений в одном и том же направлении и на одну и ту же величину. Поэтому даже при хорошей *воспроизводимости* результатов всегда следует (особенно при определении следовых количеств) проверять также их *правильность*.

Воспроизводимость результатов анализа определяется статистическими (случайными) погрешностями, и, конечно же, грубыми промахами при проведении эксперимента на стадиях пробоподготовка и измерения (в том числе и в самой измерительной аппаратуре). Чем больше уровень случайных погрешностей, тем больше разброс результатов параллельных определений, тем хуже воспроизводимость. Мерой случайных погрешностей, используемой в аналитической химии, служит величина *стандартного отклонения* [3].

Обыкновенные случайные погрешности приводят к меньшим отклонениям результата от истинного значения, чем грубые (и обычно легко распознаваемые) промахи, вызванные недостаточно тщательной работой аналитика. При большом опыте работы, строгом соблюдении методики и использовании высокоточной измерительной аппаратуры случайные погрешности можно свести к минимуму. В полярографическом и вольтамперометрическом анализе уровень случайных погрешностей обусловлен в числе прочего используемой измерительной техникой и состоянием рабочих электродов. Современная аппаратура обычно обеспечивает случайную погрешность порядка 2%.

Особую проблему представляет собой зависимость полярографического тока от температуры, поскольку при изменении температуры изменяются коэффициенты диффузии ионов, а также вязкость ртути (см. уравнение (21)). Поверхностное натяжение на границе раздела ртути и раствора с температурой изменяется мало. Однако если ток имеет кинетическую природу, то влияние температуры проявляется еще и в том, что константы скоростей предшествующей и последующей химических реакций сильно зависят от температуры (см. раздел 1.5.2). Температура влияет также на протекание процессов адсорбции: с ростом температуры адсорбция уменьшается. Таким образом, температурные коэффициенты полярографических токов зависят от природы электродной реакции. Для простых процессов, контролируемых диффузией, они лежат в пределах $+1,5 - +2,2\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, а для кинетических и адсорбционных токов могут быть существенно выше [4].

Такой же порядок величины имеют температурные коэффициенты в инверсионной вольтамперометрии. Здесь влияние температуры проявляется еще и в расширении–сжатии ртутной капли и связанном с этим изменении ее поверхности.

Таким образом, для обеспечения хорошей воспроизводимости полярографического и вольтамперометрического анализа важно поддерживать температуру постоянной на протяжении всей серии измерений.

Правильность результатов полярографического и вольтамперометрического анализа проверяют путем их сравнения с результатами, полученными независимым методом (например, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, нейтронно-активационным) или при помощи анализа стандартных образцов, состав которых подобен составу пробы. Можно также использовать последовательное добавление к пробе известных количеств стандартного раствора определяемого компонента (метод добавок), причем должна выполняться линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации (результаты анализов на графике должны лежать на прямой).

3.2. Пробоподготовка

Правильные и хорошо воспроизводимые результаты анализа можно получить только в отсутствие значительных погрешностей, вносимых на стадиях отбора и подготовки пробы. Необходимо, чтобы проба была представительной, а определяемый компонент был полностью переведен в требуемую форму. В этом разделе рассмотрены стадии *пробоотбора* и *пробоподготовки* и связанные с ними операции (высушивание, фильтрование, консервирование пробы и т. д.), а также *разложение пробы*.

При разложении пробы нерастворимые вещества переходят в растворимое состояние. При этом также происходит разрушение компонентов матрицы, например минерализация органических веществ пробы или их разложение водой. Выбор метода пробоподготовки зависит от агрегатного состояния пробы и последующего метода анализа.

Подготовка проб воды для полярографического или вольтамперометрического определения следов элементов выполняется проще всего. Отбор пробы производят непосредственно на месте в сосудах из пластмассы или боросиликатного стекла, поверхность которых очищена азотной кислотой. Взвешенные частицы, которые могут содержаться в поверхностных водах, отделяют фильтрованием через мембранные фильтры. Затем пробу стабилизируют, подкисляя до pH 1–2 азотной или серной кислотой (ос.ч.). Если анализ пробы производится более чем через неделю после ее отбора, пробу следует хранить в холодильнике.

При определении тяжелых металлов в водах (питьевой, грунтовых, дождевых, морских) лишь в редких случаях достаточно просто подкислить пробу, добавить фоновый электролит и провести полярографическое или вольтамперометрическое определение. Чаще же всего поверхностные воды содержат различные органические вещества, обладающие поверхностно-активными или комплексообразующими свойствами и, следовательно, мешающие определению. Такие вещества могут иметь природное или антропогенное проис-

хождение. Их необходимо предварительно разрушить при помощи фотолиза под действием УФ-облучения или окислением в микроволновом поле.

УФ-фотолиз происходит по следующему механизму. При облучении из воды и пероксида водорода, специально добавляемого к пробе, образуются радикалы OH^\bullet и атомарный кислород, окисляющие органический углерод до CO_2 , а водород до H_2O . Фотолитический процесс протекает тем полнее и быстрее, чем выше мощность УФ-излучения и чем меньше общее содержание органического углерода в пробе.

УФ-Облучение проводят в кварцевых сосудах при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$. Пробу подкисляют серной кислотой до pH 2, добавляют по 10 мкл 30%-ного H_2O_2 на каждые 10 мл раствора и облучают лампой мощностью 500 Вт в течение 60 мин. Если за это время разложение прошло не до конца, процесс повторяют, вновь добавив H_2O_2 или дополнительно разбавив раствор. Устройство, используемое для УФ-фотолиза, изображено на рис. 3.2 [5–7].

УФ-фотолиз применяют главным образом при определении следов тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии в образцах воды (см. Немецкий промышленный стандарт DIN 38406, часть 16), а также в ходе пробоподготовки образцов напитков и мочи [8, 9].

Для разложения органических веществ в образцах поверхностных вод вместо ультрафиолетового облучения можно использовать окисление в *микроволновом поле*. Микроволновое излучение проникает сквозь стенки сосуда (применяют закрытые кварцевые или пластмассовые сосуды) и нагревает непосредственно саму пробу. При этом внутри сосуда возрастает давление и, следовательно, действие окислителей, добавляемых к пробе. В качестве окислителя наиболее эффективно использование смеси пероксодисульфата и ще-

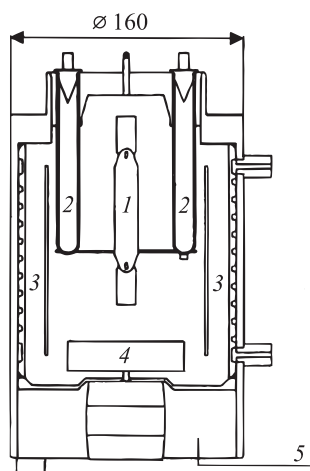


Рис. 3.2. Устройство для УФ-фотолиза конструкции Metrohm AG. 1 — УФ-лампа (500 Вт), 2 — сосуды для проб (12 пробирок из кварцевого стекла объемом 10 мл с тефлоновыми крышками), 3 — водяное охлаждение, 4 — вентилятор, 5 — кабель питания

лочи, производимой фирмой Merck под названием Oxisolv[®]. Первоначально этот реагент был разработан для определения общего содержания азота и фосфора в водах. При его использовании среда в растворе пробы в ходе разложения изменяется от щелочной к кислой в результате образования протонов по реакции



Изменение pH раствора благоприятствует полноте разложения, поскольку для окисления различных органических веществ требуются разные значения pH [10]. Препарат Oxisolv[®] прост в обращении и не загрязняет пробу, при его изготовлении используют реактивы только высокой чистоты.

Под действием микроволнового поля органические вещества, содержащиеся в поверхностных водах, разлагаются быстрее, чем в ходе УФ-фотолиза. Даже для сточных вод полнота разложения достигается уже за 1 мин при использовании излучения обычной мощности. Лишь для определения следов элементов на уровне мкг/л и нг/л методом инверсионной вольтамперометрии требуется более длительное облучение [11].

Для разложения продуктов питания и биологических образцов удобнее всего использовать окисление кислотами — так называемое *мокрое сжигание*. Наряду с озонением органических образцов этот метод разложения проб относится к числу старейших методов. Существуют различные технические приемы мокрого сжигания. Оно может осуществляться как в открытых, так и в закрытых сосудах. В качестве реагентов для мокрого сжигания (играющих роль как окислителя, так и растворителя) применяют минеральные кислоты и H_2O_2 , например в виде смесей $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (30%-ный) [12].

В простейшем случае мокрое сжигание проводят в кварцевой колбе Кьельдаля, нагреваемой газовой горелкой, или в специальных аппаратах, выпускаемых, например, фирмой Nach (США). Недостатком способа мокрого сжигания в открытых сосудах является относительно большой расход реагентов, а также возможность потери части летучих компонентов. Поэтому этот способ неприемлем для определения элементов, которые летучи сами по себе или образуют летучие соединения, — таких как ртуть, мышьяк или селен.

Для мокрого сжигания в аппарате Digesdahl (рис. 3.3) 0,5–3 г предварительно высушенной (например, в микроволновой печи) и измельченной органической пробы помещают в колбу для разложения, добавляют 3–5 мл концентрированной H_2SO_4 , нагревают на электроплитке приблизительно до 300 °С и, осторожно добавляя по каплям 30%-ный раствор H_2O_2 , поднимают температуру до 500 °С. Если после этого раствор остается окрашенным в темный цвет, добавляют еще 2,5 мл H_2O_2 и нагревают до появления паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, разбавляют особо чистой водой до 100 мл и анализируют.

В целях безопасности важно соблюдать порядок прибавления реагентов (сначала серную кислоту, затем H_2O_2), а также температурный режим.

Мокрое разложение в закрытых сосудах происходит под *повышенным давлением*. Основными преимуществами такого способа разложения перед

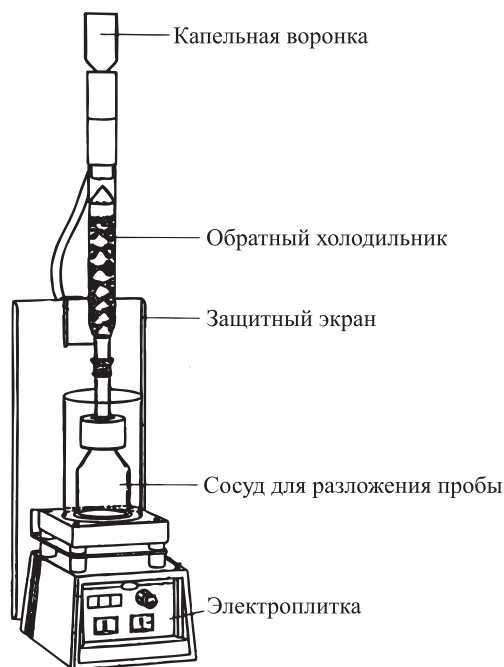


Рис. 3.3. Аппарат Digesdahl для мокрого сжигания производства фирмы NACH (США)

разложением в открытых системах являются меньший расход реагентов и отсутствие опасности улетучивания компонентов пробы. Кроме того, в закрытых системах можно достичь более высоких температур, благодаря чему действие окисляющих агентов и скорость разложения возрастают. Ввиду этого при использовании автоклавов для разложения под высоким давлением (англ. *high pressure asher*, *HPA*) остаточное содержание углерода не превышает 1% даже для самых устойчивых органических материалов. В качестве окислителя применяют главным образом азотную кислоту [2, 13]. Способ разложения под давлением неоднократно зарекомендовал себя при вольтамперометрическом определении следов элементов в органических материалах [14].

Устройство аппарата для разложения под высоким давлением изображено на рис. 3.4. В кварцевый реакционный сосуд помещают образец и реагент, используемый для разложения, сосуд закрывают и помещают в нагревательный блок автоклава. После этого сам автоклав также закрывают при помощи крышки с клапаном, выдерживающим давление ~130 атм. Нагревание проводят по специальной температурной программе. Для изображенного на рис. 3.4 аппарата HPA-S программирование температуры осуществляется при помощи микропроцессора. В ходе разложения максимальная температура составляет 320 °С. Повышенному давлению, возникающему в сосуде, противодействует высокое давление в автоклаве. Поэтому в ходе процесса реакционный сосуд не открыва-

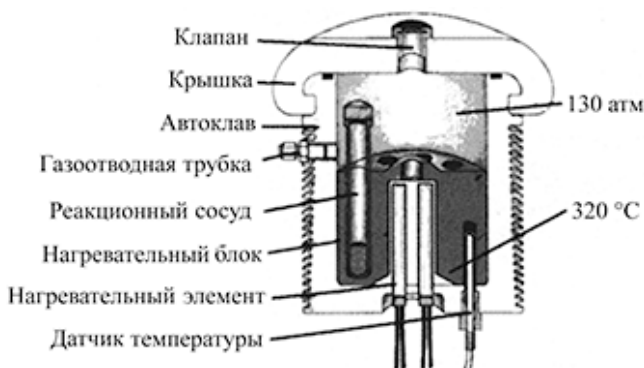


Рис. 3.4. Аппарат НРА-S для разложения под повышенным давлением (по данным Perkin Elmer Bodenseewerk)

ется и не разрушается. Не происходит и потерь пробы. Температурная программа завершается стадией охлаждения, после чего из сосуда стравливают азот и другие газообразные продукты реакции; в сосуде остается прозрачный раствор. Весь цикл разложения биологических образцов, включая стадии нагревания и охлаждения, занимает около 2–3 ч.

Разложение под давлением в микроволновом поле с частотой 2,45 ГГц, используемом для нагревания пробы, как правило, протекает быстрее, чем при термическом воздействии. Эта техника разложения испытана на многих примерах определения следов элементов в растительных материалах, напитках, геологических образцах. Существуют многочисленные сравнительные данные по производительности микроволнового разложения под давлением и других способов разложения. Показано, что для микроволнового разложения под давлением достаточно, как правило, нескольких минут, в то время как традиционные способы разложения требуют обычно нескольких часов [15].

На рис. 3.5 изображена схема устройства для микроволнового разложения под высоким давлением. Оно включает в себя ротор, на котором закреплено до 10 автоклавов, помещаемый в микроволновую печь, систему воздушного охлаждения, датчики температуры и давления для регулирования условий разложения и магнетрон — источник микроволнового излучения.

Реакционные сосуды для микроволнового разложения под высоким давлением изготавливают из кварца или фторированных полимеров. Как правило, органические образцы разлагают в кварцевых сосудах под действием HNO_3 , а неорганические — в полимерных сосудах под действием HF или HF с добавками HNO_3 [16–19].

Еще одним способом разложения проб, пригодным для полярографических и вольтамперометрических определений, является *озоление в холодной плазме*. Органические пробы разлагают, как и при сухом озолении, в атмосфере кислорода. Отличие состоит в том, что молекулы кислорода возбуждают действием

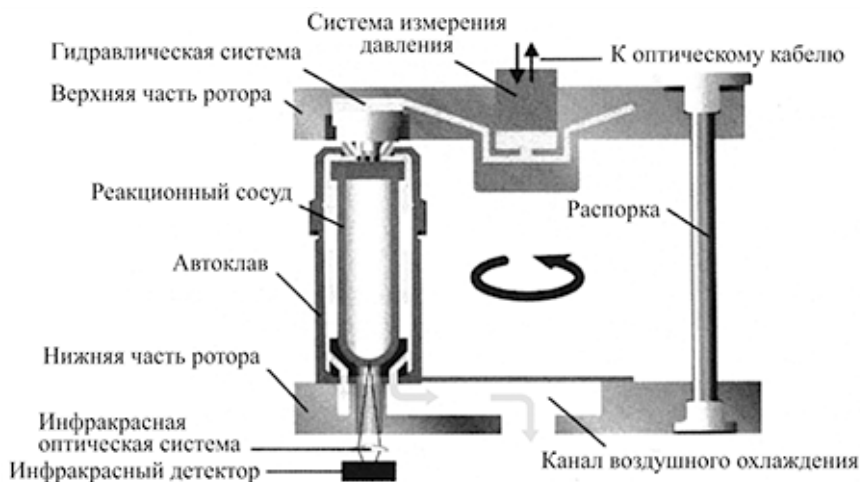


Рис. 3.5. Ротор микроволновой печи, снабженный устройствами контроля температуры и давления и приспособлением для смены автоклавов (по данным Perkin Elmer Bodenseewerk)

высокочастотного поля. При этом возникают свободные радикалы кислорода, полностью разрушающие органическую матрицу за 2–4 ч при 150 °С [13].

Для определения органических соединений — полярографического или хроматографического с амперометрическим либо вольтамперометрическим детектированием — большое значение имеет такой способ пробоподготовки, как *сорбция*, или *твердофазная экстракция* (англ. *Solid Phase Extraction, SPE*). По сравнению с классической *жидкость-жидкостной экстракцией* в этом случае уменьшается расход растворителей и достигаются более высокие и хорошо воспроизводимые степени концентрирования. В качестве сорбентов чаще всего применяют модифицированные силикагели различной полярности, позволяющие отделить и концентрировать многие компоненты из водных растворов и экстрактов. Метод широко применяется при анализе различных объектов, таких как сыворотка и плазма крови, моча, биологические ткани, сточные воды, почвы, продукты питания.

Процесс сорбционного разделения и концентрирования (твердофазной экстракции), схематически представленный на рис. 3.6, включает несколько стадий.

1. Очистка колонки с сорбентом (продажная колонка или колонку изготавливают самостоятельно, заполняя пластмассовую либо стеклянную трубку подходящим сорбентом) с применением одного растворителя, и затем кондиционирование другим растворителем.
2. Сорбция органического вещества при пропускании водного раствора пробы через колонку с помощью насоса.
3. Промывание сорбента после сорбции и высушивание его в токе азота.
4. Элюирование определяемого вещества подходящим растворителем (например, ацетоном или метанолом).

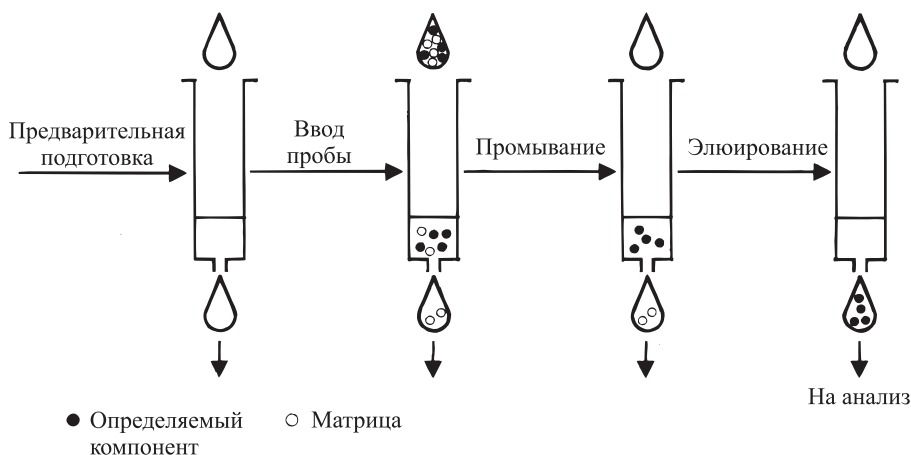


Рис. 3.6. Схема процесса сорбционного разделения и концентрирования

Таким способом можно выделять из водных растворов различные органические вещества, например вещества, используемые как средства защиты растений или полициклические ароматические углеводороды, и затем определять их методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с амперометрическим детектированием (см. разд. 6.1).

3.3. Фоновые растворы

Фоновый раствор — это раствор электролита, который затрудняет миграцию ионов определяемого вещества и снижает омическое падение напряжения в ячейке*. Чаще всего в качестве фонового электролита применяют хлориды, нитраты и сульфаты лития, натрия и калия, перхлораты лития и натрия, а также соли четвертичных аммониевых оснований общего строения NR_4^+X^- ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-$)**. Используют также растворы кислот ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$), оснований ($\text{LiOH}, \text{NaOH}, \text{NR}_4^+\text{OH}^-$) и очень часто — буферные растворы, позволяющие одновременно поддерживать постоянное значение pH. Концентрация фонового электролита составляет обычно от 0,1 до 1 М. Для приготовления их растворов следует использовать химически чистые реактивы и особо чистую воду.

Компоненты пробы могут образовывать с компонентами фонового раствора комплексные соединения с иными электрохимическими свойствами. Вследствие этого потенциал полуволны (пика) компонента пробы может сместиться к более отрицательным значениям либо этот компонент может вообще сделаться электрохимически неактивным. Выбирая подходящие лиганды, можно маски-

* При использовании микроэлектродов фоновый электролит может отсутствовать (см. разд. 3.5).

** Например, соли тетраметил- (ТМА), тетраэтил- (ТЭА), тетрабутиламмония (ТБА).

ровать мешающие компоненты или улучшать разрешение близко расположенных сигналов. Для комплексообразования используют как простые лиганды, например CN^- , OH^- , F^- , NH_3 , оксалат-, галогенид- и другие ионы, так и органические анионы, образующие прочные комплексы — ЭДТА, цитраты, тартраты. Влияние состава фонового электролита на потенциалы пиков и полуволн показано на рис. 2.2. и 4.5.

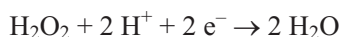
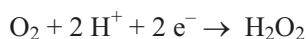
Комплексообразование позволяет также улучшить форму вольт-амперной зависимости в случае, если комплексный катион (в отличие от незакомплексованного) восстанавливается на электроде обратимо.

Высокие концентрации солей, получаемые в ходе разложения пробы или последующих стадий пробоподготовки, изменяют вязкость раствора фонового электролита и, следовательно, коэффициенты диффузии определяемых ионов. С увеличением концентрации солей полярографические токи уменьшаются и смещаются к более отрицательным значениям. Сходный эффект наблюдается и в инверсионной вольтамперометрии, но здесь пики смещаются к более положительным значениям.

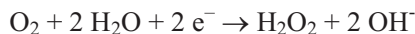
Электрохимически неактивные соли, в небольших количествах содержащиеся в пробах природных вод, как правило, не оказывают влияния на ход вольт-амперных кривых. Однако при определении следов элементов в морских водах методом инверсионной вольтамперометрии часто приходится вообще отказываться от специального добавления фонового электролита.

Состав фонового электролита влияет не только на потенциалы полуволн или пиков, но и на положения границ рабочей области потенциалов в целом. В катодной области граница рабочих потенциалов обусловлена процессами восстановления катионов фона. При этом в кислых средах потенциал восстановления ионов H^+ сильно зависит от материала рабочего электрода. Наибольшее перенапряжение (сдвиг к более отрицательным потенциалам) достигается на ртутных электродах. В анодной области эта граница обусловлена процессами окисления воды, анионов фонового электролита или — в случае ртутных электродов — материала электрода. Анодное окисление ртути начинается при +0,4 В, а в присутствии анионов, образующих прочные комплексы с ионами ртути или малорастворимые соединения Hg(I) , — уже при отрицательных потенциалах (см. рис. 2.6).

Перед регистрацией вольт-амперных зависимостей из фонового раствора необходимо удалить растворенный кислород. Кислород, концентрация которого в насыщенных водных растворах составляет около 10^{-3} М, восстанавливается на рабочем электроде в две стадии. На протекание этих процессов оказывает влияние рН раствора. Восстановление кислорода в кислых растворах можно описать уравнением



а в щелочных —



Потенциалы полуволн (пиков), соответствующие первой стадии восстановления (до H_2O_2), находятся в диапазоне от $-0,1$ до $-0,3$ В, а второй стадии — от $-0,7$ до $-1,3$ В. Ток, обусловленный восстановлением кислорода, увеличивает суммарный остаточный ток и, таким образом, снижает чувствительность определения. Для удаления растворенного кислорода через раствор пропускают чистый азот или аргон в течение 5–10 мин. Предпочтительнее использовать аргон, поскольку он, будучи тяжелее азота, лучше предохраняет анализируемый раствор от действия атмосферного кислорода. В щелочных средах для удаления кислорода можно ввести в раствор восстановитель — сульфит натрия. Однако восстановление растворенного кислорода сульфитом натрия протекает медленно и часто не до конца.

Неорганические вещества определяют почти всегда в водных растворах. Для определения некоторых органических и металлоорганических веществ используют водно-органические растворы или чистые органические растворители, такие как спирты, ацетонитрил, пропиленкарбонат, диметилформамид или диметилсульфоксид. На рис. 3.7 показаны рабочие области потенциалов для водных растворов и для некоторых органических растворителей при использовании платиновых, углеродных и ртутных рабочих электродов.

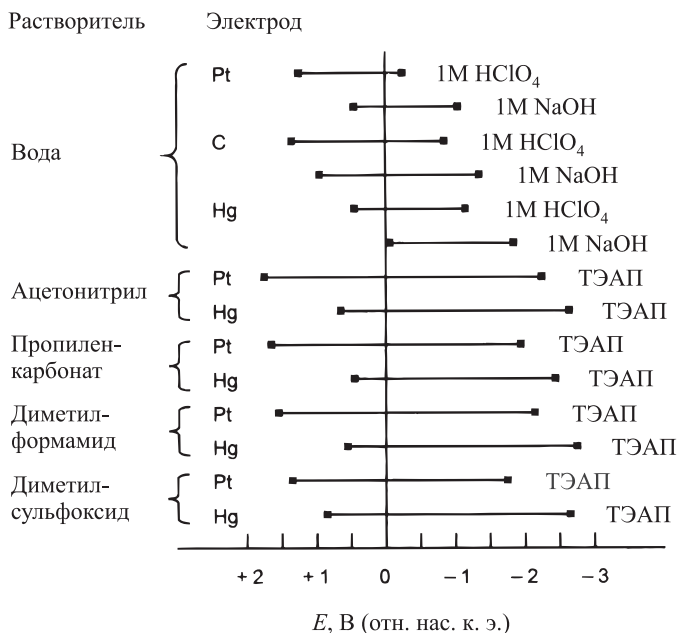


Рис. 3.7. Области рабочих потенциалов в полярографии и вольтамперометрии для различных растворителей и электродов. ТЭАП — перхлорат тетраэтиламмония

Органические растворители используют также в ходе пробоподготовки, для экстракции определяемых компонентов, например в виде хелатов металлов. В этих случаях определение можно проводить непосредственно в экстракте или — для улучшения растворимости фонового электролита — после добавления к экстракту подходящего полярного растворителя. Этот метод анализа, называемый *экстракционно-полярографическим (экстракционно-вольтамперометрическим)*, использует высокую селективность экстракционного разделения и позволяет работать в органических средах, что бывает необходимо для определения некоторых веществ. В результате экстракции происходит не только отделение определяемого компонента от мешающих компонентов, но и его концентрирование (см. [19] к гл. 4).

3.4. Измерительные устройства

Установка для проведения вольтамперометрических и полярографических исследований состоит из *измерительного стенда, интерфейса* с собственным *микропроцессором* и *цифрового вычислительного устройства* (компьютер).

В измерительный стенд вмонтированы потенциостат и усилитель тока (на аналоговых электронных схемах), цифроаналоговый (ЦАП) и аналогово-цифровой (АЦП) преобразователи и механические устройства, обеспечивающие поток газа и перемешивание раствора. Важнейшей частью измерительного стенда является электрохимическая ячейка (как правило, трехэлектродная) с мешалкой. Потенциостат позволяет поддерживать определенное значение потенциала при развертке постоянного напряжения (от -4 до $+4$ В) и наложении прямоугольного модулирующего напряжения в методах квадратно-волновой, нормальной и дифференциальной импульсной полярографии и вольтамперометрии или переменного синусоидального напряжения в переменноточковой полярографии и вольтамперометрии.

Измерительная электрохимическая ячейка содержит, наряду с рабочим электродом и электродом сравнения, также третий электрод, называемый вспомогательным (рис. 3.8). Такие *трехэлектродные ячейки*, появившиеся в результате развития классических двухэлектродных (рис. 1.1), позволяют в известной мере компенсировать омическое падение напряжения в системе. Кроме того, применение вспомогательного электрода предотвращает протекание тока через электрод сравнения: ток в цепи в этом случае протекает между рабочим и вспомогательным электродами, а электрод сравнения используется для установления потенциала рабочего электрода.

Управляющим и регистрирующим устройством может служить отдельный блок, снабженный клавиатурой и дисплеем (как в приборах VA Trace-Analyzer фирмы Metrohm AG), или обычный персональный компьютер (как в приборах VA Computrace той же фирмы). На экране этого устройства отображаются параметры процедуры (режим измерения, область потенциалов, время выполнения отдельных аналитических операций — удаления кислорода, переме-

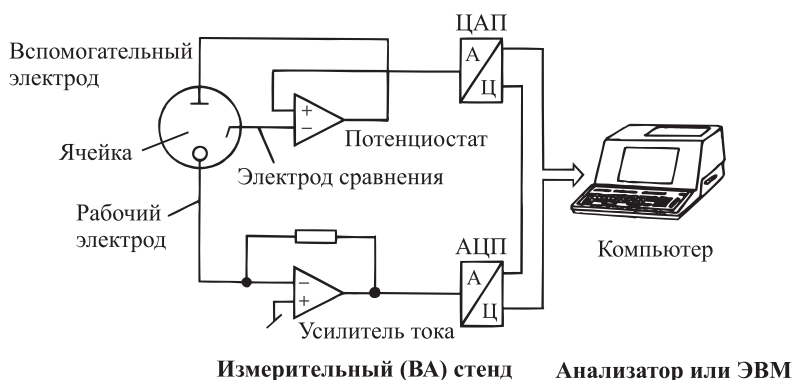


Рис. 3.8. Блок-схема многоцелевого полярографа (Metrohm AG)

шивания раствора, концентрации стандартных добавок), а также информация, относящаяся к используемым программам управления процессом и обработки данных. При необходимости возможно и отображение первичной информации, поступающей непосредственно на интерфейсы системы и позволяющей детально контролировать весь ход измерительного процесса. Поступающие данные обрабатываются с помощью заложенных программ и представляются в требуемой форме. Результаты можно затем вывести на экран или распечатать.

Во избежание больших затрат времени на удаление растворенного кислорода объемы сосудов для электрохимических ячеек должны быть как можно меньше. В простейшем случае в качестве ячейки можно использовать обыкновенный химический стаканчик. Разумеется, предпочтительнее все же использовать промышленно выпускаемые ячейки, в которых электроды закреплены неподвижно (см. изображение ячейки к прибору VA Computrace Metrohm AG на рис. 3.9).

Обычно размер ячеек позволяет анализировать пробы объемом 5–20 мл. Материалом сосуда служит стекло, реже кварц или пластмасса. Существуют ячейки специальной конструкции, например термостатируемые или предназначенные для анализа малых объемов (0,05–1,0 мл). Проточные ячейки для анализа в потоке жидкости описаны в гл. 6.

3.5. Рабочие электроды

Для регистрации вольт-амперных зависимостей необходимы рабочие электроды, протекание электрохимических реакций на которых не осложнялось бы побочными процессами. Ток, возникающий в ячейке в результате реакции переноса заряда на рабочем электроде, протекает также через вспомогательный электрод. На вспомогательном электроде, как правило, не происходят в заметной мере никакие электрохимические процессы, поскольку площадь его



Рис. 3.9. Общий вид полярографа VA Computrace, управляемого персональным компьютером, и части его измерительного стенда, включая хлоридсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод, вращающийся дисковый электрод и многоцелевой электрод (Metrohm AG)

поверхности относительно велика (вспомогательный электрод представляет собой платиновый или графитовый стержень), а плотность тока мала. Даже если такие процессы все же протекают, они обычно не оказывают отрицательного воздействия на результаты измерений. Электрод сравнения служит для измерения и регулирования потенциала рабочего электрода при помощи потенциостата (рис. 3.8). Через электрод сравнения ток практически не протекает.

Самая главная часть вольтамперометрической ячейки — рабочий электрод, поскольку именно на нем происходит реакция, определяющая силу тока в цепи. Для обеспечения метрологических характеристик анализа, в первую очередь чувствительности определения и воспроизводимости величин токов, решающее значение имеют природа материала и геометрия рабочего электрода, а также состояние его поверхности. На рис. 3.10 приведен краткий обзор различных типов рабочих электродов, изготавливаемых из разных материалов.

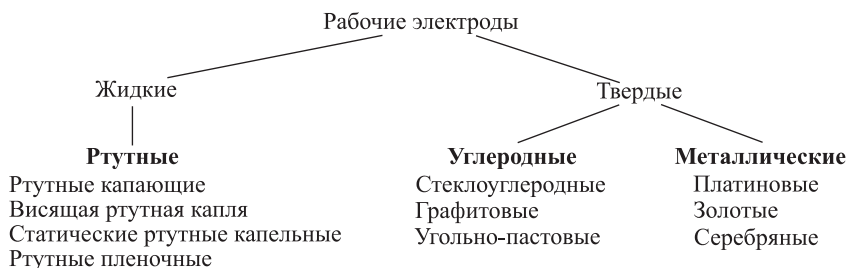


Рис. 3.10. Основные типы рабочих электродов для полярографии и вольтамперометрии и материалы, используемые для их изготовления

Историческая справка

Ртутный капающий электрод, впервые примененный Гейровским для полярографического анализа, был выполнен в виде стеклянного капилляра длиной 10–20 см и внутренним диаметром 0,04–0,08 мм. Капилляр был соединен при помощи шланга с резервуаром, наполненным ртутью. Из такого капилляра ртуть вытекала маленькими каплями с правильной периодичностью (рис. 3.11). Высота уровня ртути над устьем капилляра составляла 40–60 см и в ходе измерений должна была поддерживаться постоянной. Благодаря тому что сила предельного тока зависела от высоты ртутного столба, можно было различать диффузионные, кинетические, каталитические и адсорбционные токи [20]. Недостатками свободно капающего ртутного электрода являются непрерывное возрастание площади его поверхности, зависимость площади поверхности от потенциала и малое время жизни капли. Поэтому в дальнейшем были разработаны конструкции электродов, позволяющих производить измерения в условиях постоянства площади их поверхности. К ним относятся висящий ртутный капельный электрод и статический ртутный капельный электрод.

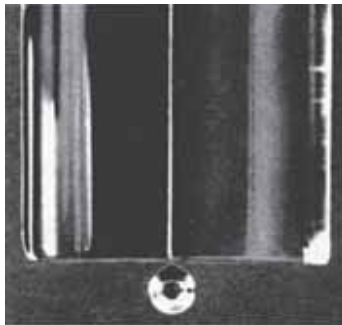


Рис. 3.11. Ртутный капающий электрод. Фотография из книги Ярослава Гейровского «Полярографический практикум» [20]

«Идеальный» рабочий электрод должен удовлетворять следующим условиям:

- быть простым в эксплуатации;
- иметь воспроизводимую или легко кондиционируемую поверхность;
- быть стабильным во времени, не подверженным явлениям «усталости» или отравления вследствие протекания электрохимических реакций;
- состояние его поверхности должно быть наиболее благоприятным для протекания электродных реакций и явлений массопереноса;
- иметь широкий диапазон рабочих потенциалов (для катодных или анодных процессов);
- иметь как можно меньший остаточный ток для обеспечения более высокой чувствительности.

В наибольшей мере этим требованиям отвечают *ртутные электроды*. Поэтому наибольшее распространение получили ртутные электроды различных конструкций — стационарные (ртутный капельный и ртутный пленочный) и нестационарные (ртутный капающий и ртутный статический). Использование ртути позволяет получать электроды со строго определенными характеристиками поверхности, которая легко и воспроизводимо обновляется. Еще одним достоинством ртутных электродов является высокое перенапряжение выделения водорода на ртути. Поэтому регистрацию вольт-амперных зависимостей можно проводить в достаточно широкой области потенциалов: от +0,1 до –1,8 В в нейтральных растворах KCl, от +0,4 до –1,8 В (отн. нас. к. э.) в растворах NaClO₄. В анодной области применение ртутных электродов ограничено протеканием процессов окисления ртути, а в катодной — восстановлением катионов фонового электролита (Na⁺ или K⁺).

Стационарный ртутный капельный электрод (висящая капля) первоначально был сконструирован следующим образом. Из резервуара, заполненного ртутью, при помощи поворота микрометрического винта выдавливалось поршнем определенное количество ртути. В результате формировалась ртутная капля, висящая на конце капилляра (рис. 3.12). По окончании анализа каплю сбрасывали вручную (при помощи легкого удара по капилляру) и формировали новую. Используя такие электроды, удалось значительно улучшить воспроизводимость результатов инверсионного вольтамперометрического анализа. Затем появились более совершенные *статические ртутные капельные электроды*.

Для изготовления статических электродов используются достаточно тонкие капилляры, соединенные с резервуаром со ртутью. Заполнение капилляра осуществляется при помощи вентиля, открываемого на очень короткое время (20–200 мс) и тут же вновь закрываемого. В результате очень быстро формируется ртутная капля с не изменяющейся во времени площадью поверхности. На рис. 3.13 показаны зависимости площади поверхности ртутного капающего и статического электродов от времени.

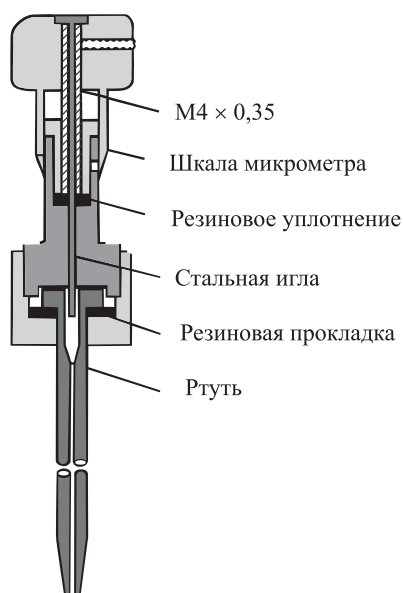


Рис. 3.12. Конструкция стационарного ртутного капельного электрода [21]

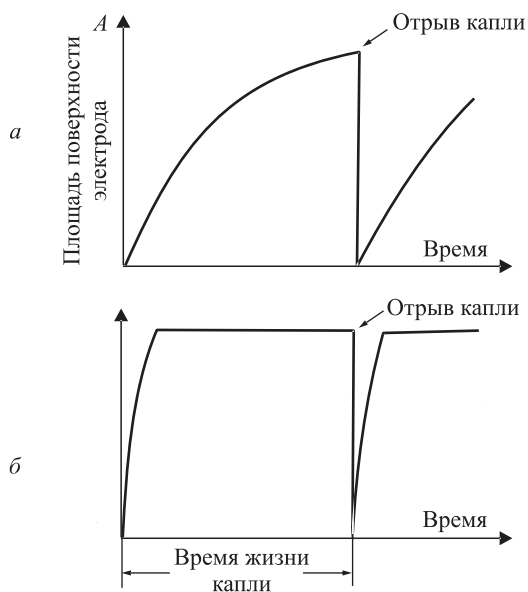


Рис. 3.13. Зависимость площади поверхности от времени для ртутного капающего (а) и ртутного статического (б) электродов

Статический ртутный электрод применяется для всех видов полярографических и вольтамперометрических измерений. По сравнению с капаящим электродом он имеет то большое преимущество, что на всем протяжении интервала измерения тока площадь поверхности электрода остается постоянной, благодаря чему емкостный ток уменьшается, а чувствительность определения возрастает (см. уравнение (15)).

Особенности статического ртутного электрода состоят в двойственности его функции (он обладает свойствами и стационарного, и капаящего электрода одновременно), а также в возможности синхронизации процессов измерения и образования капли. Разработан многоцелевой электрод, который можно использовать как ртутный капаящий, стационарный или статический. Конструкция такого электрода производства фирмы Metrohm AG приведена на рис. 3.14.

В многоцелевом электроде истечение ртути управляется пневматически при помощи игольчатого вентиля. Внутренний диаметр капилляра составляет ~ 50 мкм. Площадь поверхности образующихся ртутных капель очень мала и составляет $0,1\text{--}0,6$ мм² (возможна ее трехступенчатая регулировка). При использовании таких электродов в инверсионной вольтамперометрии получаемые пики почти такие же узкие, как и при использовании ртутных пленочных электродов (см. разд. 5.1).

Ртутные пленочные электроды применяют главным образом в инверсионной вольтамперометрии и в потенциометрическом инверсионном анализе. Наилучшими материалами подложки для нанесения ртутной пленки оказались стеклоуглерод и иридий. Платина менее пригодна, поскольку она постепенно растворяется в ртути.

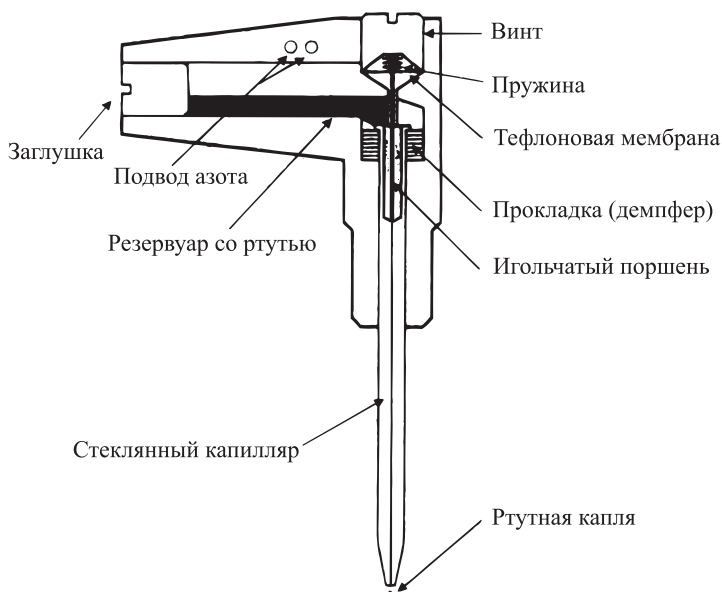


Рис. 3.14. Схема конструкции многоцелевого электрода производства фирмы Metrohm AG

Осаждение ртути на подложке производят электролитически — либо перед выполнением анализа, либо непосредственно в ходе электролитического концентрирования (*in situ*). Предварительное нанесение слоя ртути (*ex situ*) имеет значение в первую очередь для проточной вольтамперометрии (см. разд. 6.2). В этом случае ртуть осаждают при потенциалах от $-0,5$ до $-0,9$ В из растворов с концентрацией $20\text{--}50$ мг Hg^{2+} /л.

По сравнению с традиционными стационарными ртутными капельными электродами на пленочных электродах в ходе инверсионного вольтамперометрического анализа достигается более высокая чувствительность и лучшее разрешение пиков. Чувствительность определения зависит от толщины пленки, т. е. количества осажденной ртути. Для получения *in situ* пленок толщиной $1\text{--}100$ мкм к анализируемому раствору добавляют Hg^{2+} (в форме нитрата) в концентрации $1\text{--}20$ мг/л.

Осажденная ртуть часто образует не гладкую поверхность, а многочисленные отдельные капельки (рис. 3.15), которые при проведении электролиза в неоптимальных условиях покрывают электрод не полностью. Это приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода и сужению рабочей области потенциалов по сравнению с электродами, обладающими гладкой поверхностью.

В принципе пленочные электроды можно использовать многократно. Однако при осаждении ртути *in situ* проведение градуировки (в частности, методом добавок) затруднено, так как при каждом последующем измерительном цикле толщина ртутной пленки возрастает, что приводит к искажению результатов анализа. При проведении инверсионного вольтамперометрического анализа в потоке этой проблемы не возникает, так как там используются электроды, приготовленные *ex situ*.

После использования пленочного электрода перед нанесением на подложку нового слоя ртути старый слой следует удалить при помощи мягкой фильтровальной бумаги; остатки ртути можно смыть концентрированной азотной кислотой, а затем электрод промыть дистиллированной водой. После этого электрод (подложка) готов к новому использованию. В проточных ячейках для

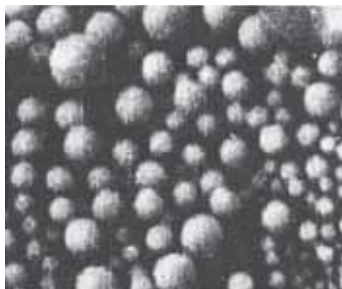


Рис. 3.15. Микрофотография поверхности графитового электрода с электролитически осажденной ртутью из раствора $0,1$ М $\text{NaClO}_4 + 0,5$ М $\text{HClO}_4 + 1 \cdot 10^{-5}$ М Hg(II) ($\times 400$)

удаления ртути с подложки можно использовать химическое окисление растворами $I_2 + KI$, K_2CrO_4 или $KMnO_4$, дополняя его анодным окислением.

Главной сферой применения *металлических твердых электродов* из благородных металлов, например золота или платины, является та область потенциалов, где ртуть подвержена анодному окислению. Примером может служить определение ртути на вращающемся золотом электроде методом инверсионной анодной вольтамперометрии (см. методику 20 в разд. 5.1). Вместо массивных золотых электродов можно использовать стеклоуглеродные электроды с нанесенной на них пленкой золота. Золото наносят электролитически на отполированную и промытую азотной кислотой поверхность электрода.

На платиновых электродах воспроизводимость результатов хуже вследствие подверженности платины различным поверхностным явлениям, связанным с выделением водорода, кислорода, образованием оксидных слоев. Платина непригодна и в качестве подложки для ртутных пленочных электродов из-за своей растворимости в ртути.

В анодной области потенциалов для работы лучше всего подходят *электроды на основе углерода*. Для изготовления электродов углерод используется в форме графита, угольных паст или стеклоуглерода. Наиболее распространены стеклоуглеродные (*GCE*, англ. *glassy-carbon electrodes*) и угольно-пастовые (*CPE*, англ. *carbon-paste electrodes*) электроды.

В вольтамперометрическом анализе исключительно большое значение имеют стационарные или вращающиеся электроды из стеклообразных материалов на основе углерода. Они имеют форму стержня, впрысванного в пластмассовый корпус или скрепленного с ним при помощи клея. Рабочая область потенциалов таких электродов в нейтральных водных растворах простирается от $-1,5$ до $+1,5$ В (отн. нас. к. э.). Стеклоуглерод — наиболее предпочтительный материал рабочих электродов при вольтамперометрическом детектировании (см. гл. 6.). Слой загрязнений, покрывающий поверхность стеклоуглерода, удаляют полированием с тонкоизмельченным порошком оксида алюминия.

Угольно-пастовые электроды представляют собой электроды, изготовленные из смеси спектрально чистого графитового порошка с нерастворимым в воде, нелетучим органическим связующим наполнителем, например с вазелиновым маслом, α -бромнафталином, этиленнафталином, триметилбензолом или силиконовым маслом. Соотношение графит : наполнитель лежит в пределах от 2 : 1 до 5 : 1; от состава пасты зависят как величины аналитических сигналов, так и их потенциалы [22, 23]. При изготовлении угольно-пастовых электродов наполнитель суспендируют в ацетоне или петролейном эфире и затем растирают в ступке с графитовым порошком. После испарения растворителя полученную пасту помещают в стеклянную трубку, служащую корпусом электрода; пасту постепенно выдавливают поршнем (рис. 3.16). Такой прием позволяет периодически обновлять поверхность электрода. Пасту, выступающую за края трубки, срезают и полируют срез при помощи листка бумаги. Остатки пасты снимают бумажной салфеткой. Число измерений, которое можно выполнить на

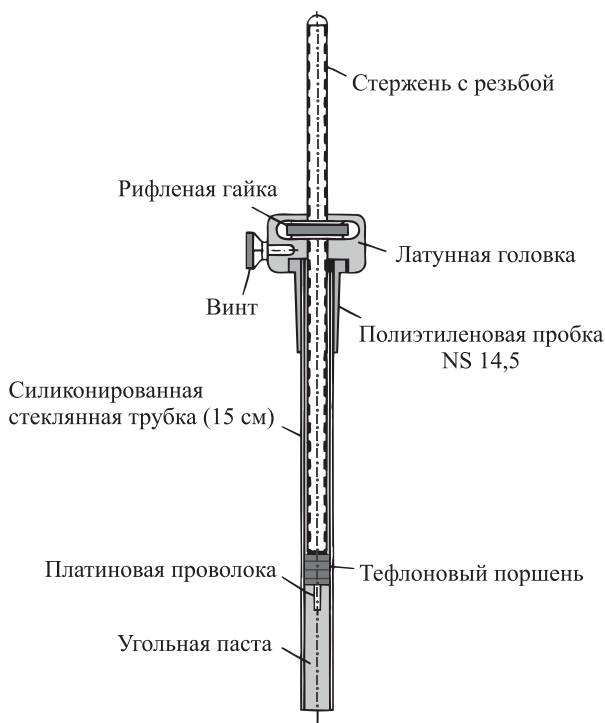


Рис. 3.16. Устройство угольно-пастового электрода [24]

одном электроде до очередного обновления его поверхности, позволяет установить только эксперимент.

Угольно-пастовые электроды характеризуются относительно низкими величинами остаточных токов, которые к тому же устанавливаются быстрее, чем на твердых электродах других типов. Такие электроды удобно использовать для вольтамперометрического определения окисляющихся веществ, в том числе фенолов, ароматических аминов, хинонов и других органических веществ.

Электроды на основе углерода, поверхность которых для повышения селективности и чувствительности вольтамперометрических определений тем или иным образом обработана или изменена, называют *модифицированными электродами*. Самый простой способ модифицирования — закрепление на поверхности электрода ионообменника, электропроводящего полимера или фермента. Часто применяемые способы модифицирования состоят в иммобилизации модифицирующего реагента посредством адсорбции, химического связывания с поверхностью, включения его в гель или слой полимера. Модифицирование можно использовать и в случае угольно-пастовых электродов. Самый простой способ его осуществления — добавление модифицирующего реагента (хелатообразующего лиганда для определения металлов, сорбента для определения органических веществ) к смеси, используемой для изготовления угольной пасты.

Существуют также способы модифицирования поверхности электродов при помощи графитового порошка и эпоксидных смол. Такие электроды носят название *толстопленочных и электродов, полученных методом трафаретной печати* (англ. *screen-printed electrodes*). Эти типы электродов, наряду с модифицированными угольно-пастовыми, имеют большое значение для дальнейшего развития вольтамперометрии с использованием портативных измерительных приборов (см. разд. 5.5).

Описанные типы ртутных и угольных рабочих электродов имеют площадь поверхности в несколько квадратных миллиметров. Их размеры во много раз превышают толщину диффузионного слоя, поэтому перенос вещества к таким электродам описывается уравнениями линейной диффузии. Если уменьшить поверхность электродов до таких пределов, что их размеры станут сопоставимыми с толщиной диффузионного слоя ($< 10^{-1}$ мм), то характер массопереноса изменится: вместо линейной диффузии он начнет подчиняться законам сферической диффузии. Электроды с такими размерами, называемые *микроэлектродами*, обладают совершенно особыми свойствами. Они открывают новые, ранее неизвестные возможности вольтамперометрического анализа. Микроэлектроды могут быть объединены в *массивы*, состоящие из большого числа (до 10000) отдельных электродов.

Различие в механизме массопереноса к макро- и микроэлектродам ярко проявляется в различной форме регистрируемых на них циклических вольт-амперограмм (рис. 3.17). На микроэлектродах получаются вольт-амперограммы ступенчатой формы, типичные для режима стационарной диффузии, а кривые, соответствующие процессам окисления и восстановления, почти совпадают (рис. 3.17, б). На макроэлектродах получаются обычные для этого вида вольтамперометрии кривые с максимумами (рис. 3.17, а).

На микроэлектродах стационарный режим диффузии устанавливается очень быстро, даже при отсутствии перемешивания раствора, ввиду того, что плотность тока и, соответственно, скорость переноса ионов велики. Это является важным достоинством при вольтамперометрических измерениях в потоке, в условиях непостоянства состава фонового электролита или быстрой развертки потенциала (см. гл. 6).

Для обычных электродов наличие омического падения напряжения ($I \cdot R$) приводит к искажению вольт-амперных кривых (уширению пиков). Его можно частично устранить, применяя технику работы с трехэлектродными ячейками. Для микроэлектродов из-за малых значений силы тока произведение $I \cdot R$ настолько мало, что этой величиной можно пренебречь. В таких условиях потенциал рабочего электрода, измеренный относительно электрода сравнения, соответствует приложенному напряжению (см. уравнение (3)) даже при малых концентрациях фонового электролита (или в его отсутствие). Вольт-амперные зависимости не искажаются даже при использовании двух-электродных ячеек.

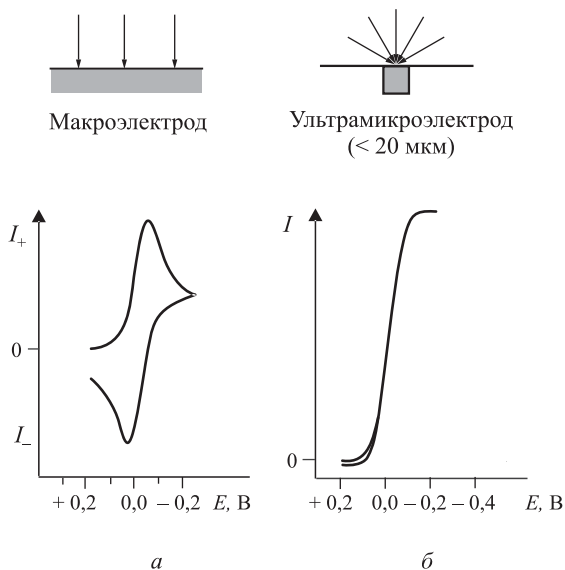


Рис. 3.17. Различия в характере диффузии и форме циклических вольт-амперограмм для макроскопического дискового электрода (*а*) и микроэлектрода (*б*). *а* — линейная диффузия; *б* — полусферическая диффузия

Применение микроэлектродов позволяет достичь выигрыша и в чувствительности анализа. Фактором, ограничивающим чувствительность вольт-амперометрических определений, является отношение фарадеевского тока I_F к емкостному I_C (см. рис. 2.9). Емкостный ток пропорционален удельной емкости двойного электрического слоя C'_D , скорости развертки потенциала dE/dt и площади поверхности электрода A :

$$I_c = \frac{dE}{dt} \cdot C'_D \cdot A \quad (47)$$

Произведение сопротивления раствора R на емкость двойного электрического слоя C_D , имеющее размерность времени, называется RC -константой. Оно характеризует скорость спада емкостного тока во времени и пропорционально радиусу электрода r . Для микроэлектродов эта величина значительно меньше, чем для макроэлектродов [27], а скорость спада емкостного тока, соответственно, выше. Искключительно высокая скорость спада емкостного тока на микроэлектродах открывает возможность проведения измерений в течение очень малых промежутков времени, что представляет большой интерес для использования таких электродов в импульсных методах вольтамперометрии и в проточных системах (см. разд. 2.5 и гл. 6).

Токи, возникающие на микроэлектродах, весьма малы и лежат в нано- и пикоамперном диапазоне. Измерение таких токов требует специального оборудования. Эту проблему можно устранить, если соединить параллельно множество микроэлектродов. При использовании массива из N микроэлектродов сила тока

возрастает в N раз. Как отмечено ранее, массив может содержать несколько тысяч микроэлектродов. В этом случае ток имеет порядок нескольких микроампер. Такие токи можно регистрировать при помощи обычных полярографов.

Массивы микроэлектродов представляют большой интерес для использования в полевых условиях, поскольку с их помощью можно проводить прямые измерения без добавления фонового электролита. Вследствие высокой скорости массопереноса применение массивов микроэлектродов в инверсионной вольтамперометрии позволяет достичь высокой степеней концентрирования за короткое время и без перемешивания раствора.

Все преимущества, отмеченные выше для микроэлектродов, сохраняются и для их массивов, но лишь в том случае, если отдельные электроды массива работают независимо друг от друга. Это означает, что диффузионные области отдельных микроэлектродов не должны перекрываться: расстояние между микроэлектродами должно быть не менее чем в 20 раз больше их радиуса. При меньших расстояниях, например порядка двух радиусов, массив микроэлектродов ведет себя как единый макроэлектрод. Эти соображения необходимо учитывать при производстве массивов микроэлектродов.

На рис. 3.18 схематически изображены различные микроэлектроды. Они могут иметь форму сферы, полосы, тонкой проволоочки, диска, кольца, вложенных друг в друга структур и организованы в массивы. Материалами электродов служат главным образом платина и углерод.

Существуют различные технологии изготовления микроэлектродов. Первоначально такие электроды, главным образом дисковой и цилиндрической формы, изготавливали вручную, вплавляя или впрессовывая углеродные волокна либо тонкие проволоочки благородных металлов в вязкую подложку — расплавленное стекло, эпоксидную смолу. Такая технология крайне трудоемка и к настоящему времени устарела. Сейчас производство микроэлектродов ленточной и «пальцеобразной» формы осуществляют главным образом путем фотолитографического травления или снятия осажденного защитного слоя (англ. «lift-off») (рис. 3.19).

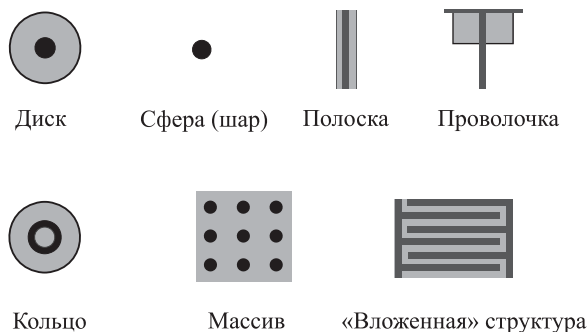


Рис. 3.18. Типичные формы микроэлектродов [27]

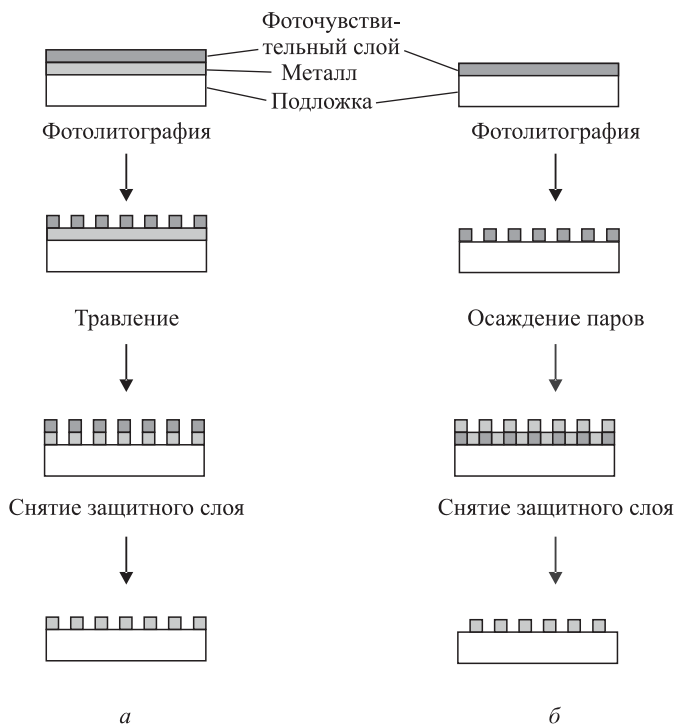


Рис. 3.19. Фотолитографическая технология производства микроэлектродов. *а* — метод травления, *б* — метод «lift-off» [26]

В методе травления исходным материалом служит подложка с последовательно нанесенными на нее слоями металла и фоточувствительного материала. Защитный фоточувствительный слой после облучения (при помощи маски) и последующего проявления приобретает требуемую структуру. Этот процесс называется литографическим. Затем вытравляют открывшиеся участки металла и удаляют защитный слой. В методе «lift-off» фоточувствительный слой наносят непосредственно на подложку и подвергают литографическому процессу, после чего покрывают образовавшуюся структуру тонким слоем металла (распылением или осаждением паров). После этого фоточувствительный слой, покрытый частицами металла, удаляют [28]. Применяют и лазерную технологию изготовления микроэлектродов. В этом случае поверхность материала электрода покрывают слоем полимера и при помощи лазера выжигают в нем микроскопические отверстия. В работе [29] описана технология изготовления тонкослойных микроэлектродов и их использование для диагностики окружающей среды.

Технология трафаретной печати позволяет производить микроэлектроды *одноразового использования*. Для этого на керамическую или пластмассовую подложку наносят сначала слой модифицированной графитовой пасты, а затем слой полимера, оставляющий непокрытыми только отдельные микроучастки графита круглой формы (рис. 3.20).



Рис. 3.20. Микрофотография поверхности массива микроэлектродов одноразового использования производства фирмы Ecossensor. Диаметр отдельных электродов 40 мкм. $\times 100$

Одноразовые микроэлектродные массивы, производимые фирмой Ecossensor, содержат на одной пластмассовой подложке не только множество рабочих электродов, но также хлоридсеребряный электрод сравнения и вспомогательный электрод (рис. 3.21). Технология изготовления одноразовых микроэлектродов позволяет производить массивы самой разнообразной структуры, например массив из 250 отдельных рабочих электродов диаметром 40 мкм с общей активной поверхностью около 0,30 мм² или массив из более чем 1000 электродов диаметром 10 мкм и общей активной поверхностью около 0,1 мм². Такие электроды довольно недороги и не являются «одноразовыми» в строгом смысле слова, однако могут использоваться лишь небольшое число раз.

Особый тип массивов микроэлектродов был разработан в Мельбурне в отделе минералов Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization

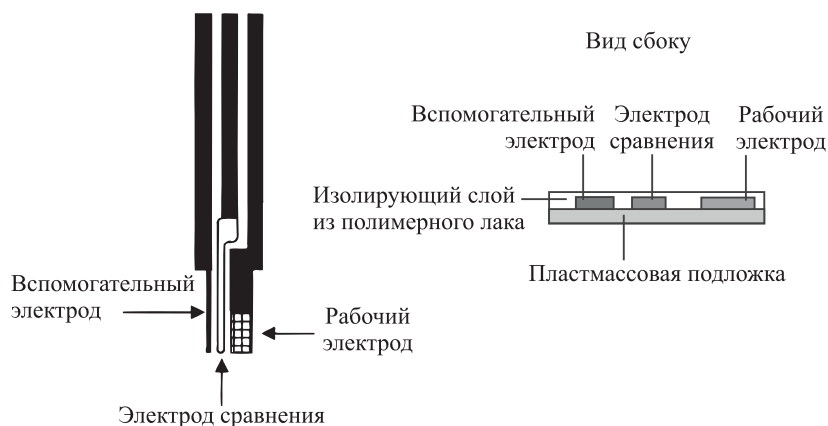


Рис. 3.21. Схема массива микроэлектродов одноразового использования производства фирмы Ecossensor. Длина электрода 4,5 см, ширина 1 см

(CSIRO). В этих микроэлектродах использованы угольные волокна диаметром около 7 мкм, которые случайным образом распределяются в эпоксидной смоле (рис. 3.22). Такие электроды носят торговое название *RAM[®]-электродов* (англ. *Random Assemblies of Microdisks* — случайные ансамбли микродисков). Отдельные волокна такого электрода имеют контакт с металлической пластиной. *RAM[®]-электроды* могут иметь площадь поперечного сечения от нескольких квадратных миллиметров до нескольких квадратных сантиметров и различное число активных углеродных волокон (до нескольких тысяч), что позволяет определять различные токи [30].

В отличие от описанных типов микроэлектродов графитовые микроэлектроды *Ultratrace* производства фирмы Metrohm AG не имеют определенной микроструктуры. Корпус такого электрода состоит из пористого графита, пропитанного эпоксидной смолой. Микроскопическое исследование показало, что электрохимически активные частицы углерода распределены на поверхности электрода нерегулярно, а расстояния между ними неодинаковы. Поэтому диффузионные области, соответствующие отдельным частицам, могут перекрываться. Однако поскольку поверхность таких электродов неровная, диффузионный режим вблизи множества выступающих частиц углерода носит полусферический характер, типичный для микроэлектродов. Вольт-амперограммы, зарегистрированные на электродах *Ultratrace*, характеризуются частичным перекрыванием диффузионных полей.

По технологии, сходной с технологией производства электродов *Ultratrace*, изготавливают так называемые *одноразовые толстопленочные графитовые электроды*. Их получают, смешивая графитовый порошок с эпоксидной смолой и нанося полученную смесь на пластмассовую подложку. По своим характеристикам такие электроды сходны с *RAM[®]-электродами*. Их поверхность можно модифицировать. Они применяются главным образом в инверсионной вольтамперометрии (см. разд. 5.5) [31, 32].

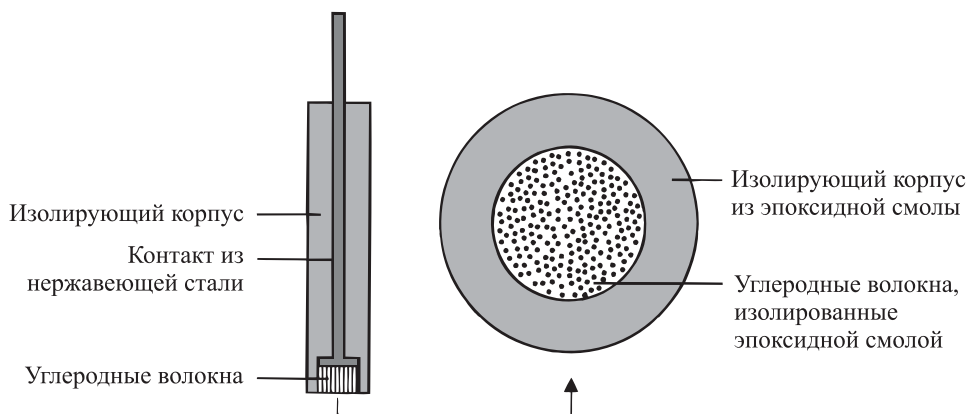


Рис. 3.22. Упрощенная схема *RAM[®]-электрода* производства CSIRO/Melbourne

3.6. Электроды сравнения

Электроды сравнения служат для измерения потенциала рабочего электрода. Кроме того, при работе по двухэлектродной схеме они служат проводниками тока. Отметим, что в настоящее время используют преимущественно трехэлектродную схему ячейки, поэтому данная функция для электродов сравнения неактуальна.

Основополагающими требованиями к электродам сравнения являются малое омическое сопротивление и неполяризуемость. Это означает, что при протекании через электрод небольшого тока его потенциал не должен изменяться. В случае высокого сопротивления электрода наблюдается значительное падение напряжения IR , искажающее форму вольт-амперной кривой.

Электрод в виде донной ртути (слой ртути на дне ячейки площадью несколько квадратных сантиметров), использованный Гейровским, или серебряная проволока совмещают в себе функции электрода сравнения и вспомогательного электрода. Однако их потенциал зависит от состава фонового раствора. Если же покрыть поверхность металла слоем малорастворимого соединения $Hg(I)$ или $Ag(I)$, то потенциал такого электрода становится постоянным.

В настоящее время в аналитической практике в качестве электродов сравнения используют, как правило, *электроды второго рода*, главным образом *хлоридсеребряные* и *каломельные* (рис. 3.23). Ранее чаще применяли *насыщенный каломельный электрод* (нас. к. э.; англ. SCE — saturated calomel electrode).

Пористое стекло на кончике корпуса электрода обеспечивает жидкостное соединение внутреннего электролита (KCl) с исследуемым раствором — как правило, менее концентрированным и имеющим другой состав. Вместо порис-

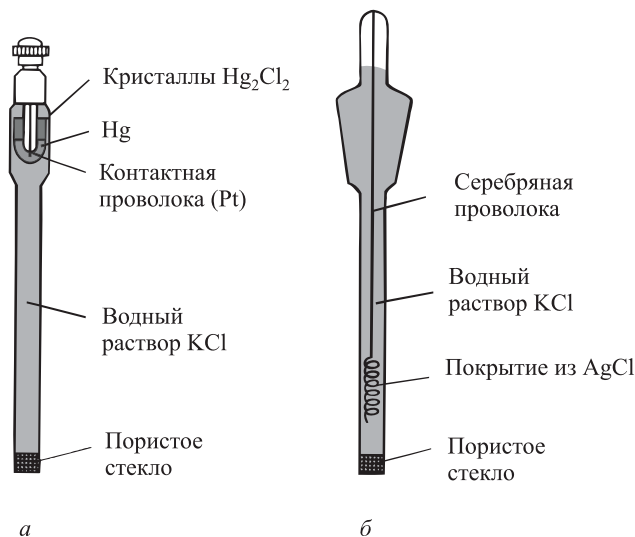


Рис. 3.23. Устройство электродов сравнения. а — каломельный электрод, б — хлоридсеребряный электрод

того стекла можно использовать пробку из пористой пластмассы, агар-агара или желатина. Если в анализируемый раствор нежелательно попадание галогенид-ионов, электрод сравнения погружают в отдельный раствор, который соединяют с исследуемым при помощи солевого мостика с раствором KNO_3 .

На рис. 3.24 приведены наиболее распространенные электроды сравнения и их потенциалы относительно стандартного водородного электрода. Наряду с каломельными и хлоридсеребряными электродами в качестве электродов сравнения используют ртутно-сульфатный и амальгамные таллиевые электроды. Следует отметить так называемый таламидный электрод, потенциал которого почти не зависит от температуры. Он состоит из 40%-ной амальгамы таллия, TlCl и насыщенного или 3 М раствора KCl .

Все значения потенциалов полувольт или пиков имеют смысл только при указании, относительно какого электрода сравнения они измерены. По традиции эти величины приводят по отношению к насыщенному каломельному электроду, который раньше был самым распространенным, но сейчас почти повсеместно заменен на насыщенный хлоридсеребряный.

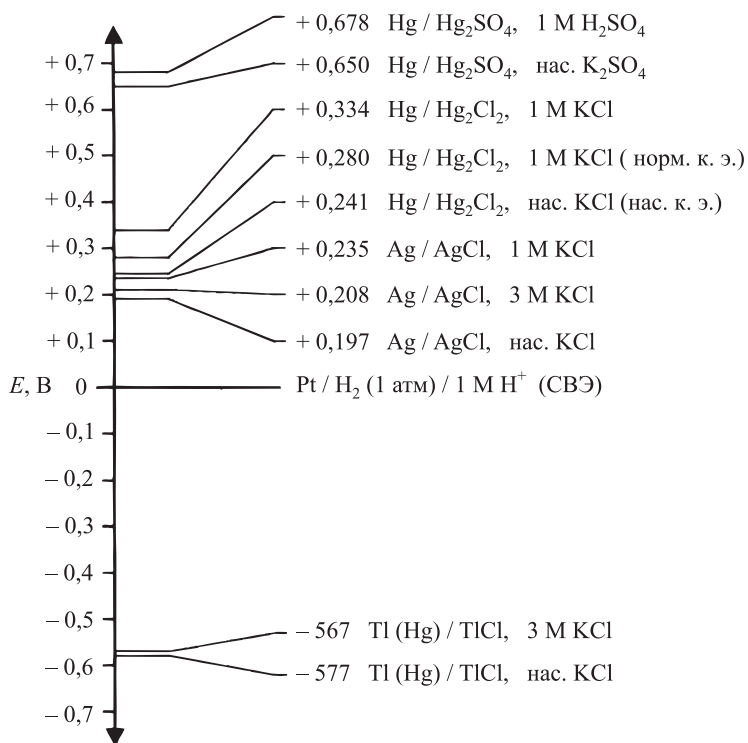


Рис. 3.24. Потенциалы некоторых электродов сравнения (измерены при 25 °C относительно стандартного водородного электрода)

3.7. Обработка данных и вычисления

Вольт-амперные зависимости обрабатывают графическими или численными методами. Для точного определения величины предельного или пикового тока из измеренного сигнала следует вычесть остаточный ток при соответствующем потенциале. На рис. 3.25 показаны различные виды вольт-амперных кривых и способы их графической обработки.

В идеализированном случае можно считать, что остаточный ток мало зависит от потенциала. Графическая обработка вольт-амперных кривых в этом случае осуществляется проще всего (рис. 3.25, *a* и *б*). Однако в большинстве реальных случаев остаточный ток изменяется с изменением потенциала, причем часто нелинейно. Для таких случаев существуют многочисленные эмпирические правила обработки вольт-амперограмм. Важно в пределах одной серии измерений, в первую очередь в ходе градуировки, придерживаться одного и того же способа обработки.

При работе с малыми концентрациями на высоких чувствительностях прибора установление точного хода изменения остаточного тока всегда представляет собой серьезную проблему. Если есть такая возможность, следует записать вольтамперную кривую фоновой раствора, не содержащего определяемого компонента, а затем вычесть ее из кривой для анализируемого раствора. Такое

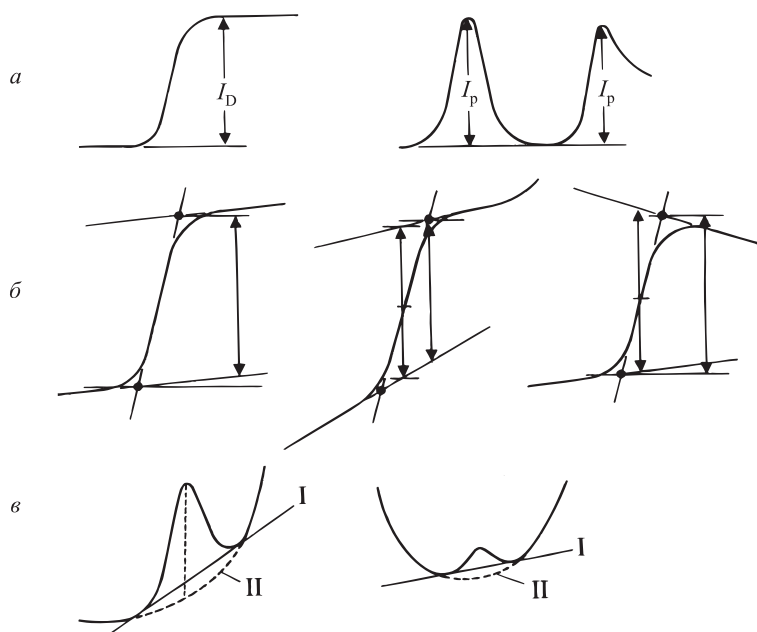


Рис. 3.25. Способы обработки вольт-амперных кривых. *a* — определение высоты волны или пика в идеальном случае (постоянный остаточный ток); *б* — в случае небольшого линейного возрастания остаточного тока; *в* — при значительной нелинейной зависимости остаточного тока от потенциала методом касательных (линейной интерполяции) (I) или нелинейной интерполяции (II)

вычитание можно произвести визуально, накладывая друг на друга обе вольтамперограммы (на листах прозрачной бумаги) или численно, в том числе при помощи компьютера [33–35].

Сильно искривленные вольт-амперные зависимости обрабатывают при помощи линейной (метод касательных, рис. 3.25, б) или нелинейной интерполяции (рис. 3.25, в). При использовании метода касательных градуировочные зависимости — особенно в области низких концентраций — могут оказаться нелинейными и не всегда проходят через начало координат.

Наилучшие результаты получаются при численной аппроксимации базовой линии полиномами, коэффициенты которых вычисляются из координат точек вольтамперограммы, лежащих по обе стороны пика [36, 37]. Такую обработку осуществить особенно легко при использовании полярографов, оснащенных компьютерами. В этом случае возможно зарегистрировать вольт-амперную зависимость в цифровом виде с малым временным шагом и сразу же ее обработать.

Обычно первым шагом обработки данных является автоматический поиск резко выпадающих значений, которые необходимо удалить. После удаления такое значение заменяют средним из двух соседних. Затем вольт-амперную кривую сглаживают при помощи движущегося «окна» — отрезка, содержащего определенное заранее заданное число точек и перемещающегося вдоль оси абсцисс (оси потенциалов). Значения, находящиеся внутри «окна», пересчитывают по специальным формулам с использованием коэффициентов, зависящих от числа точек внутри «окна». Применение принципа сглаживания кривых при помощи движущегося «окна» продемонстрировано на рис. 3.26.

Следующим шагом обработки вольт-амперограмм является нахождение пиков и определение их параметров. Для этого вольтамперограмму обычно дифференцируют (рис. 3.27). На полученной производной кривой программа обработки данных ищет минимумы и максимумы. Минимум, следующий за максимумом на производной кривой, соответствует катодному пику (восстановления) на исходной кривой, максимум, следующий за минимумом, —

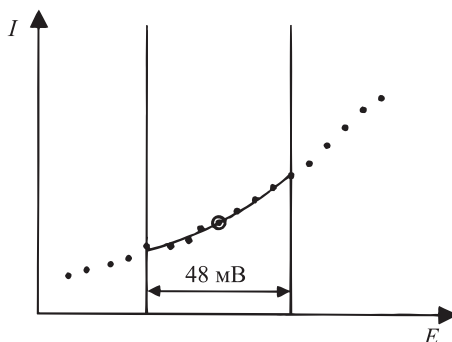


Рис. 3.26. Сглаживание вольт-амперной кривой при помощи движущегося «окна», содержащего 9 точек

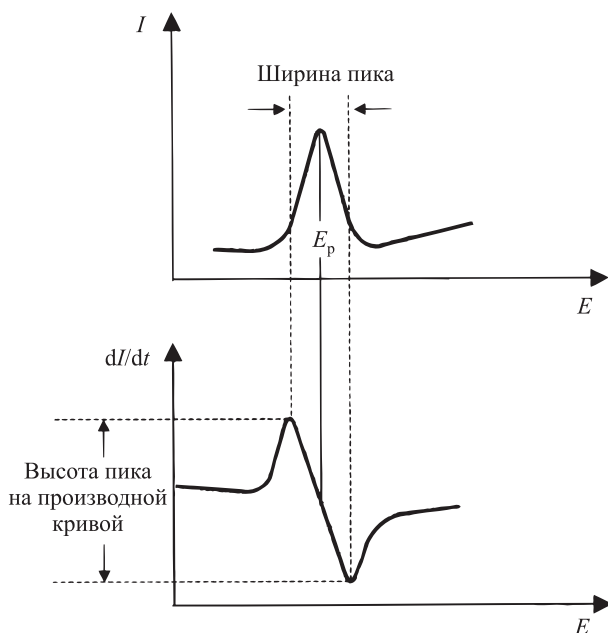


Рис. 3.27. Распознавание пиков при помощи исходной (вверху) и производной (внизу) вольт-амперограммы

анодному пику (окисления). Из положений минимумов и максимумов производной кривой рассчитывают положение (потенциал в максимуме) исходного пика и его ширину.

После выявления всех пиков программа воссоздает ход базовой линии (остаточного тока) и вычисляет высоты пиков в максимумах за вычетом величины остаточного тока при соответствующем потенциале. Аналогично происходит обработка полярограмм, имеющих форму волн (ступенчатую). Результат обработки может быть представлен в виде высоты пика (волны) или площади пика (рис. 3.28). Искривленные базовые линии аппроксимируют полиномиальными или экспоненциальными зависимостями. Существуют аналогичные способы обработки данных для разделения близко расположенных пиков.

После этого полученные значения высот пиков (либо волн) или их площадей необходимо перевести в соответствующие им величины концентраций. Для этого служат градуировочные зависимости, построенные или способом *внешних стандартов*, или *способом добавок*. Перед выполнением новой серии анализов следует проверить или определить заново параметры (наклон, диапазон линейности) ранее построенных градуировочных зависимостей, поскольку при изменении условий эксперимента, особенно при использовании нового капилляра или значительном изменении температурных условий, параметры могут измениться.

При использовании способа добавок концентрации определяемого компонента можно рассчитать следующим образом. Пусть к анализируемому раство-

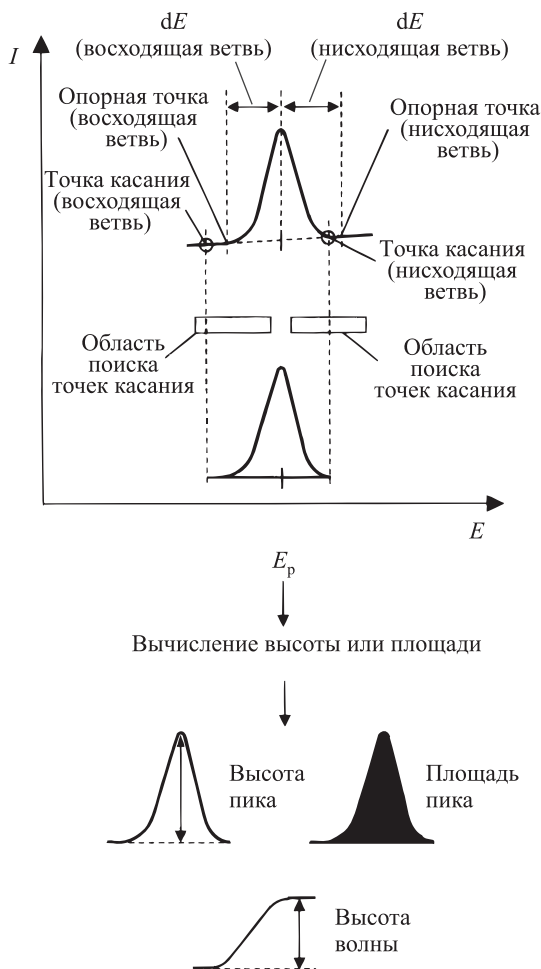


Рис. 3.28. Определение положения базовой линии и оценка высоты пика, площади пика или высоты волны

ру объемом V , содержащему определяемый компонент с концентрацией c_x , добавлена порция стандартного раствора того же компонента объемом v с концентрацией c . Если аналитический сигнал (высота или площадь пика, высота волны) для анализируемого раствора равен h , а для раствора с добавкой — H , то

$$c_x = \frac{h \cdot c \cdot v}{H \cdot (V + v) - V \cdot h} \quad (48)$$

Наибольшая точность в этом случае достигается при использовании достаточно высоких (но не выходящих за пределы диапазона линейности — *от перев.*) концентраций добавки. Требование линейности градуировочной зависимости при использовании способа добавок является строго обязательным.

Добавление стандартного раствора можно выполнять вручную при помощи микропипетки или автоматически при помощи дозатора (автобюретки). Автоматические дозаторы (например, Dosimat 685 или Dosino 700 фирмы Metrohm AG; рис. 3.29) позволяют полностью автоматизировать весь процесс градуировки методом добавок. При помощи аналогичных дозаторов, снабженных устройствами для заполнения и опорожнения бюреток, можно вводить различные вспомогательные растворы и тем самым еще больше автоматизировать процесс полярографического и вольтамперометрического анализа. Если прибор к тому же оснащен устройством для смены растворов (например, VA-Autosampler 695 фирмы Metrohm AG, позволяющий анализировать до 80 проб; рис. 3.30), то можно анализировать целые серии проб в полностью автоматическом режиме.

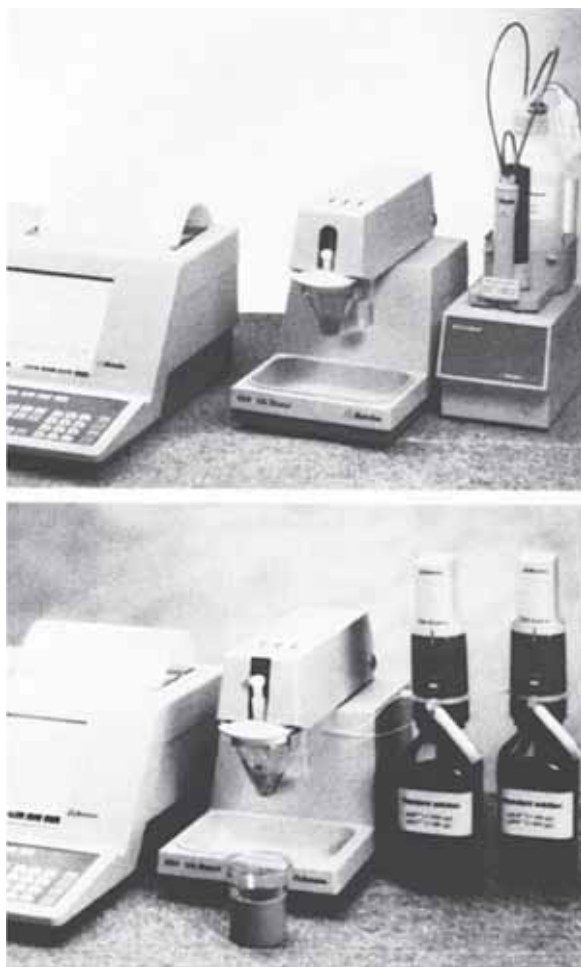


Рис. 3.29. Автоматические дозаторы Dosimat 685 (*вверху*) и Dosino 700 (*внизу*) в сочетании с вольтамперометрическим стендом VA-Stand 747 и полярографом 746 VA Trace Analyzer фирмы Metrohm AG



Рис. 3.30. Устройство для смены растворов VA-Autosampler 695 в сочетании с дозатором Dosino и измерительными блоками 746 VA Trace Analyzer и VA Stand 747 фирмы Metrohm AG

Литература

1. Tschöpel P, Kotz L, Schulz W, Veber M, Tölg G (1980) *Fresenius J Anal Chem* 302:1
2. Knapp G (1985) *Intern J Environ Anal Chem* 22: 71
3. Дёрфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
4. Chen H-Y, Neeb R (1984) *Fresenius J Anal Chem* 319: 240
5. Bruttel P.A, Schafer J (1990) *Aufschlußtechniken in der voltammetrischen Spurenanalyse*, Monographie der Metrohm AG, Herisau (Schweiz)
6. Kroder H, Bauer K-H (1994) *Vom Wasser* 82: 269
7. Kolb M, Rach P, Schäfer J, Wild A (1992) *Fresenius J Anal Chem* 342: 341
8. Wahdat F, Neeb R (1989) *Fresenius J Anal Chem* 335: 748
9. Pisch J, Schafer J, Frahne D (1993) *GIT Fachz Lab* 6: 500
10. Köthe J, Bitsch R (1992) *Fresenius J Anal Chem* 343: 717
11. Sander S, Henze G (1995) *GIT Fachz Lab* 39:1120
12. Collet P, Matter L, Thomas B (1990) *Lebensmittelchemie* 44: 3
13. Knapp G (1984) *Fresenius J Anal Chem* 317: 213
14. Schramel P, Hasse S, Knapp G (1987) *Fresenius J Anal Chem* 326:142
15. Dunemann L (1989) in B.Welz (Hrsg) 5. Colloquium *Atomspektrometrische Spurenanalytik*, Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen p 593
16. Schramel P, Hasse S (1993) *Fresenius J Anal Chem* 346: 794
17. Wasiak W, Ciskewska A (1996) *Anal Chim Acta* 335: 201
18. Kemp AJ, Brown CJ (1990) *Analyst* 115: 1197
19. Kuss HM (1992) *Fresenius J Anal Chem* 343: 788

20. Heyrovský J (1960) Polarographisches Praktikum, 2. Aufl, Springer-Verlag, Berlin
21. von Sturm F, Ressel M (1962) Fresenius J Anal Chem 186: 63
22. Neeb R, Kiehnast I, Narayanan A (1972) Fresenius J Anal Chem 262: 339
23. Lindquist J (1974) J Electroanal Chem 52: 37
24. Monien H, Specker H, Zinke K (1967) Fresenius J Anal Chem 225: 342
25. Montenegro MI, Queirós MA, Daschbach JL (1991) (Eds) Microelectrodes: Theory and Applications, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Boston
26. Schiewe J, Bond AM, Henze G (1999) Voltammetrische Spurenanalyse mit Mikroelektroden in Henze G, Köhler M, Lay JP (Hrsg) Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen, Wiley-VCH, Weinheim p 121
27. Heinze J (1993) Elektrochemie mit Ultramikroelektroden, Angew Chem 105:1327
28. Niwa O (1995) Electroanalysis with Interdigitated Array Microelectrodes, Electroanalysis 7:606
29. Köhler M et al. (1999) Dünschicht-Mikroelektroden in Henze G, Köhler M, Lay JP (Hrsg) Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen, Wiley-VCH, Weinheim p 99
30. Fletcher S (1994) Microelectrodes, Chemistry in Australia, Feb p 80
31. Brainina Kh Z, Ivanova AV, Malakhova NA (1997) Disposable Thick Film Modified Graphite Electrodes for Stripping Voltammetry, Anal Chim Acta 349: 85
32. Brainina Kh Z, Henze G, Stojko N, Malakhova NA, Faller C (1999) Thick-film graphite electrodes in stripping voltammetry, Fresenius J Anal Chem 364: 285
33. Bond AM, Grabaric BS (1978) Anal Chim Acta 101: 309
34. Brown SD, Kowalski BR (1979) Anal Chim Acta 107: 13
35. Bond AM, Grabaric BS (1979) Anal Chem 51:337
36. Untereker DF, Sherwood WG, Martinchek GA, Reidhammer TM, Bruckenstein S (1975) Chem Instrument 6: 259
37. Bauer K-H, Neeb R (1988) Fresenius J Anal Chem 330: 17

В основе полярографического определения простых или комплексных неорганических ионов и органических веществ лежат процессы восстановления на рабочем электроде, которые могут сопровождаться кинетическими, каталитическими или адсорбционными явлениями. При определении органических веществ в результате адсорбции ионов или молекул на поверхности электрода могут протекать, кроме того, процессы, вызывающие изменение емкости двойного электрического слоя.

Полярографический анализ проводят главным образом в водных растворах. При определении органических или металлоорганических соединений для повышения их растворимости, а также при анализе экстрактов хелатов металлов могут использоваться и водно-органические среды или чистые органические растворители.

4.1. Определение элементов

Полярографическим методом можно определить все элементы, химические формы которых восстанавливаются на ртутном электроде в области потенциалов, ограниченной, с одной стороны, процессом анодного растворения ртути, а с другой — процессами катодного восстановления катионов фонового электролита или ионов водорода. Границы и протяженность рабочей области потенциалов в полярографии зависят от состава фонового электролита и величины рН раствора (см. разд. 3.3).

В табл. 4.1 приведены условия определения (составы фоновых электролитов и потенциалы полуволн) элементов, наиболее часто определяемых полярографическим методом (более подробную информацию о величинах потенциалов полуволн и полярографических пиков см. в работах [1–8]). В случае обратимых процессов потенциалы полуволн практически совпадают с потенциалами пиков на квадратно-волновых и переменноточковых полярограммах; для необратимых процессов потенциалы пиков для этих методов несколько смещены в более отрицательную область. В дифференциальной импульсной полярографии потенциалы пиков E_p смещены в сторону более или менее отрицательных значений по сравнению с потенциалами соответствующих полуволн $E_{1/2}$ в зависимости от полярности амплитуды модулирующего напряжения (знака ΔE ; см. уравнение (43)).

К обратимым электродным реакциям относятся, в частности, процессы, при которых продуктом восстановления является растворимый в ртути металл. Вольт-амперные кривые для таких элементов хорошо выражены, а их определение не встречает особых трудностей. Примерами могут служить свинец, медь, таллий и кадмий.

Элементы, малопригодные для полярографического определения, в табл. 4.1 не приведены. К ним относятся трудно восстанавливаемые ионы *щелочных* и *щелочноземельных металлов*, потенциалы полуволн которых в фоновых растворах на основе солей четвертичных аммониевых оснований расположены близко друг от друга в области около -2 В. Для таких элементов определение одного компонента в их смеси невозможно ни в водных растворах, ни в неводных (апротонных) растворителях. Приблизительно при таких же, весьма отрицательных, потенциалах восстанавливаются ионы *скандия, иттрия, лантана* и большинства *редкоземельных элементов*. Для их определения полярографический метод также малопригоден [5].

Ионы элементов в *высших степенях окисления* (например, V(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI) и др.) могут восстанавливаться в одну или несколько стадий. Если восстановление многостадийное, то отдельные стадии могут различаться как по числу передаваемых электронов, так и по степени обратимости процесса. Эти факторы влияют на величины регистрируемых аналитических сигналов (высоты отдельных волн или пиков) и, в конечном счете, на чувствительность определения. Наивысшая чувствительность достигается обычно тогда, когда восстановление происходит в одну стадию, а продукт восстановления связан в комплекс.

В качестве примера рассмотрим определение Cr(VI) методом дифференциальной импульсной полярографии (рис. 4.1). На фоне KNO_3 Cr(VI) восстанавливается в две стадии до Cr(II), образуя два пика, первый из которых соответствует восстановлению до Cr(III) (рис. 4.1, *а*). Если же в качестве фона использовать раствор $\text{Na}_2(\text{EDTA})$, то наблюдается единственный пик, соответствующий восстановлению Cr(VI) до Cr(II) (рис. 4.1, *б*).

Из рис. 4.1 видно, как число передаваемых электронов и степень обратимости процесса влияют на высоту пика. Трехэлектронный процесс восстановления Cr(VI) до Cr(III) необратим, поэтому первый пик (при потенциале $-0,30$ В) значительно меньше второго (при $-1,15$ В), соответствующего дальнейшему восстановлению до Cr(II). На полярограмме рис. 4.1, *б* наибольшую высоту имеет пик при $-1,20$ В, соответствующий восстановлению Cr(VI) до Cr(II) и позволяющий определять хром при концентрациях вплоть до 10^{-6} М.

Однако наивысшая чувствительность определения Cr(VI) достигается тогда, когда в качестве фона использовать смесь EDTA (или диэтиленetriаминпентауксусной кислоты, ДТПА) и нитрата натрия. В таком растворе протекают следующие процессы:

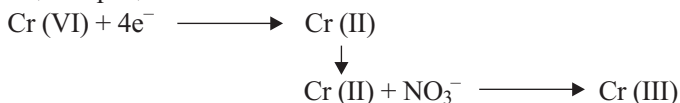


Таблица 4.1. Потенциалы полувольт (в вольтах) некоторых элементов в классической полярографии для различных фоновых электролитов^a

Элемент	2 М Н-ас + 2 М NH ₄ -ас	1 М NH ₃ + 1 М NH ₄ Cl	1 М KCl	1 М KCN	1 М NaF	1 М HCl
Al(III)	н. о.	н. о.	– 1,58 п.	н. о.	н. о.	н. о.
As(III)	– 0,94	– 1,61 п.	– 0,06 п.	н. о.	– 0,10 х.	– 0,37 х. – 0,61
Bi(III)	– 0,20 х.	н. о.	– 0,05 х.	п. (кат.)	– 0,43 х.	– 0,06 х.
Cd(II)	– 0,62 х.	– 0,76 х.	– 0,61 х.	– 1,14	– 0,56 х.	– 0,60 х.
Co(II)	н. о.	– 1,25	– 1,37	– 1,21 х.	– 1,40 х.	н. о.
Cr(III)	– 1,19 п.	– 1,33 х.↓	– 1,02	н. о.	н. о.	– 0,99 х.
Cr(VI)	н. о.	– 0,27 х. – 1,44 х. – 1,67	– 0,37 – 0,87 х.	– 0,88 – 1,27 п.	– 0,33 – 0,82	– 1,02 п.
Cu(II)	– 0,24 х.	– 0,19 х. – 0,45 х.	– 0,17	н. о.	+ 0,03 х.↓	– 0,19
Fe(II)	н. о.	– 1,43 х.	– 1,56 п. (кат.)	н. о.	– 1,42 х.	п. (кат.)
Fe(III)	– 0,01 – 0,23	н. о.↓	– 1,41 п.	н. о.	н. о.	н. о.
Mn(II)	н. о.	– 1,58 х.	– 1,54 х.	– 1,29 х.	– 1,50 х.	н. о.
Mo(VI)	– 0,62 х. – 1,14 – 1,29	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	– 0,07 п.
Ni(II)	– 1,08 х.	– 1,06 х.	– 1,02	– 1,31 х.	– 1,06 х.	н. о.
Pb(II)	– 0,46 х.	– 0,46 х.	– 0,40 х.	н. о.	– 0,42 х.	– 0,40 х.
Sb(III)	– 0,38 – 0,49 х.	– 0,80 х.	– 0,06 – 0,14 х.	– 0,87	– 0,56 – 0,76	– 0,11 х.
Sn(II)	– 0,12 х. – 0,62 х.	– 0,71	– 0,42 х.	– 0,86	– 0,30 х. – 0,65 – 0,77	– 0,44 х.
Sn(IV)	н. о.	н. о.	н. о.↓	н. о.	н. о.	– 0,45
Tl(I)	– 0,43 х.	– 0,45 х.	– 0,46	н. о.	– 0,42	– 0,45 х.
V(V)	п. (кат.)	– 1,11 – 1,29 п.	– 1,09 п. (кат.)	– 1,18 х.	– 1,00 п.	– 1,10 п.
W(VI)	– 0,25 п.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1,00 п. (кат.)
Zn(II)	– 1,04	– 1,31 х.	– 0,98 х.	н. о.	– 1,16 х.	– 0,98 п.

^a ас — ацетат; н.о. — не определяется в этом фоновом растворе; х. — хорошо выраженная волна; п. — плохо выраженная волна; кат. — каталитическая волна; ↓ — выпадение осадка.

Таблица 4.1 (продолжение)

Эле- мент	1 М NaOH	0,1 М KNO ₃	1 М KSCN	0,3 М триэта- ноламин	0,5 М тап- трат Na	0,1 М Na ₂ - EDTA	0,1 М цитрат Na
Al(III)	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
As(III)	– 0,24	– 0,10 х.	н. о.	– 0,15	н. о.	– 1,26* х.	– 0,31* х.
Bi(III)	– 0,67	– 1,16 п.↓	н. о.	– 0,86 х.	– 1,55 п. (кат.)	– 0,57* х.	– 0,80* х.
Cd(II)	– 0,81 п.	– 0,54 х.	– 0,61 х.	– 0,80	– 0,67*	н. о.	– 0,71* п.
Co(II)	н. о.	х. – 1,53	– 1,10	н. о.	– 1,56	н. о.	н. о.
Cr(III)	н. о.↓	– 0,86 – 1,00	– 1,00 х.	н. о.	– 1,61 п.	– 1,23 х.	н. о.
Cr(VI)	– 0,84 х.	– 0,31 – 1,09	– 0,40 – 0,99 х.	– 1,26 х.	– 0,36* – 0,89* – 1,74*	– 1,23* х.	– 0,76* х.
Cu(II)	– 0,34 – 0,42	н. о.	– 0,63	– 0,49	– 0,11 х.	– 0,29 х.	– 0,44
Fe(II)	– 1,54 п.↓	– 1,30 – 1,55 п. (кат.)	– 1,58	– 1,01 х. – 1,67	– 1,54* п.	– 0,12* х.	– 0,86* х. – 1,60* х.
Fe(III)	н. о.↓	– 1,28 п.	– 1,55 х.	– 0,98 х'. – 1,67	– 0,22* – 1,56* х.	– 0,14* х.	– 0,88* х. – 1,62* х.
Mn(II)	– 1,67 п.↓	– 1,45 п.	– 1,55	– 0,43 – 1,66 п.	– 1,55* х.	н. о.	н. о.
Mo(VI)	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	– 0,55* – 0,78* х.	н. о.
Ni(II)	н. о.↓	– 0,99 х.	– 0,65 х.	– 1,35	н. о.	н. о.	н. о.
Pb(II)	– 0,72 п.↓	– 0,35 х.	– 0,38 х.	– 0,90	– 0,62*	– 1,06* х.	– 0,72* х.
Sb(III)	– 0,41 – 1,17	– 0,18 х.	– 0,57 х. – 0,69	– 1,30 х.	н. о.	– 0,67*	– 0,36* – 0,98* х.
Sn(II)	– 0,82 – 1,14 х.	– 0,34 х.	– 0,44 х. – 1,58 х.	– 0,74 х. – 1,14 х.	– 0,57* – 0,86* – 1,09*	– 0,16*	– 0,86* х. – 1,11* х.
Sn(IV)	н. о.↓	н. о.	– 1,56	н. о.	н. о.	– 1,19* п.	н. о.
Tl(I)	– 0,44	– 0,42 х.	– 0,49 х.	– 0,44 х.	– 0,48* х.	– 0,47* х.	– 0,50* х.
V(V)	– 0,39 п.	– 1,02 п.	– 0,49 х.	– 0,34	– 0,36 п.	– 1,26*	– 0,79* – 1,14* х.
W(VI)	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	– 1,29* п.	н. о.
Zn(II)	– 1,57	– 0,96	– 1,00 х.	– 1,57	– 1,30* х.	н. о.	– 1,41* х.

* — потенциал измерен относительно нас. к. э. (смещен приблизительно на 0,04 В в катодную область по сравнению с потенциалом относительно нас. х. с. э.).

Все остальные потенциалы измерены относительно нас. х. с. э. при 25 °С.

Данные взяты из Metrohm Applications-Bulletin № 36.

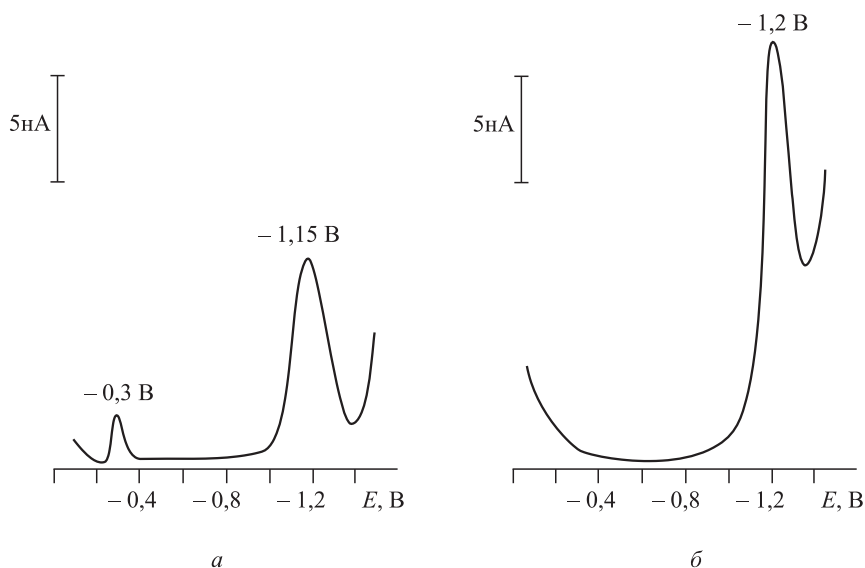


Рис. 4.1. Дифференциальные импульсные полярограммы Cr(VI) в различных фоновых растворах. *a* — 0,5 мг/л Cr(VI) в 10 мл 0,1 М KNO₃; *б* — 0,5 мг/л Cr(VI) в 10 мл 0,1 М Na₂(EDTA). Рабочий электрод — статический ртутный капельный, электрод сравнения — х. с. э. (3 М KCl). Область развертки от -0,1 до -1,4 В

Нитрат-ион, выступая в качестве окислителя, переводит Cr(II), образовавшийся в результате электрохимического восстановления, обратно в более высокую степень окисления Cr(III). При этом возникает каталитический ток, позволяющий определять хром вплоть до концентраций порядка 10^{-8} М [9].

Пример 1. Полярографическое определение хрома [10]

Объекты анализа

Поверхностные воды, питьевая вода, сточные воды, биологические образцы.

Пробоподготовка

1. В морской и питьевой воде, не содержащей значительных количеств органических веществ, хром в степени окисления +6 можно определять полярографически без специальной пробоподготовки. Если в пробе присутствует Cr(III), его предварительно окисляют до Cr(VI). Для этого пробу подкисляют серной кислотой (1 мл 0,15 М H₂SO₄ на 100 мл пробы), добавляют 10 мл 0,1%-ного раствора (NH₄)₂S₂O₈ и кипятят до полного разложения пероксодисульфата аммония. По охлаждении раствор разбавляют особо чистой водой до 100 мл.

2. При анализе сточных вод, содержащих значительные количества органических веществ, пробу предварительно облучают ультрафиолетовой лампой при 90°C в течение 12 ч в присутствии пероксида водорода (10 мкл 30%-ного H₂O₂ на 100 мл пробы). Наряду с окислением органических веществ пероксид водорода окисляет также хром до Cr(VI). В ходе облучения pH раствора должен быть больше 4. При pH < 4 окисление хрома неполное.

В биологических пробах хром определяют после разложения смесью H₂SO₄ и H₂O₂.

Исходный стандартный раствор

2,829 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 1 л особо чистой воды. Раствор имеет концентрацию 1 г/л Cr(VI). Рабочие растворы готовят разбавлением исходного.

Определение хрома в области концентраций более 10 мкг/л

К пробе или ее раствору, полученному после пробоподготовки (после проведения разложения), добавляют 10 мкл этилендиамина, 150 мкл ледяной (96–100%) уксусной кислоты, 200 мкл концентрированного раствора аммиака, устанавливают pH 6,8 при помощи растворов КОН или уксусной кислоты и пропускают через раствор ток азота в течение 10 мин. Регистрируют полярограмму в дифференциальном импульсном режиме в области от +100 до –170 мВ отн. х. с. э. (3 М KCl). Потенциал пика находится вблизи –120 мВ.

При концентрации Cr(VI) > 1 мг/л пробу необходимо предварительно разбавить.

Определение хрома в области концентраций менее 10 мкг/л

В раствор вводят диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТПА), которая образует комплекс с Cr(III), который образуется при электрохимическом восстановлении Cr(VI). В составе этого комплекса Cr(III) восстанавливается до Cr(II), который в присутствии нитрат-ионов каталитически окисляется вновь до Cr(III).

Фоновый электролит

В 100 мл особо чистой воды растворяют 1,64 г CH_3COONa , 1,96 г ДТПА и 21,3 г $NaNO_3$.

Ход определения

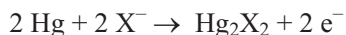
К аликвоте анализируемого раствора объемом 20 мл добавляют 5 мл раствора фонового электролита, устанавливают pH 6,2 раствором NaOH и пропускают ток азота в течение 5 мин. Регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в области от –1,0 до –1,5 В отн. х. с. э. (3 М KCl). Вблизи –1,20 В наблюдается пик, соответствующий восстановлению Cr(VI) до Cr(II). При проведении анализа на статическом ртутном электроде (висящая капля) без предварительного концентрирования предел обнаружения составляет 1–10 мкг/л. При электролитическом концентрировании в течение 60 с с последующим анализом методом инверсионной вольтамперометрии предел обнаружения составляет ~ 0,02 мкг/л.

В примере 27 (разд. 5.3) описано определение следов хрома методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии.

Аналогично хрому(VI) с использованием *каталитических токов* можно определять полярографическим методом с достаточно высокой чувствительностью (до мкг/л и ниже) Mo(VI), W(VI), V(V), Ti(IV) и U(VI). В качестве окислителей в фоновый электролит вводят NO_3^- или ClO_3^- [5].

Из *анионов* полярографически можно определять бромат-, иодат- и периодат-ионы, проводя восстановление до соответствующих галогенид-ионов [11], а также сульфит-ионы — по реакциям восстановления до SO_3^{2-} , $S_2O_4^{2-}$ или $S_2O_3^{2-}$ (надо следить за pH раствора). Опубликован обзор [12] по полярографическому определению серосодержащих анионов.

Анионы, не способные к восстановлению, но образующие малорастворимые соединения с Hg_2^{2+} , можно определять косвенно с помощью электрохимической реакции



При этом из-за окисления материала электрода (Hg) на полярограмме обычно в области отрицательных потенциалов наблюдаются анодные волны или пики (рис. 2.6). Таким образом можно определять анионы Cl^- , Br^- и I^- ; для определения же S^{2-} и CN^- при концентрациях порядка мкг/л используют метод дифференциальной импульсной полярографии [15].

Пример 2. Полярографическое определение сульфидов и сульфитов [13]

Объекты анализа

Медицинские препараты (растворы для инъекций), сточные воды, воды для поглощения промышленных газов, фотографические растворы и др.

Фоновые электролиты

2 М NaOH и ацетатный буферный раствор, состоящий из 0,2 М NaOH и 0,4 М CH_3COOH .

Исходные стандартные растворы

1 г/л S^{2-} в 0,01 М NaOH и 1 г/л SO_3^{2-} в особо чистой воде (все растворы должны быть освобождены от кислорода).

Определение сульфид-ионов

Определение основано на окислении ртути до Hg(II) с образованием HgS. Анализ проводят методом дифференциальной импульсной полярографии. К 10–20 мл особо чистой воды добавляют 1 мл 2 М раствора NaOH, удаляют кислород в течение 5 мин и добавляют аликвоту (1–10 мл) водного раствора анализируемого образца.

Дифференциальную импульсную полярограмму регистрируют в области от $-0,55$ до $-0,90$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Потенциал пика находится вблизи $-0,75$ В. Градуировочная зависимость имеет область линейности в интервале от 2 мкг/л до 2 мг/л.

Определение сульфит-ионов

Определение проводят в ацетатном буферном растворе. При этом происходит восстановление SO_3^{2-} до SO_2^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

К 10 мл буферного раствора добавляют около 9 мл особо чистой воды, удаляют кислород в течение 5 мин и добавляют аликвоту (1–10 мл) водного раствора анализируемого образца.

Дифференциальную импульсную полярограмму регистрируют в области от $-0,40$ до $-0,85$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Потенциал пика находится вблизи $-0,61$ В. Градуировочная зависимость имеет область линейности в интервале от 2 до 300 мг/л сульфит-ионов.

Замечания

- Во избежание потерь сульфид- и сульфит-ионов после добавления пробы (или стандартного раствора) повторно не удаляют кислород из раствора.
- Если сульфиды и сульфиты определяют при совместном присутствии, то сначала регистрируют полярограмму сульфид-ионов в щелочной среде.
- В присутствии тиосульфат-ионов наблюдается пик при $-0,28$ В, который также можно использовать в аналитических целях.

Потенциалы полуволн и пиков анионов смещаются к более отрицательным значениям тем сильнее, чем меньше произведения растворимости их соединений со ртутью. Анионы со значительно различающимися произведениями растворимости можно в некоторых случаях определять раздельно в их смеси. Например, в 0,1 М NaOH для цианид-иона равен $E_{1/2} = -0,22$ В, для сульфид-иона $E_{1/2} = -0,77$ В (отн. нас. к. э.); пределы обнаружения этих ионов — 10^{-7} – 10^{-6} М [5]. Полярография — один из немногих методов, позволяющих определять цианид-ионы в присутствии сульфидов.

Пример 3. Полярографическое определение цианид-ионов [14]

Объекты анализа

Промышленные сточные воды.

Фоновый электролит

11,2 г КОН растворяют в ~800 мл особо чистой воды, добавляют 12,4 г борной кислоты и разбавляют до 1 л. В полученном щелочном растворе при необходимости устанавливают pH 10,2.

Исходный стандартный раствор

2,503 г KCN растворяют в 0,01 М КОН и разбавляют особо чистой водой до 1 л. Концентрация полученного раствора составляет 1000 мг/л CN^- . Рабочие растворы готовят разбавлением исходного раствором КОН.

Определение цианид-ионов

К 20 мл раствора фонового электролита добавляют аликвоту 20 мл анализируемого раствора и удаляют растворенный кислород. Дифференциальную импульсную полярограмму регистрируют в области потенциалов от 0 до $-1,0$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Потенциал пика находится вблизи $-0,24$ В. Градуировочная зависимость имеет область линейности в интервале от 0,01 до 10 мг/л цианид-ионов.

Замечания

- Определению цианидов не мешают 1000-кратный избыток фосфатов, нитратов и сульфатов и значительные количества хлоридов.
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ не влияют на результаты определения.
- Цианиды можно определять в присутствии сульфидов (например, в продуктах отгонки сточных вод).
- При использовании предварительной отгонки в виде HCN предел обнаружения цианидов можно снизить до 5 мкг/л CN^- [15].

Для полярографического определения фосфатов и силикатов можно использовать восстановление соответствующих гетерополисоединений с молибдат-ионами (12-молибдофосфатов и 12-молибдосиликатов) [16, 17]. Чтобы избежать мешающих влияний, гетерополикислоты предварительно отделяют экстракцией в органическую фазу от избытка полярографически активных молибдат-ионов, а заодно и от других мешающих примесей. Такое косвенное полярографическое определение можно проводить как непосредственно в органической фазе, так и после рекстракции в водных растворах. Существуют многочисленные данные по изучению электрохимического поведения и возможности определения различных гетерополикислот [18].

Описанный способ анализа, называемый экстракционно-полярографическим, используется для определения различных неорганических ионов и позволяет не только увеличить селективность, но и — благодаря экстракционному концентрированию — чувствительность определения [19]. Чаще всего экстракцию неорганических ионов проводят в форме ионных ассоциатов или хелатов (тиокарбаматов, 8-оксихинолинов и др.) [20]. Примером может служить определение алюминия(III), потенциал полуволны которого в нейтральных и слабокислых фоновых растворах находится в области $-1,7$ В, а сигнал искажается вследствие восстановления компонентов фона. Сложным образом ведет себя и титан(IV), легко гидролизующиеся ионы которого в нейтральных и кислых фоновых растворах дают плохо выраженные необратимые волны. Для обоих элементов решение проблем состоит в экстракции их оксихинолиновых комплексов с последующим полярографическим определением в органической фазе. Пределы обнаружения составляют несколько мкг/л [21а].

Таким способом титан можно определять в растворах, полученных после вскрытия (под давлением, в смеси HF и HNO_3) образцов керамических материалов. При использовании дихлорметана в качестве растворителя для экстракции и $0,1$ М раствора гидрофторфосфата тетрабутиламмония (ГФФТБА) в диметилформамиде в качестве фоновой электролиты пик титана на дифференциальной импульсной полярограмме наблюдается при $-1,3$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Добавление Al(III) к раствору после вскрытия позволяет связать избыток фторид-ионов и устранить ряд мешающих влияний. На рис. 4.2 изображены полярограммы титана и градуировочный график, построенный методом добавок [21б].

Подобно титану, алюминий может экстрагироваться хлороформом в виде комплекса с 8-оксихинолином. Затем хлороформ отгоняют, остаток растворяют в диметилформамиде и проводят съемку полярограммы [21а].

Полярографическое восстановление Al(III) проводят в диметилформамиде в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований в качестве фоновой электролиты. При этом возникает необратимая волна с $E_{1/2} = -1,82$ В (отн. нас. к. э.), что позволяет определить алюминий в интервале концентраций 10^{-4} – 10^{-2} М в присутствии Ca^{2+} ($E_{1/2} = -2,22$ В) и Mg^{2+} ($E_{1/2} = -2,20$ В). Наличие воды до 2% не влияет на вид полярограммы [22].

Алюминий можно определять косвенно по реакции с органическими красителями, такими как солохром фиолетовый RS, эриохромовый фиолетовый BA, суперхром гарнет Y или пентахром фиолетовый R. Концентрацию металла находят или по уменьшению тока восстановления свободного красителя, или по величине сигнала образующегося соединения. Аналогично можно определять цирконий, торий и бериллий [5].

Важным достоинством полярографии в сравнении со многими другими методами анализа является возможность определения не только общего содержания элемента, но и содержания его в отдельных степенях окисления или химических формах. Необходимое условие этого — достаточное различие в положениях сигналов отдельных форм.

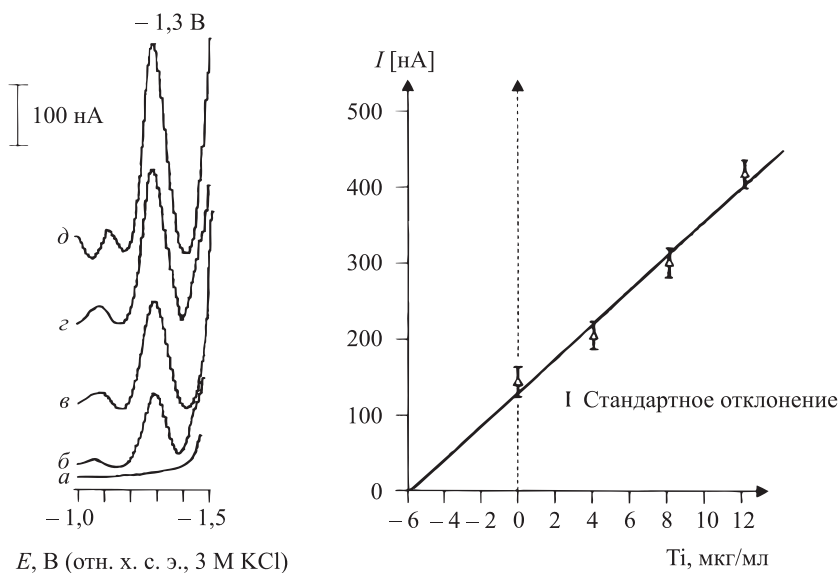


Рис. 4.2. Полярографическое определение титана в образце керамики после вскрытия и экстракции дихлорметаном. Полярограммы: *а* — фоновый электролит (раствор ГФФТА в CH_2Cl_2 , 15 г/л); *б* — анализируемый раствор (6 мкг/мл Ti); *в-д* — анализируемый раствор с добавками Ti (4, 8 и 12 мкг/мл соответственно). Найдено титана в растворе: 5,7 мкг/мл

Селективное определение степеней окисления и форм существования элементов необходимо ввиду того, что они часто характеризуются различными токсикологическими свойствами и различным поведением в окружающей среде. Например, Cr(VI) — сильный клеточный яд, а Cr(III) выполняет важные биохимические функции в процессах обмена углеводов и жиров, поэтому в этой степени окисления хром является жизненно важным элементом. Полярография позволяет раздельно определять Cr(VI) и Cr(III) (рис. 4.1). Полярографическим методом можно раздельно определять также Fe(II) и Fe(III). На рис. 4.3 изображены дифференциальные импульсные полярограммы Fe(II) и Fe(III) при их определении в растворах гальванических ванн для цинкования. Другими примерами использования полярографии для определения форм существования элементов могут служить определение Sn(II) и Sn(IV) или Au(I) и Au(III) в растворах гальванических ванн [23].

Полярография позволяет одновременно определять не только различные формы одного и того же элемента, но и различные элементы (*многоэлементный полярографический анализ*). На рис. 4.4 приведена дифференциальная импульсная полярограмма смеси ионов таллия, кадмия, никеля, кобальта и железа(III).

Условием одновременного полярографического определения является различие в потенциалах полуволн компонентов не менее чем на 150 мВ. В противном случае следует изменить состав фонового раствора, например, вводя ком-

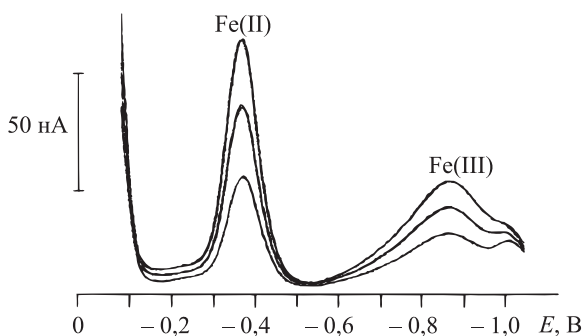


Рис. 4.3. Определение Fe(II) и Fe(III) в растворах гальванических цинковых ванн, содержащих 65 г/л Zn^{2+} , 100 г/л H_2SO_4 и 100 г/л Na_2SO_4 . Полярограммы зарегистрированы после добавления $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до концентрации 0,1 М при pH 10,3. Потенциалы пиков (отн. х. с. э., 3 М KCl): Fe(II) $-0,34$ В, Fe(III) $-0,85$ В. Найдено методом добавок: Fe(II) 608,3 мг/л, Fe(III) 440,9 мг/л. Данные из бюллетеня приложений V-61 фирмы Metrohm AG

плексообразующие реагенты. Комплексообразование не только изменяет потенциалы полуволн, но может изменить также форму полярографических кривых. Форма кривой даже улучшается, если комплексное соединение восстанавливается более обратимо, чем исходная форма определяемого иона.

Для комплексообразования в полярографии используют главным образом простые неорганические (F^- , Cl^- , CN^- , OH^- , PO_4^{3-} , NH_3 и др.) или хелатообразующие (EDTA, цитрат, тартрат, оксалат и др.) лиганды.

Влияние комплексообразования на разделение пиков на дифференциальных импульсных полярограммах показано на рис. 4.5 на примере раздельного

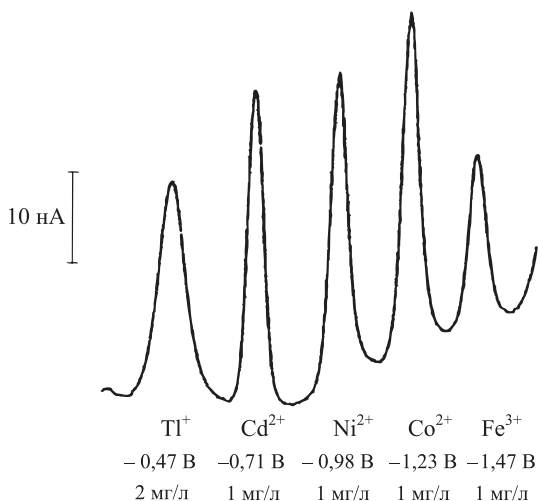


Рис. 4.4. Одновременное определение TI^+ , Cd^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} методом дифференциальной импульсной полярографии. Статический ртутный электрод, рабочая область — от $-0,2$ до $-1,7$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Фоновый электролит — смесь 20 мл 0,04 М сульфосалициловой кислоты, 0,2 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 1 мл 25%-ного раствора аммиака

определения Pb^{2+} и Pb^{2+} , Cd^{2+} и In^{3+} и Ni^{2+} и Co^{2+} . В водных растворах KCl полярграфические пики Pb^{2+} и Pb^{2+} расположены очень близко друг от друга и сливаются (рис. 4.5, 1а), а в растворе NaOH они разделяются (рис. 4.5, 1б), что обусловлено образованием гидроксипломбат-иона. При этом пик свинца смещается в катодную область, а пик таллия, не образующего гидроксо-комплексов, остается на том же самом месте (см. табл. 4.1). Разделение пиков Cd^{2+} и In^{3+} (рис. 4.5, 2а и 2б) достигается благодаря комплексообразованию кадмия с иодид-ионами. Для разделения пиков Ni^{2+} и Co^{2+} к раствору добавляют пиридин (рис. 4.5, 3а и 3б).

Почти все платиновые металлы в обычных фоновых растворах восстанавливается до металлов уже под действием материала электрода — металлической ртути. Однако в растворах, содержащих комплексообразующие лиганды, можно получить хорошо выраженные полярграммы платиновых металлов. В частности, рутений при концентрациях порядка мг/л можно определять в цитратных [24], а палладий — в аммиачных растворах. На рис. 4.6 изображены дифференциальные импульсные полярграммы для определения палладия в фармацевтическом продукте [25].

В работе [26] приведен обзор данных по полярграфическому поведению платиновых металлов.

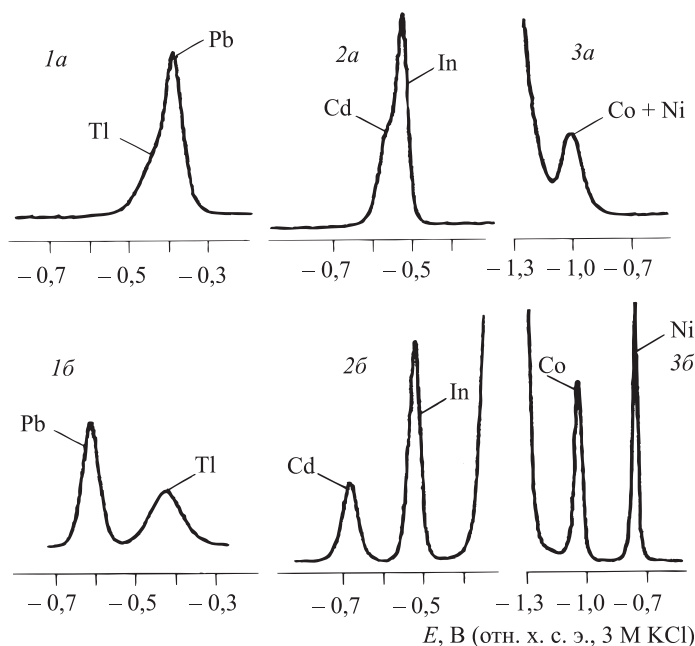


Рис. 4.5. Влияние комплексообразования на разделение дифференциальных импульсных полярграфических кривых.

1 — Pb^{2+} + Tl^{+} на фоне 0,1 М KCl (1а) и на фоне 0,1 М KCl + 0,1 М NaOH (1б)

2 — Cd^{2+} + In^{3+} на фоне 0,1 М HCl (2а) и на фоне 0,1 М HCl + 2 М KI (2б)

3 — Co^{2+} + Ni^{2+} на фоне 0,1 М HCl (3а) и на фоне 0,1 М HCl + 2 М пиридин (3б)

Концентрация каждого определяемого вещества 10^{-4} М

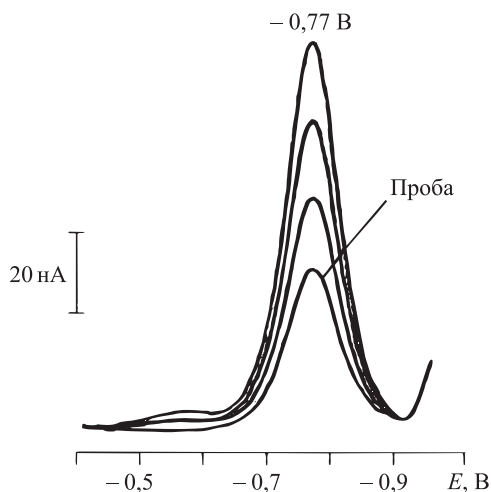


Рис. 4.6. Определение палладия в образце фармацевтического препарата методом дифференциальной импульсной полярографии после его разложения в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 . Фоновый электролит: аммиачно-хлоридный буфер с pH 7,0. Потенциал пика $-0,77$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Найдено методом добавок 50 мкг/г Pd [25]

Определение *ртути, золота и серебра* возможно только на электродах из графита, стеклоуглерода или благородных металлов и, таким образом, относится не к полярографии, а к вольтамперометрии [5].

Рений (VII) в условиях полярографического анализа восстанавливается в нейтральных, кислых и щелочных средах. В 1–6 М HCl образуется единственная волна с потенциалом полуволны от $-0,51$ до $-0,21$ В отн. нас. к. э. Сходным образом протекает его восстановление и в сернокислых растворах [27, 28]. Если раствор рения предварительно частично восстановить электролитически [29], то высота волны уменьшается. Рений(III) не дает полярографической волны. Потенциалы полуволн Re(VII) и Re(IV) при одинаковой кислотности раствора различаются между собой. Все эти факты указывают на то, что электрохимическое восстановление рения происходит в две стадии:



но на классических полярограммах волны, соответствующие отдельным стадиям, сливаются в одну. При использовании варианта полярографии с лучшей разрешающей способностью, например квадратно-волновой полярографии, можно наблюдать отдельные стадии. Как видно из рис. 4.7, в солянокислом растворе на полярограмме Re(VII) наблюдаются два пика. При той же кислотности Re(IV) дает единственный пик, потенциал которого совпадает с потенциалом второго пика на полярограмме Re(VII). Он соответствует восстановлению рения до степени окисления +3 (ср. рис. 4.7, а и б). В отличие от солянокислых растворов, в сернокислых растворах Re(VII) восстанавливается только до Re(IV). Все эти процессы являются необратимыми. Их протекание зависит от pH среды [27].

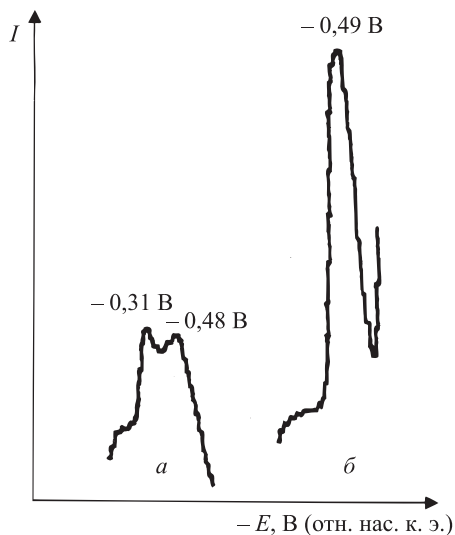


Рис. 4.7. Квадратно-волновые полярораграммы: *а* — $1 \cdot 10^{-5}$ М Re(VII); *б* — $1 \cdot 10^{-5}$ М Re(IV) в 2 М НСl [28]

Более высокая чувствительность определения рения достигается в нейтральных и щелочных растворах Re(VII). В этом случае полярорафическая волна соответствует многоэлектронному процессу. Фоновым электролитом служит раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ с pH 8. Рений можно определять в минералах, горных породах и металлургических продуктах после отделения рения отгонкой или экстракцией. Для вскрытия образцов можно использовать спекание с оксидом кальция [30, 31].

Вследствие ограниченной чувствительности полярорафию можно использовать для определения элементов лишь при их концентрациях не ниже мг/л. Для более низких концентраций (мкг/л — нг/л, т. е. млрд⁻¹ или трлн⁻¹) необходимо использовать метод инверсионной вольтамперометрии, в котором определяемый компонент предварительно концентрируют на стационарном рабочем электроде (см. гл. 5).

Полярорафический анализ играет очень важную роль в определении органических веществ в объектах окружающей среды, лекарственных препаратах, продуктах питания, а также в клинических исследованиях.

4.2. Определение органических соединений

В процессе электропревращения органические молекулы не отделены от поверхности электрода слоем молекул растворителя, а находятся в непосредственном контакте с поверхностью электрода, т. е. в адсорбированном состоянии (ср. расположение неорганических ионов в двойном электрическом слое; рис. 1.6). Адсорбция органических молекул определяется их лиофоб-

ным характером и зависит от потенциала электрода, природы вещества и растворителя.

Роль адсорбционных процессов для определения органических соединений весьма разнообразна. Они могут затруднять (ингибировать) протекание электродной реакции, если определяемое вещество вытесняется более сильно адсорбируемым соединением. Адсорбция лежит в основе определения поверхностно-активных веществ (ПАВ), поскольку при их адсорбции значительно изменяется емкость двойного электрического слоя. В этом случае аналитическим сигналом служит емкостный ток, причем особенно высокая чувствительность достигается при использовании переменного тока полярографии (см. разд. 2.7, тензаметрия). Важное значение процессы адсорбции имеют и для концентрирования органических или металлоорганических соединений при их определении методом анодной либо катодной инверсионной вольтамперометрии (см. гл. 5).

В ряде случаев (для альдегидов, органических кислот, моносахаридов и производных пиридина), когда электропревращение сопровождается предшествующей или последующей химической реакцией, полярографическое определение основано на использовании кинетических токов.

Для определения соединений, снижающих перенапряжение выделения водорода на ртутном электроде (алкалоидов, белков, различных серосодержащих органических веществ), можно использовать каталитические волны водорода.

Органические соединения, образующие малорастворимые соединения со ртутью, можно определять при помощи анодных токов или катодной инверсионной вольтамперометрии после анодного концентрирования (см. разд. 5.2).

Однако чаще всего органические вещества определяют по их токам восстановления или окисления. Электропревращение органических веществ протекает по отдельным связям либо функциональным группам. Их характер зависит от нуклеофильных или электрофильных свойств соединения. На рис. 4.8 приведены области потенциалов, которые можно использовать для определения органических веществ различных классов по их токам восстановления или окисления.

К соединениям, способным к окислению, относятся ароматические и полиароматические углеводороды, ароматические амины и гидроксисоединения, а также индол и его производные, фталоцианины и другие вещества. Для их определения особый интерес представляет жидкостная хроматография с вольтамперометрическим или амперометрическим детектированием (см. разд. 6.1).

В табл. 4.2 приведены функциональные группы с указанием класса органических соединений, восстанавливающиеся на ртутном электроде в условиях полярографического анализа.

Электрохимически неактивные органические вещества можно перевести в электроактивные соединения посредством нитрования, нитрозирования, окисления, гидролиза и других подходящих химических реакций, а затем определить полярографическим методом.

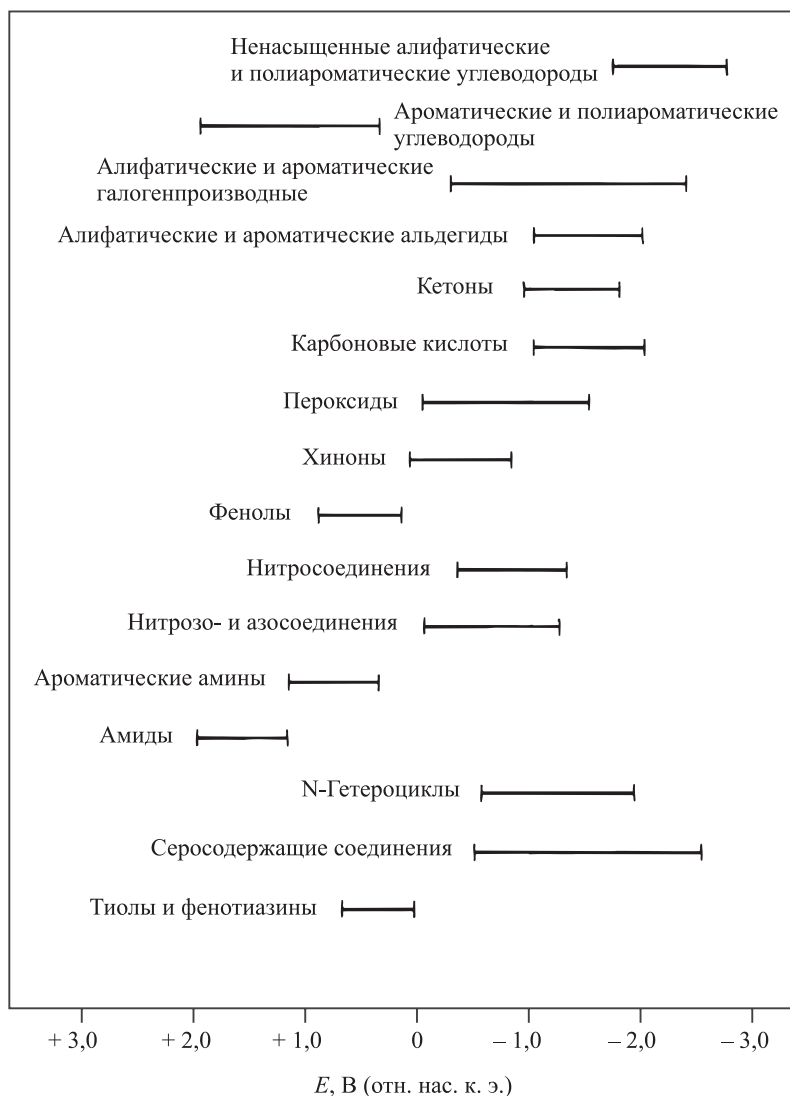


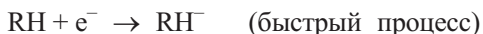
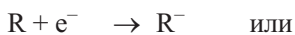
Рис. 4.8. Области потенциалов полуволн (пиков) различных органических соединений

Для определения строения органической молекулы представляют интерес корреляции, наблюдаемые в пределах класса органических соединений, между потенциалами полуволн (пиков) и структурными параметрами (характеризующими стереоизомерию, константами заместителей и др.). Кроме того, выводы о строении молекулы можно сделать, анализируя величины токов, связанных с кинетическими параметрами химической реакции [32]. В целом же для структурных исследований метод полярографии имеет меньшее значение, чем для определения содержаний органических веществ [33–39].

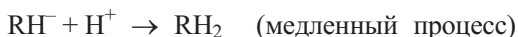
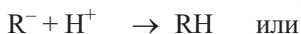
Таблица 4.2. Способные к восстановлению функциональные группы, которые можно определять полярографическим методом

Функциональная группа	Соединения
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$ $-\text{C}\equiv\text{C}-$	Ненасыщенные алифатические и (поли)ароматические углеводороды с сопряженными двойными и тройными связями или с сопряженными двойными связями
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{X} \\ \end{array}$	Галогензамещенные алифатические и ароматические углеводороды, за исключением фторпроизводных
$\diagup \text{C}=\text{O}$	Алифатические и ароматические альдегиды, кетоны и хиноны
$-\text{O}-\text{O}-$	Алифатические и ароматические пероксиды и гидропероксиды
$-\text{NO}_2$ $-\text{NO}$	Алифатические и ароматические нитро- и нитрозосоединения
$-\text{N}=\text{N}-$	Азосоединения
$\diagup \text{C}=\text{N}-$	Производные бензодиазепина, пиридина, хинолина, акридина, пиримидина, триазина, оксимы, гидразоны, семикарбазоны
$-\text{S}-\text{S}-$	Дисульфиды
$\diagup \text{C}=\text{S}-$	Производные тиобензофенона
$-\text{SO}-$	Диарил- и алкиларилсульфоксиды
$-\text{SO}_2-$	Диарил- и алкиларилсульфоны
$-\text{SO}_2\text{NH}-$	Диарил- и алкиларилсульфамиды
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Me} \\ \end{array}$	Металлоорганические соединения

Насыщенные углеводороды, а также углеводороды с изолированными двойными или тройными связями не способны к полярографическому восстановлению. Восстановление ненасыщенных углеводородов с сопряженными двойными или тройными связями, а также с сопряженными двойными связями (например, аллен) протекает при весьма отрицательных потенциалах ($-2,0$ В и ниже). В то же время увеличение числа двойных связей или наличие ароматических колец благоприятствует восстановлению [40]. Такие отрицательные значения потенциалов восстановления обусловлены не столько собственно процессами переноса электронов



сколько кинетически затрудненным присоединением протона



Ввиду этих обстоятельств такие соединения лучше определять непрямым методом, например после перевода их в легко восстанавливаемую форму. Примером может служить полярографическое определение стирола после его перевода в псевдонитрозит при действии нитритов.

Пример 4. Полярографическое определение стирола в образцах полистирола и сополимеров [41]

Для определения полистирола, который полярографически неактивен, его переводят в легко восстанавливаемый псевдонитрит действием NaNO_2 .

Объекты анализа

Продукция из полистирола (например, стаканчики для йогурта).

Пробоподготовка

Около 1 г измельченной пробы растворяют в 15 мл диоксана, добавляют 110 мл ледяной уксусной кислоты и отфильтровывают.

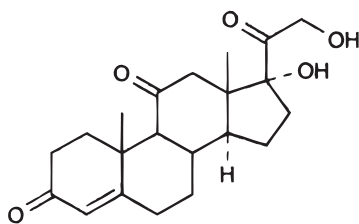
Исходный стандартный раствор стирола

В мерной колбе объемом 100 мл растворяют 100 мг стирола в 3 мл диоксана и добавляют 22 мл ледяной уксусной кислоты. Затем добавляют 1,25 мл 50%-ного раствора нитрита натрия, оставляют на 20 мин, добавляют 20 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и разбавляют до 100 мл особо чистой водой. Полученный раствор, содержащий 1 г/л стирола, устойчив в течение одного месяца. Рабочие растворы готовят разбавлением исходного.

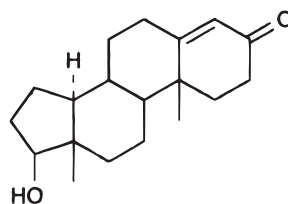
Определение стирола

К 10 мл раствора пробы добавляют 0,5 мл 50%-ного раствора NaNO_2 , оставляют при комнатной температуре на 20 мин, а затем добавляют 10 мл особо чистой воды и 5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия. Из раствора удаляют воздух током азота и регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в области потенциалов от 0 до $-0,4$ В. Потенциал пика находится вблизи $-0,24$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Нижняя граница определения составляет ~ 5 мг/кг.

Полярографически активны те двойные связи, которые сопряжены с карбонильной группой или находятся в гетероцикле (например, для пиридина или хинолина). Например, 3-кетостероиды кортизон (I) и тестостерон (II) определяют по реакции восстановления двойной связи между C_4 и C_5 .



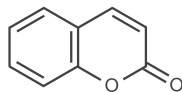
Кортизон (I)



Тестостерон (II)

Определение проводят методом дифференциальной импульсной полярографии в 50%-ном метаноле на фоне перхлората тетраэтиламмония. Пики наблюдаются при $-1,77$ В (I) и $-1,84$ В (II) отн. нас. к. э.

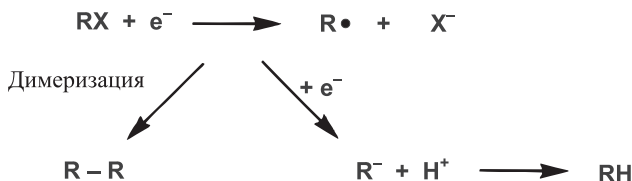
Определение кумарина также основано на восстановлении двойной связи, сопряженной с карбонильной группой [43].



Кумарин

Полиароматические углеводороды восстанавливаются с трудом (потенциалы полуволн составляют от ~ -2 до $-2,7$ В в 75%-ном диоксане на фоне иодида тетраэтиламмония). Эти соединения лучше определять в анодной области.

Галогензамещенные углеводороды (кроме фторпроизводных) способны к восстановлению в условиях полярографического анализа. В основе электродной реакции лежит одно- или двухэлектронный переход.

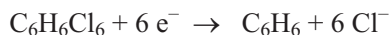


Итог процесса зависит от соотношения скоростей димеризации и присоединения второго электрона [5]. Ввиду увеличения деформируемости и уменьшения электроотрицательности атомов от хлора к бром и затем к йоду восстановление галогенпроизводных аналогичного состава — как алифатических, так и ароматических — в этом ряду облегчается. Например, в диметилформамиде на фоне 0,05 М бромиды тетраэтиламмония потенциалы полуволн (отн. нас. к. э.) составляют $-2,55$ В для хлорбензола, $-2,24$ В для бромбензола и $-1,64$ В для йодбензола. Как правило, ароматические галогенпроизводные восстанавливаются труднее, чем алифатические.

Восстановление тетрахлорида углерода в водно-диоксановых растворах (75 : 25) на фоне 0,05 М бромиды тетраэтиламмония протекает в две стадии, которым соответствуют потенциалы полуволн $-0,78$ и $-1,71$ В. Для второй стадии потенциал полуволны практически совпадает с потенциалом полуволны восстановления хлороформа ($-1,69$ В). В других растворителях тетрагалогениды углерода в ходе полярографического анализа могут восстанавливаться в три стадии до моногалогенпроизводных (дальнейшее восстановление до метана происходит при потенциалах, лежащих вне рабочей области).

Сходным образом протекает восстановление галогенпроизводных этана. Атомы галогена, находящиеся при одном и том же атоме углерода, последовательно замещаются на атомы водорода по радикальному механизму. В частности, трихлорэтан на первой стадии восстанавливается до дихлорэтана. Атомы галогена при соседних атомах углерода отщепляются в ходе двух быстро следующих друг за другом стадий. При этом образуются молекулы с двойными или тройными связями [44].

В большинстве случаев на полярограммах органических соединений с несколькими атомами галогенов наблюдается несколько волн. При этом потенциалы полуволн тем положительнее, чем больше атомов галогенов содержит молекула. Кроме того, потенциалы полуволн зависят от пространственного расположения атомов галогенов. Так, среди стереоизомерных гексахлорциклогексанов легче всего восстанавливается γ -изомер, обладающий наиболее сильным инсектицидным действием [5].



Полярографические свойства *галогензамещенных карбоновых кислот* зависят от природы и числа заместителей. В то время как монохлоруксусная кислота полярографически неактивна, дихлоруксусная кислота в щелочной среде образует полярографическую волну, параметры которой зависят от pH. Трихлоруксусная кислота восстанавливается в одну стадию при $\text{pH} < 3,1$ и в две стадии — в диапазоне pH от 7,7 до 11,3.

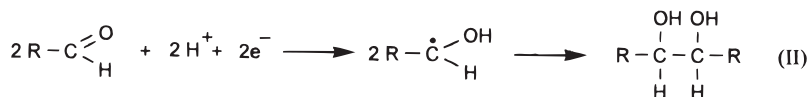
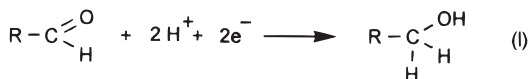
Гормон щитовидной железы тироксин (фениловый эфир 3,5,3',5'-тетраиодтирозина) в 0,5%-ном растворе Na_2CO_3 в 40%-ном этаноле на фоне 1%-ного раствора иодида тетраметиламмония восстанавливается в три стадии (потенциалы полуволн $-1,20$, $-1,42$ и $-1,70$ В отн. нас. к. э.) [45].

Полярографическое восстановление *алифатических альдегидов* происходит в щелочных растворах после их дегидратирования с образованием спиртов (I) или гликолей (II).

Дегидратация:



Восстановление:



Полярограммы насыщенных альдегидов состоят из одной волны, высота и потенциал полуволны которой зависят от pH. Ненасыщенные альдегиды с сопряженной системой из карбонильной группы и углерод-углеродной связи, например акролеин или кротоновый альдегид, восстанавливаются в две стадии.

Методом дифференциальной импульсной полярографии алифатические альдегиды можно определять в диапазоне концентраций от мг/мл до мкг/мл. На рис. 4.9 приведены полярограммы формальдегида.

Наряду с одноатомными альдегидами полярографическим методом можно определять и *двухатомные альдегиды*, такие как глиоксаль, фталевый альдегид,

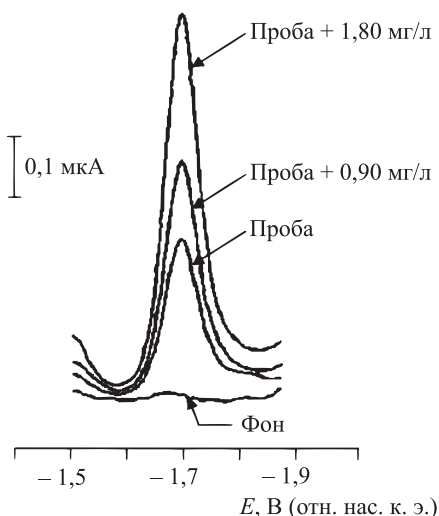


Рис. 4.9. Определение формальдегида методом дифференциальной импульсной полярографии на фоне раствора LiOH (см. пример 5)

глутаровый альдегид, а также моносахариды (альдозы) (табл. 4.3). Полярографически активен и антибиотик стрептомицин. При pH 13,8 его альдегидная группа восстанавливается при $E_{1/2} = -1,45$ В (одна волна на полярограмме) [5, 37].

Методом дифференциальной импульсной полярографии можно легко и быстро, без предварительного разделения определить следы маннозы в манните (такой контроль необходим при производстве лекарственных препаратов), а также следы ацетальдегида в этаноле или формальдегида в крахмале [46].

Если алифатические альдегиды восстанавливаются только в щелочной среде, то *ароматические альдегиды* полярографически активны во всем диапазоне pH. В зависимости от pH фонового раствора наблюдается одна или две волны. Наличие дополнительных функциональных групп в ароматическом кольце, например нитрогруппы в молекуле нитробензальдегида, может привести к появлению дополнительных волн.

В табл. 4.3 приведены потенциалы полуволн для некоторых альдегидов, кетонов и сахаров.

Пример 5. Полярографическое определение формальдегида [47]

Формальдегид — токсичное вещество: вызывает аллергию; есть предположения о его канцерогенном действии. Предельно допустимая концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны составляет $0,6 \text{ мг/м}^3$. Одним из методов, при помощи которых формальдегид можно определять в объектах окружающей среды (воздухе жилых помещений, строительных материалах, табачном дыме и т. д.) при содержаниях вплоть до нескольких мкг/л, является дифференциальная импульсная полярография.

Таблица 4.3. Потенциалы полувольт некоторых альдегидов, кетонов и сахаров [5]

Соединение	Фон ^a	$E_{1/2}$, В
Альдегиды		
Формальдегид	Буферные растворы: pH 8,0 pH 10,7 pH 12,7	–1,46 (отн. нас. к. э.) –1,59 –1,71
Ацетальдегид	0,1 М LiOH	–1,89
Пропионовый альдегид	0,1 М LiOH	–1,92
Акролеин	Буферные растворы (pH 8,71–11,0)	1. –1,04 2. –1,44
Кротоновый альдегид	0,2 М ТМАОН в 50%-ном этаноле	1. –1,37 2. –1,80
Бензальдегид	0,1 М LiOH	–1,51
Фталевый альдегид	Ацетатный буфер, pH 5, 1,5%-ный этанола	1. –0,72 2. –1,09
Нитробензальдегид	0,092 М H_3PO_4 + 0,196 М ТМАОН в смеси этанол-диоксан	1. –0,8 В (отн. Ag/AgCl) 2. –1,1 3. –1,7
Гексагидробензальдегид	0,25 М LiOH	–1,9
Глиоксаль	0,1 М NH_4Cl	–1,5
Кетоны		
Ацетон	2,5 М $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ буфер	–1,62 (отн. Ag/AgCl)
Циклогексанон	1 М $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ буфер + 1%-ный этанол	–1,65
Ацетофенон	0,05 М ТВАОН в 50%-ном изопропанол	–1,15
Бензофенон	Буферный раствор (pH 7) + 0,1 М KCl в 25%-ном этаноле	–1,35
Антрон	Буферный раствор с pH 7 в 40%-ном диоксане	–1,41
Бензилацетон	0,1 М NH_4Cl	–1,06
α -Ионон	0,1 М LiCl в 50%-ном этаноле	–1,60
Флаван	0,05 М ТВАОН/ CH_3COOH в изопропанол	–1,35
Аллоксан	Фосфатный буфер, pH 7	–1,02
Бензоин	BR-буфер pH 1,3 pH 7,0 pH 11,6	–0,90 (отн. нас. к. э.) –1,39 –1,53
Сахара		
Аллоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,74 (отн. нас. к. э.)
Арабиноза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,54
Фруктоза	0,1 М LiCl	–1,76
Галактоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,55
Глюкоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,54
Ликсоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,50
Мальтоза	0,3 М KCl/КОН	–1,60
Манноза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,51
Рибоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,77
Сорбоза	0,1 М LiCl	–1,76
Ксилоза	Фосфатный буфер, pH 7	–1,50

^a ТМАОН — гидроксид тетраметиламмония, ТВАОН — гидроксид тетрабутиламмония, BR-буфер — буфер Бриттона–Робинсона.

Объекты анализа

Сточные воды, гальванические и другие растворы, пластмассы, ткани, пробы воздуха, пленочные материалы, ткани рыб.

Фоновый раствор

0,22 М LiOH + 0,22 М EDTA. Для этого 5,27 г LiOH и 7,44 г $\text{Na}_2(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в особо чистой воде и разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор формальдегида

Исходным раствором служит 37%-ный раствор формальдегида, точную концентрацию которого устанавливают титриметрически. Рабочий раствор с концентрацией 1 г/л готовят соответствующим разбавлением исходного. Раствор устойчив в течение ограниченного времени. Каждый день его необходимо готовить заново.

Пробоподготовка

- Пробы сточных вод и растворов гальванических ванн анализируют непосредственно.
- Пробы воздуха пропускают через 0,05 М NaOH для поглощения формальдегида.
- Пробы пластмасс и тканей размельчают и экстрагируют 0,05 М NaOH в течение 20 мин, встряхивая при помощи механического вибратора. Полученный раствор фильтруют.
- Прочие твердые образцы измельчают, отбирают пробу массой 1–5 г, взмучивают с 20 мл воды, добавляют 1 мл 30%-ной H_2SO_4 и отгоняют формальдегид с водяным паром, поглощая 0,05 М NaOH.

Определение формальдегида

Через 10 мл фонового раствора пропускают азот для удаления растворенного кислорода, добавляют 10 мл раствора пробы и снова удаляют кислород. После этого регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму ($\Delta E_A = -50$ мВ) в диапазоне от –1,4 до –1,8 В. Потенциал пика формальдегида находится вблизи –1,65 В отн. х. с. э. (3 М KCl). Определение следует проводить методом добавок, удаляя растворенный кислород током азота после введения каждой новой добавки. Пример полярографических кривых изображен на рис. 4.9.

Замечание

Возможно одновременное полярографическое определение формальдегида, ацетальдегида и ацетона в метаноле. В этом случае в фоновый раствор вводят сульфат гидразина, устанавливают pH 6,5 при помощи фосфатно-цитратного буферного раствора. Дифференциальную импульсную полярограмму (рис. 4.10) регистрируют в диапазоне от –0,8 до –1,6 В отн. х. с. э. (3 М KCl). Нижняя граница определяемых содержаний составляет несколько мкг/г.

Подобно альдегидам, полярографическую активность проявляют и *кетоны*. Среди *алифатических кетонов* насыщенные соединения восстанавливаются с большим трудом по сравнению с ненасыщенными. Ненасыщенные алифатические кетоны восстанавливаются до diketонов или насыщенных кетонов. Последние способны к дальнейшему восстановлению при более отрицательных потенциалах.

В водных и метанольных растворах полярограммы метилвинилкетона, изопропенилметилкетона и мезитилоксида состоят из одной или двух волн, что зависит от pH фонового раствора.

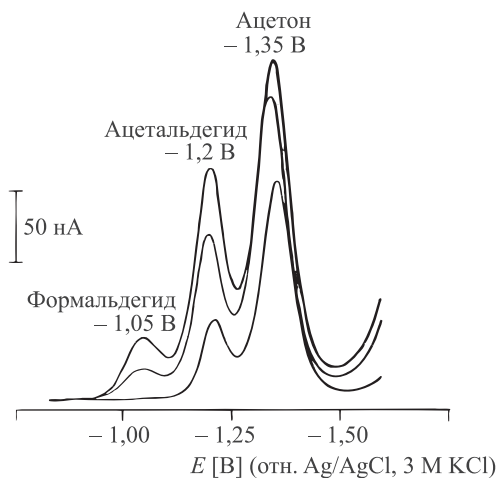


Рис. 4.10. Определение формальдегида, ацетальдегида и ацетона в метаноле методом дифференциальной импульсной полярографии. Результаты (мкг/г) анализа (методом добавок): формальдегид — 1,6, ацетальдегид — 8,8, ацетон — 46

Полярографическое поведение *ароматических кетонов* сложнее, чем алифатических. В кислых средах сначала в результате одноэлектронного процесса ($E_{1/2} > -1,0$ В) образуется свободный радикал, восстанавливающийся до соответствующего пинакола, а при более отрицательных потенциалах в результате второй стадии восстановления образующий карбинол. Потенциалы полуволн, соответствующие этим процессам, зависят от pH раствора. С увеличением pH величина $\Delta E_{1/2}$ уменьшается. Указанные особенности учитывают при полярографическом определении ароматических кетонов в фармацевтических продуктах [48].

Восстановление кетонов до спиртов лежит также в основе методик полярографического определения кортикостероидов и кетостероидов [37]. Кетоны стероидного ряда восстанавливаются до соответствующих спиртов в щелочных растворах при потенциалах полуволн порядка $-2,0$ В [49].

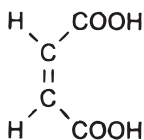
В *органических кислотах* двойная связь карбоксильной группы $C=O$, как правило, полярографически неактивна. В растворах карбоновых кислот полярографические волны при потенциалах от $-1,5$ до $-2,0$ В обусловлены восстановлением диссоциированных протонов. При наличии в молекулах карбоновых кислот заместителей (например, нитрогрупп), а также при восстановлении хинолинкарбоновых кислот получают полярограммы с двумя волнами (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Потенциалы полуволн некоторых карбоновых кислот

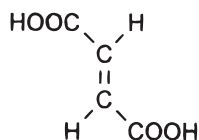
Соединение	Фон ^а	$E_{1/2}$, В
Уксусная кислота	0,05 TEAI	–2,06 (отн. х. с. э.)
Салициловая кислота	0,2 М LiCl	–1,70
Ацетилсалициловая кислота	0,1 М LiCl	–1,89
Винная кислота	0,05 М ТМАВг	–1,65
Щавелевая кислота	0,1 М KCl	–1,72
Фталевая кислота	Бифталатный буфер (рН 4)/0,1 М Ва(CH ₃ COO) ₂	–1,50
2-Нитробензойная кислота	Фосфатный буфер (рН 7)/10% этанол	1. –0,70 2. –1,10
3-Нитробензойная кислота	Фосфатный буфер (рН 7)/10% этанол	1. –0,80 2. –1,10
Коричная (хинальдиновая) кислота	Ацетатный буфер (рН 4,6)	1. –0,90 2. –1,10
Сульфаниловая кислота	0,05 М TEAI	–1,58 (отн. ст. к. э.)

^а TEAI — иодид тетраэтиламмония, ТМАВг – бромид тетраметиламмония

Ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как малеиновая (*цис*-форма) или фумаровая (*транс*-форма)



Малеиновая кислота



Фумаровая кислота

восстанавливаются по двойной связи до янтарной кислоты. При этом высоты и потенциалы полуволн (или пиков) зависят от рН фонового раствора. При рН 1 пики обеих кислот на дифференциальной импульсной полярограмме перекрываются ($E_p \approx -0,6$ В), а в щелочной среде сигналы хорошо разрешаются (рис. 4.11). Поэтому полярографический метод можно использовать для определения фумаровой кислоты в продуктах пищевой промышленности, полиэфирных и фенольных смолах и малеиновой кислоты, используемой в качестве консерванта, в жирах и маслах [37].

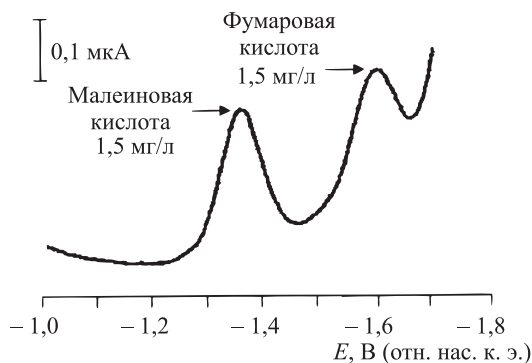


Рис. 4.11. Дифференциальная импульсная полярограмма щелочного раствора (рН 8), содержащего по 1,5 мкг/мл малеиновой и фумаровой кислот (см. пример 6). Потенциалы пиков: фумаровая кислота -1,60 В, малеиновая кислота -1,35 В (отн. нас. к. э.).

Пример 6. Полярографическое определение малеиновой и фумаровой кислот [50]

Объекты анализа

Продукты питания.

Стандартные растворы малеиновой и фумаровой кислот

100 мг малеиновой или фумаровой кислоты растворяют в особо чистой воде, устанавливают рН 8, при помощи 0,1 М NaOH и разбавляют до 100 мл.

Определение суммы малеиновой и фумаровой кислот

Раствор пробы разбавляют 2 М HCl до 20 мл, удаляют растворенный кислород при помощи азота и регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне потенциалов от -0,45 до -0,70 В. Пик, отвечающий сумме малеиновой и фумаровой кислот, находится при -0,54 В отн. х. с. э. (3 М KCl).

Определение малеиновой и фумаровой кислот

Определение проводят в щелочной среде. Для приготовления фонового раствора 53,5 г NH_4Cl растворяют в особо чистой воде, добавляют 25%-ный аммиак до рН 8 и разбавляют до 1 л. Пробу растворяют в фоновом растворе и разбавляют фоновым раствором в мерной колбе до 100 мл. Из полученного раствора отбирают пипеткой аликвоту 20 мл и переносят ее в измерительную ячейку, проверяют рН (должно быть рН 8) и удаляют растворенный кислород при помощи азота.

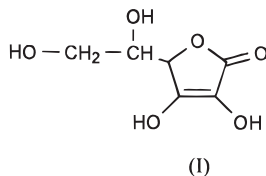
Регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне потенциалов от -1,2 до -1,75 В. Пик малеиновой кислоты находится при -1,33 В, фумаровой — при -1,60 В отн. х. с. э. (3 М KCl). Таким образом, пики хорошо разрешены и могут быть использованы для раздельного определения обеих кислот.

Если необходимо определить только малеиновую кислоту, полярограмму регистрируют в диапазоне от -1,20 до -1,45 В, а если только фумаровую — от -1,45 до -1,75 В.

Пример: определение малеиновой и фумаровой кислот в образце яблочной кислоты

1 г яблочной кислоты растворяют в 100 мл щелочного фонового раствора, отбирают аликвоту 20 мл и регистрируют полярограмму в диапазонах от -1,20 до -1,45 В и от -1,45 до -1,75 В отн. х.с.э. (3 М KCl). Методом добавок найдены содержания малеиновой кислоты 244 мкг/г и фумаровой кислоты 278 мкг/г.

Аскорбиновую кислоту (I), имеющую строение эндиола, можно определять по току ее окисления.



В буферном растворе Бриттона–Робинсона при pH 2,9 для аскорбиновой кислоты $E_p \approx +0,14$ В отн. нас. к. э. Предел обнаружения составляет несколько мкг/мл [51]. По указанному пику, положение которого зависит от pH, аскорбиновую кислоту можно определять в овощах и фруктах [52] и в витаминных препаратах [37].

Пример 7. Полярографическое определение аскорбиновой кислоты (витамин С) [53]

Объекты анализа

Витаминные препараты, напитки, фруктовые соки, продукты питания и т. д.

Пробоподготовка

В напитках, фруктовых и овощных соках аскорбиновую кислоту определяют непосредственно или после фильтрации полярографическим методом в ацетатном буферном растворе (pH 4,64).

Твердые продукты питания (фрукты, овощи и т. д.) грубо измельчают, смешивают со щавелевой кислотой, смесь фильтруют и при необходимости осаждают белки при помощи трихлоруксусной кислоты.

Стандартный раствор аскорбиновой кислоты

50 мг аскорбиновой кислоты растворяют в растворе щавелевой кислоты (1 г/л) и разбавляют особо чистой водой до 100 мл. Раствор необходимо готовить ежедневно.

Определение аскорбиновой кислоты

15–20 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,64) помещают в измерительную ячейку, удаляют растворенный кислород при помощи азота и после этого добавляют 1 мл раствора пробы. Снова удаляют кислород и регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от $-0,2$ до $+0,2$ В. Пик аскорбиновой кислоты находится приблизительно при $+0,08$ В.

Замечания

Применяя различные способы регистрации полярограмм, а также изменяя состав фоновых растворов, можно определять отдельные витамины при их совместном присутствии в поливитаминных препаратах (рис. 4.12).

Методом дифференциальной импульсной полярографии в ацетатном буфере (фоновый электролит) при pH 4,4 можно определять витамины С и В₂ при совместном присутствии (рис. 4.12, а). В этом же растворе методом переменного тока полярографии можно определять витамины К₃, В₂ и фолиевую кислоту (рис. 4.12, б). После добавления к анализируемому раствору NaOH определяют никотинамид методом дифференциальной импульсной полярографии (рис. 4.12, в).

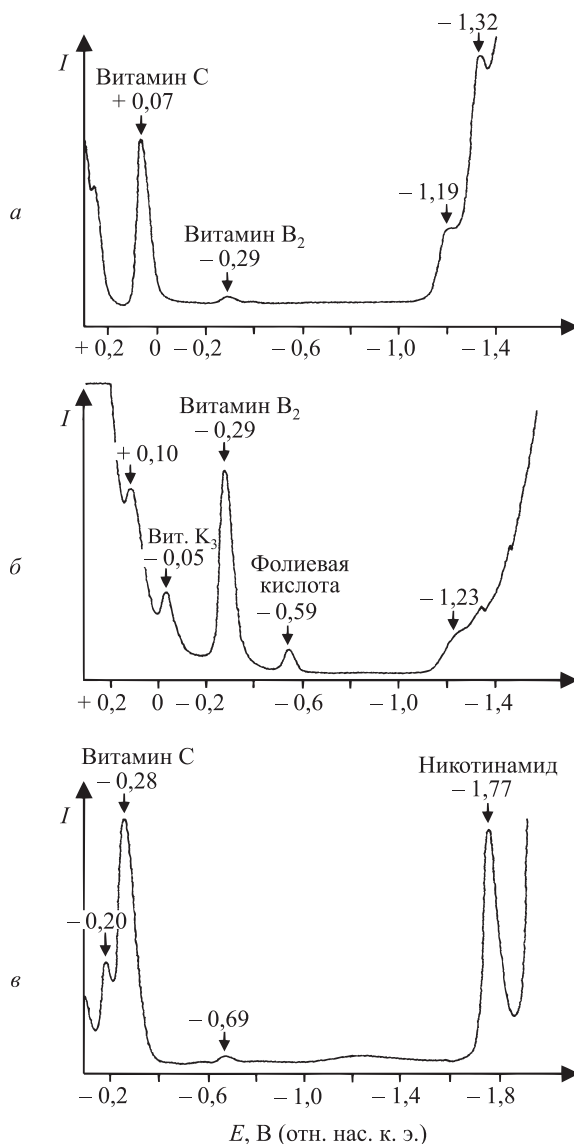


Рис. 4.12. Полярографический анализ поливитаминного драже [5]. *а* — дифференциальная импульсная полярограмма: фоновый раствор — смесь 0,1 М ацетата натрия и уксусной кислоты с pH 4,4; *б* — переменноточковая полярограмма, фоновый раствор тот же; *в* — дифференциальная импульсная полярограмма: фоновый раствор — смесь 8 мл ацетатного буферного раствора (0,1 М NaCH_3COO + CH_3COOH , pH 4,4) и 2 мл 1 М NaOH. Результаты анализа (на 1 драже): 50 мг витамина С; 0,5 мг витамина К₃; 3 мг витамина В₂; 0,5 мг фолиевой кислоты; 20 мг никотинамида

Органические кислоты, образующие с металлами хелаты, можно определять полярографически косвенным методом. Примером может служить определение нитрилотриуксусной кислоты (NTA) и других полиаминокарбоновых кислот,

таких как этилендиаминтетрауксусная (EDTA). Эти кислоты, образующие комплексы с ионами металлов, производят в промышленных условиях синтетическим путем и добавляют в моющие средства вместо фосфатов щелочных металлов для умягчения воды. Для контроля содержания этих веществ в сточных водах разработана методика, в основу которой положено образование ими устойчивых комплексов с ионами висмута. При образовании комплексов с этими лигандами изменяются полярографические свойства ионов висмута [54].

При добавлении Bi(III) к пробе сточных вод (при pH 2) этилендиаминтетрауксусная (или нитрилотриуксусная) кислота связывается с висмутом в комплекс; далее при помощи дифференциальной импульсной полярографии определяют содержание этого комплекса. NTA и EDTA можно определять при совместном присутствии, поскольку потенциалы пиков комплексов висмута с этими кислотами различаются.

Пример 8. Полярографическое определение нитрилотриуксусной (NTA) и этилендиаминтетрауксусной (EDTA) кислот [немецкий стандарт DIN 38413, часть 5]

Объекты анализа

Сточные и поверхностные воды.

Стандартный раствор висмута (2 г/л)

2,8 г $\text{Bi(OH)}_2\text{NO}_3$ растворяют в 25 мл 69%-ной азотной кислоты и разбавляют особо чистой водой до 1 л.

Исходный раствор Bi/NTA (1000 мг/л H_3NTA)

- 4,5 г основного нитрата Bi(III) растворяют в 30 мл 69%-ной азотной кислоты и разбавляют особо чистой водой до 400 мл.
- 1000 мг NTA растворяют в 20 мл 2 М NaOH и разбавляют особо чистой водой до 400 мл.

Растворы а и б смешивают и разбавляют особо чистой водой до 1 л. При pH 0,7 раствор устойчив в течение 4 недель.

Рабочий раствор Bi/NTA (100 мг/л H_3NTA)

В мерной колбе объемом 100 мл смешивают 10 мл исходного раствора Bi/NTA , 50 мл особо чистой воды, 15 мл 2 М азотной кислоты и разбавляют до метки. Раствор устойчив в течение недели.

Исходный раствор Bi/EDTA (1000 мг/л H_4EDTA)

- 3,1 г основного нитрата Bi(III) растворяют в 30 мл 69%-ной азотной кислоты и разбавляют особо чистой водой до 400 мл.
- 1274 мг $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл 2 М NaOH и разбавляют особо чистой водой до 400 мл.

Растворы а и б смешивают и разбавляют особо чистой водой до 1 л. Раствор устойчив в течение 4 недель.

Рабочий раствор Bi/EDTA (100 мг/л H_4EDTA)

В мерной колбе объемом 100 мл смешивают 10 мл исходного раствора Bi/NTA , 50 мл особо чистой воды, 15 мл 2 М азотной кислоты и разбавляют до метки. Раствор устойчив в течение недели.

Отбор и подготовка пробы

Пробу воды объемом 1 л подкисляют 1 мл 69%-ной азотной кислоты и устанавливают pH 2. Нерастворимые частицы отфильтровывают на мембранном фильтре. Пробу, стабилизированную таким способом, можно хранить в холодильнике при температуре +4°C в течение недели.

Для удаления поверхностно-активных и других мешающих органических веществ к 100 мл подкисленной пробы добавляют 10 г KNO_3 и пропускают раствор через колонку, наполненную адсорбентом — неполярным полимерным материалом на основе полистирола для аналитических целей, например XAD-2. Адсорбент предварительно промывают метанолом. Первую порцию элюата объемом 20 мл отбрасывают. Последующие 80 мл пропускают через колонку с катионообменником в Na-форме. Здесь также отбрасывают первые 20 мл элюата, а оставшиеся 60 мл используют для полярографического анализа.

Ход определения

Определение начинают с регистрации остаточного тока. Для этого к 20 мл подготовленной пробы воды, значение pH которой установлено равным 2, добавляют 800 мг аскорбиновой кислоты и удаляют растворенный кислород, пропуская ток азота в течение 10 мин. Затем регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в области потенциалов от +0,1 до -0,6 В. На полярограмме не должно наблюдаться никаких пиков. В противном случае следует заново провести пробоподготовку.

После этого к раствору добавляют 50 мкл стандартного раствора нитрата висмута (при высоких содержаниях определяемых компонентов больше), повторно удаляют кислород и снова регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в описанных выше условиях. Необходимо, чтобы высота пика, соответствующего ионам висмута, не связанным в комплекс, была приблизительно в два раза выше, чем высота пика комплекса висмута (рис. 4.13). Если пик свободного висмута меньше, необходимо увеличить концентрацию висмута в растворе.

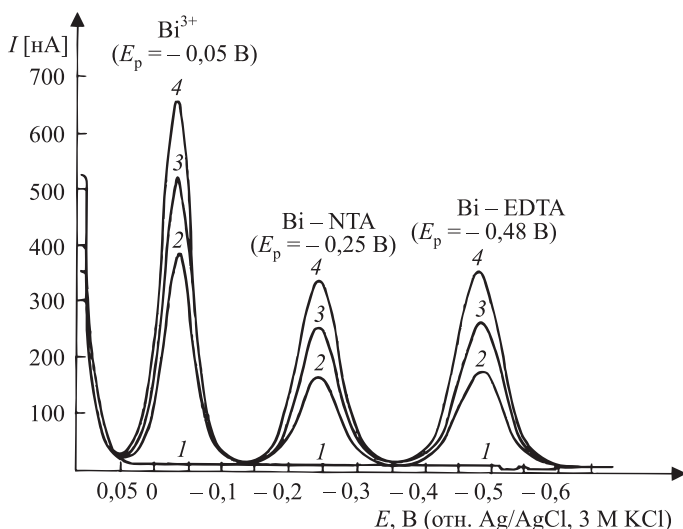


Рис. 4.13. Полярографическое определение NTA и EDTA. 1 — остаточный ток, 2 — полярограмма после добавления раствора Bi(III) , 3 — после первого добавления раствора Bi-NTA/EDTA , 4 — после второго добавления раствора Bi-NTA/EDTA

Расчеты

Как видно из рис. 4.13, определение проводят путем добавления к пробе соответствующих стандартных растворов определяемых веществ (метод добавок). Добавки вводят дважды.

Для ручных расчетов на миллиметровой бумаге строят график зависимости высоты пика от концентрации (в мг/л) добавки H_3NTA или H_4EDTA (рис. 4.14). В каждом случае получают по три точки, через которые проводят прямую. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси абсцисс, дает концентрацию H_3NTA или H_4EDTA в пробе*.

Замечание

Чтобы удостовериться, что на стадии пробоподготовки не вносится погрешность, оценивают правильность результатов анализа. Для этого подвергают анализу 100 мл стандартного раствора NTA или EDTA, проводя через все стадии анализа, включая пропускание через колонки с адсорбентом и ионообменником. Если найдено, что правильность составляет $> 90\%$, то эту величину учитывают при дальнейших расчетах концентраций. Правильность (WFR) рассчитывают по формуле:

$$WFR(\%) = A \cdot 100/B,$$

где A — найденная концентрация, B — введенная концентрация NTA или EDTA. Исправляют результаты анализа с учетом рассчитанной правильности:

$$c_{\text{испр}} = c_{\text{найд}} \cdot 100/WFR$$

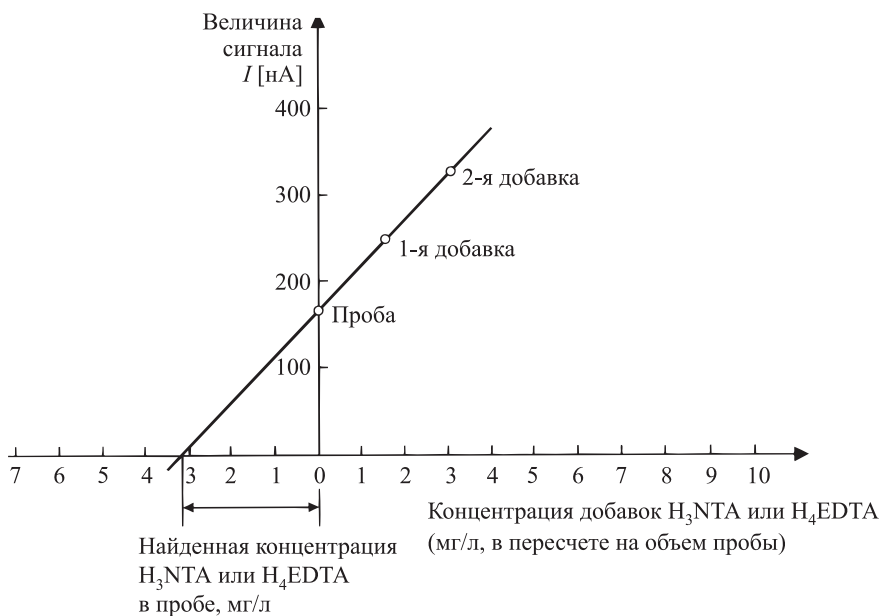
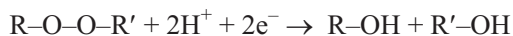


Рис. 4.14. Пример полярографического определения концентраций методом добавок

* При использовании приборов, управляемых компьютерами, расчет концентраций, а часто и ввод добавок, производится автоматически (см. разд. 3.7).

Полярографическое восстановление органических *пероксидов* ($R-O-O-R$) и *гидропероксидов* ($R-O-O-H$) протекает как двухэлектронный процесс:



($R = H$, алкил или ацил $R-CO-$)

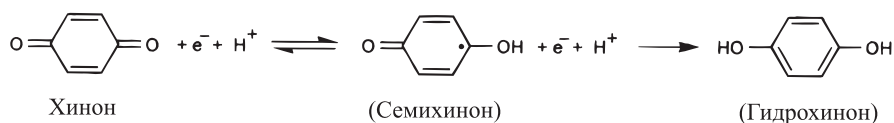
Потенциалы полуволн зависят от природы радикалов и pH раствора. Потенциалы полуволн некоторых соединений приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. Потенциалы полуволн органических пероксидов и гидропероксидов

Соединение	Фон	$E_{1/2}$, В (отн. нас. к. э.)
Метилгидропероксид	0,1 М LiCl	-0,75
Этилгидропероксид	0,1 М LiCl	-0,25
<i>n</i> -Амилгидропероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-0,20
<i>n</i> -Гексилгидропероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-0,12
<i>n</i> -Октилгидропероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-0,02
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-1,00
Диметилпероксид	0,1 М LiCl	-0,71
Диэтилпероксид	0,1 М LiCl	-0,25
Дибензоилпероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-0,00
Дилауроилпероксид	0,3 М LiCl в смеси бензол-метанол (1:1)	-0,09

Для алкилацилпероксидов, а также для диалкилпероксидов потенциалы полуволн смещаются в более положительную область по мере роста молекулярной массы соединений. В смеси пероксида водорода, метил-, *трет*-бутил-, ацилгидропероксидов и диэтилпероксида можно селективно определить отдельные компоненты [55].

Хиноны восстанавливаются на ртутном электроде при потенциалах между +0,1 и -0,8 В отн. нас. к. э. Процессы восстановления обратимы, их протекание зависит от pH. Сначала образуются семихиноны, неустойчивые в водных средах. Далее они восстанавливаются до соответствующих гидрохинонов. Две раздельные волны наблюдаются только в растворителях, не содержащих подвижных протонов (ацетонитриле, диметилформамиде), в которых семихиноны устойчивы.



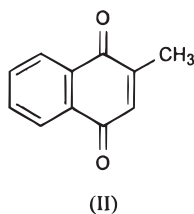
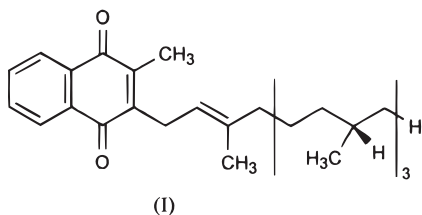
Введение заместителей в молекулу хинона влияет на положение потенциалов полуволн, причем величина смещения полуволны зависит от числа заместителей, их природы и расположения. Наличие фенильных групп благоприятствует восстановлению. В табл. 4.6 приведены потенциалы полуволн некоторых хинонов.

Таблица 4.6. Потенциалы полуволн некоторых хинонов [37]

Соединение	Фон ^а	$E_{1/2}$, В (отн. нас. к. э.)
1,2-Бензохинон	0,1 М ТЕАР в ацетонитриле	–0,31
1,4-Бензохинон	0,1 М ТЕАР в ацетонитриле	–0,51
2,6-Диметил-1,4-бензохинон		–0,66
2,6-Диизопропил-1,4-бензохинон		–0,70
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-1,4-бензохинон		–0,74
2,6-Дифенил-1,4-бензохинон		–0,34
2,3,5,6-Тетраметил-1,4-бензохинон (дурохинон)		–0,84
2-Хлор-1,4-бензохинон		–0,34
2,5-Дихлор-1,4-бензохинон		–0,18
2,3-Дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинон		–0,51
1,4-Нафтохинон	Фосфатный буфер pH 3	+0,08
	pH 5	–0,07
	pH 7	–0,17
9,10-Антрахинон	0,1 М (CH ₃) ₄ NOH в 40%-ном диоксане	–0,60
9,10-Фенантрахинон	0,2 М (CH ₃) ₄ NOH	–0,40
9,10-Нафтаценхинон	0,1 М LiCl в 80%-ном этаноле	–0,63, –1,28

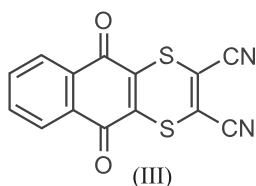
^а ТЕАР — фосфат тетраэтиламмония.

Особенно интересны полярографические свойства витаминов К₁ (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинона, I) и К₃ (2-метил-1,4-нафтохинона, II):



В качестве примера на рис. 4.15 приведены полярограммы витамина К₃, полученные разными методами. При использовании дифференциальной импульсной полярографии нижняя граница определяемых содержаний витамина К₃ составляет 0,17 мг/л, а витамина К₁ — 0,11 мг/л [56].

1,4-Дитиаантрахинон-2,4-дикарбонитрил (III), используемый под названием дитианона в качестве фунгицида, восстанавливается в растворе NaNO₃ в диметилформамиде в две стадии ($E_{1/2} = +0,03$ и $-0,52$ В отн. х. с. э., нас. раствор LiCl в этаноле). Вторая волна соответствует восстановлению хиноидной группы. Методом постоянноточковой полярографии можно определять от 5 мкг дитианона в 5 мл пробы [57].



Фенолы не восстанавливаются на ртутном капаящем электроде. Их определяют вольтамперометрически по току окисления на углеродных электродах. Смеси фенолов разделяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и детектируют отдельные компоненты по анодным токам (см. разд. 6.1).

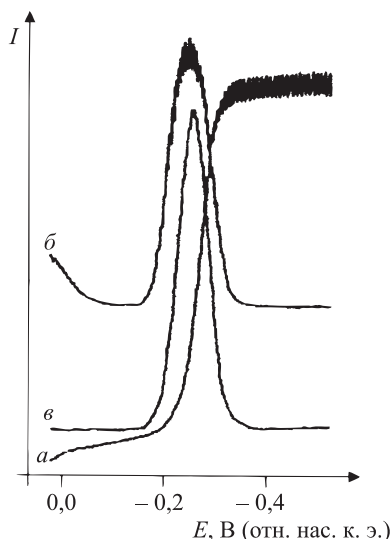
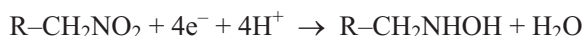


Рис. 4.15. Полярографическое определение витамина К₃. *а* — постоянноточковая полярограмма; *б* — переменноточковая полярограмма; *в* — дифференциальная импульсная полярограмма. Концентрация витамина К₃ составляет $5 \cdot 10^{-4}$ М, pH 7 [56]

Алифатические нитросоединения в кислых средах при достаточно положительных потенциалах восстанавливаются в одну стадию до производных гидроксиламина:



Дальнейшее восстановление до аминов



происходит при существенно более отрицательных потенциалах и наблюдается на полярограммах в виде дополнительной волны лишь в щелочных средах. В кислых средах наблюдается только выделение водорода.

Ароматические нитросоединения, подобно алифатическим, восстанавливаются до фенилгидроксиламинов и далее до соответствующих аминов. В этом случае в кислых средах на полярограммах наблюдаются две волны. Лишь некоторые нитрофенолы и нитроанилины восстанавливаются в одну стадию непосредственно до аминов; в щелочных средах восстановление протекает до производных фенилгидроксиламина. Тетранитрометан как в кислых, так и в щелочных средах дает одну волну. На полярограммах каждого из трех изомерных динитробензолов наблюдаются две волны, а 1,2,3-тринитробензол и пикриновая кислота восстанавливаются в три стадии.

Введение заместителей в бензольное кольцо смещает потенциалы полуволн как к положительным, так и к отрицательным значениям. Направление и величина смещения зависят от природы заместителей и их положения относительно нитрогруппы. Во всех случаях величины потенциалов полуволн зависят от pH. С возрастанием кислотности среды они смещаются к более положительным значениям. В табл. 4.7 приведены потенциалы полуволн некоторых нитросоединений, измеренные в различных фоновых растворах.

Ароматические и алифатические нитросоединения способны легко восстанавливаться ($E_{1/2}$ этих соединений наблюдаются ниже $-0,7$ и $-1,3$ В соответственно), поэтому многие методики полярографического определения лекарственных веществ [58, 48], агрохимикатов и взрывчатых веществ [59] основаны на восстановлении нитропроизводных. Пределы обнаружения составляют не более 10^{-8} М.

На восстановлении нитрогруппы основано также определение обладающего канцерогенными свойствами 4-нитрохинолин-N-оксида в присутствии 4-гидроксиаминохинолин-N-оксида и 4-аминохинолин-N-оксида методом дифференциальной импульсной полярографии [60].

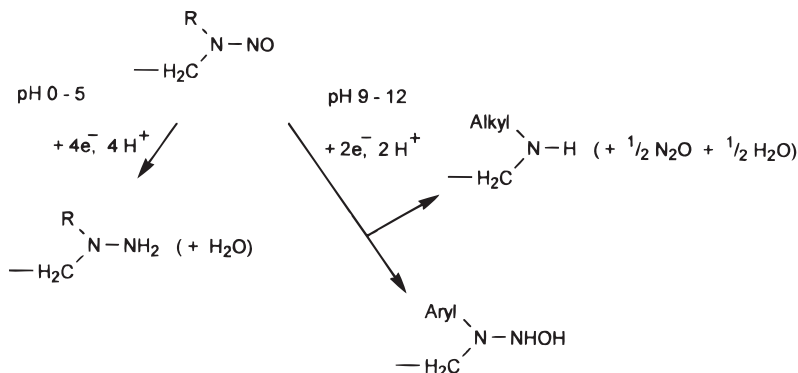
Нитрозогруппа восстанавливается, как правило, еще легче, чем нитрогруппа (рис. 4.8). Соединения с *С-нитрозогруппами* восстанавливаются до производных гидроксиламина или аминов. В слабокислых или щелочных средах продуктом восстановления нитрозобензола является фенилгидроксилмин, а *п*-нитрозофенола — *п*-аминофенол.

Таблица 4.7. Потенциалы полуволн некоторых нитросоединений

Соединение	Фон ^а	pH	$E_{1/2}$ отн. нас. к. э. [5]	pH	$E_{1/2}$ отн. нас. к. э. [4]
Нитрометан	BR-буфер в 3%-ном метаноле	1,8	– 0,79		
		4,6	– 0,89		
		8,0	– 0,94		
		11,6	– 0,94		
	BR-буфер в 30%-ном метаноле			4,6	– 0,81
				11,6	– 0,89
Тетранитрометан	1,0 М NaOH + 2,0 М NH ₄ Cl (1 часть) в 10%-ном метаноле (5 частей)	12,0	– 0,41		
Нитроэтан	0,3 М LiCl в смеси метанол–бензол (1:1)		– 1,20		
	BR-буфер в 30%-ном метаноле			4,6	– 0,81
1-Нитропропан	0,3 М LiCl в смеси метанол–бензол (1:1)		– 1,20		
2-Нитропропан			– 1,35		
1,3-Динитропропан			– 1,20		
2,2-Динитропропан			– 0,90		
1-Нитробутан			– 1,26		
2-Нитробутан			– 1,35		
Нитробензол	Буферный раствор в диоксане	1,0	– 0,28, – 0,88		
		7,2	– 0,66		
		12,0	– 0,87		
1,2-Динитробензол	Буфер бифталат калия + NaOH в 8%-ном этаноле	5,7	– 0,32, – 0,58	2,5	– 0,12, – 0,32 – 1,26
1,3-Динитробензол		5,7	– 0,35, – 0,51	2,5	– 0,17, – 0,29
1,4-Динитробензол		5,7	– 0,32, – 0,59	2,5	– 0,12, – 0,33
1,3,5-Тринитробензол	NaOH+NH ₄ Cl в 10%-ном метаноле	12,0	– 0,35, – 0,44		
			– 0,61		
2,4,6-Тринитрофенол	Буферный раствор	11,7	– 0,40, – 0,60	4,1	– 0,19, – 0,31
			– 1,0		
2,4,6-Тринитротолуол	Фталатный буфер				– 0,45

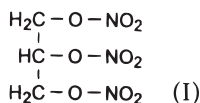
^а BR-буфер — буфер Бриттона–Робинсона.

Восстановление *N*-нитрозосоединений (нитрозаминов) протекает по следующей схеме:



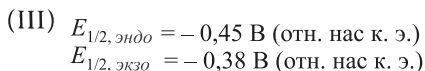
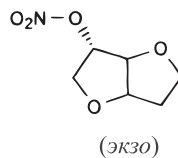
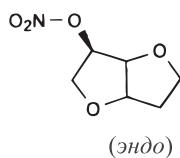
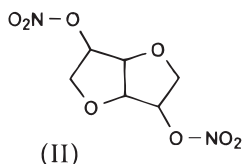
Методом дифференциальной импульсной полярографии можно определять с высокой чувствительностью нитрозамины при содержаниях до нескольких мкг/л.

Примером использования электровосстановления $\text{O}-\text{NO}_2$ -группы может служить определение в фармацевтической продукции нитроглицерина (I),



которое проводится без специальной пробоподготовки в среде 20%-ного этанола на фоне смеси 0,1 М NH_3 и 0,1 М NH_4Cl [61, 62].

Подобным образом в лекарственных препаратах можно определять изосорбиддинитрат (II) и изосорбид-5-мононитрат (III). При этом полярографическим методом можно различить *эндо*- и *экзо*-формы изосорбидмононитрата [48, 63]:



Среди *N*-оксидов алифатические соединения, не содержащие сопряженных двойных связей, восстанавливаются с достаточным трудом. Сигналы пиридин- и хинолин-*N*-оксидов наблюдаются в области $-2,3$ и $-1,8$ В (отн. нас. к. э.) соответственно. Наличие в составе молекулы других полярографически активных групп облегчает восстановление $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -группы.

На рис. 4.16 приведена полярограмма хлордиазепоксида. Три волны *A*, *B* и *C* соответствуют восстановлению $\text{R}_2\text{N} \rightarrow \text{O}$ -группы и двух *азометиновых групп*

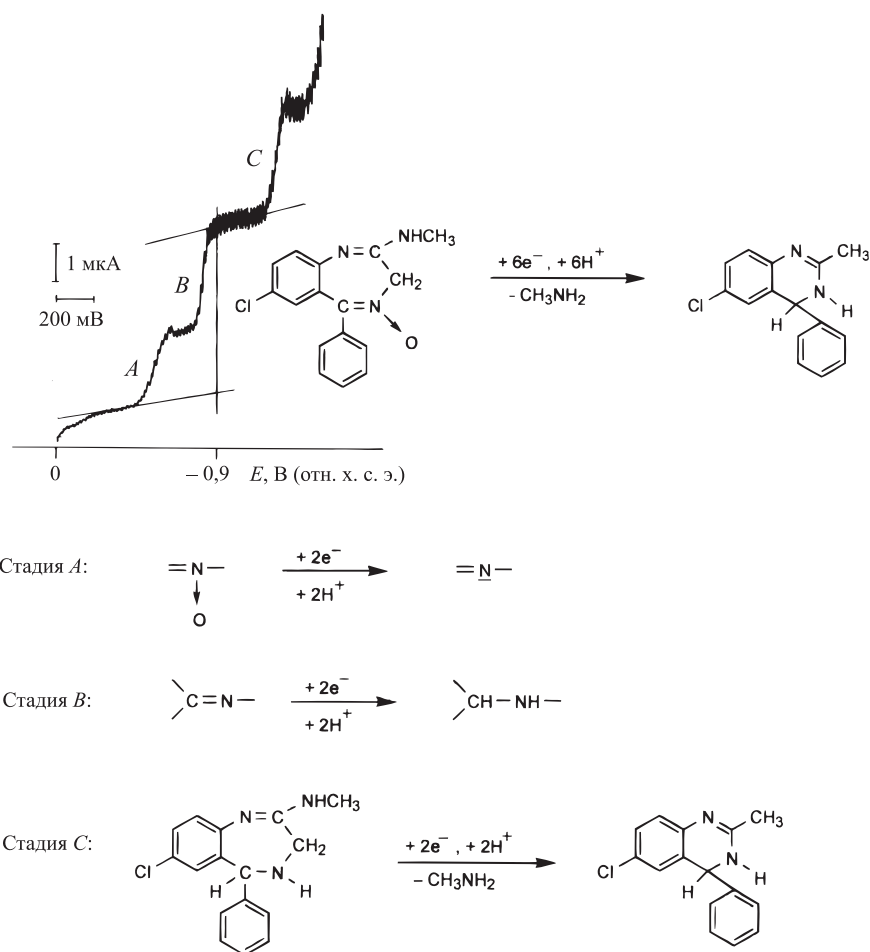
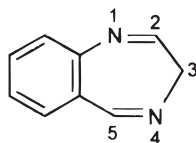


Рис. 4.16. Постоянноточковая полярограмма трехстадийного восстановления хлордiazепоксида ($3,5 \cdot 10^{-4}$ М) в ацетатном буферном растворе (рН 4,2) [5, 64]

($\text{R}_2\text{C=N-}$). Между концентрацией хлордiazепоксида и суммарной высотой волн А и В существует линейная зависимость. Расчет содержания проводят способом, изображенным схематически на рисунке, при потенциале $-0,9$ В.

Хлордiazепоксид — один из представителей группы фармацевтических препаратов 1,4-бензодiazепинов.



1,4-Бензодiazепин

Методом дифференциальной импульсной полярографии 1,4-бензодиазепины можно определять при содержаниях до нескольких мкг/л [66]. Потенциалы пиков зависят от pH. Для ряда препаратов этого класса они приведены в табл. 4.8.

Полярографическое определение диазепама, который, как и некоторые другие производные 1,4-бензодиазепина, используется в качестве успокоительного и антидепрессивного средства, основано на следующей реакции [67, 72]:

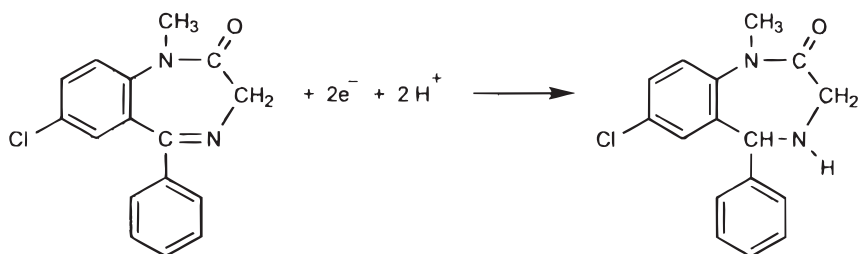


Таблица 4.8. Потенциалы пиков некоторых производных 1,4-бензодиазепина, измеренные методом дифференциальной импульсной полярографии на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона при pH 4 и 12 (E_p , В, отн. нас. к. э.) [66]

pH фонового раствора	4,0		12,0	
Соединение	Функциональные группы			
	$-\text{NO}_2$	$=\text{N}\rightarrow\text{OH}^+$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ пиридил	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagdown \end{array} \quad -\text{NO}_2 \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$
Хлордiazепоксид	- 0,37	- 0,73	- 1,17	- 1,24
Бромазепам		- 0,40	- 1,12	- 0,99
Нитразепам	- 0,16	- 0,78		- 0,61 - 1,23
Клоназепам	- 0,15	- 0,73		- 0,60 - 1,22
Флуниитразепам	- 0,16	- 0,73		- 0,61 - 1,20
Оксазепам		- 0,76		- 1,50
Лоразепам		- 0,74		- 1,45
Диазепам		- 0,74		- 1,15
Празепам		- 0,73		- 1,22
Флуразепам		- 0,72		- 1,10
Медазепам		- 0,82		- 1,23

Пример 9. Полярографическое определение диазепам в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах [68]

Объекты анализа

Таблетки, плазма крови, моча.

Пробоподготовка

Таблетки. 10 таблеток взвешивают (для определения средней массы одной таблетки) и растирают в ступке. Порошок в количестве, соответствующем средней массе одной таблетки, переносят в стакан, добавляют 35 мл метанола и перемешивают в течение 20 мин. Смесь переносят в мерную колбу объемом 50 мл при помощи смеси метанола и особо чистой воды (1:1) и доводят этой смесью до метки. Для отделения нерастворившегося вещества раствор хранят в темном холодном месте для отстаивания.

Кровь, плазма крови, моча. В делительную воронку объемом 60 мл помещают 40 мл *n*-пентана, добавляют 15 мл анализируемой крови (к которой добавлен гепарин для предотвращения свертывания) и экстрагируют диазепам, интенсивно встряхивая воронку в течение 2 мин. После разделения фаз пробу переносят в другую делительную воронку с 20 мл *n*-пентана и снова экстрагируют диазепам. Затем таким же образом проводят экстракцию в третий раз. Органические экстракты объединяют и центрифугируют в течение 10 мин при 7500 об/мин. Центрифугат переносят в стаканчик и испаряют пентан при 70 °С. Остаток растворяют в 500 мкл метанола, переносят в измерительную ячейку, ополаскивая стаканчик 14,5 мл фонового раствора, удаляют растворенный кислород и регистрируют полярограмму.

Подготовку проб плазмы крови и мочи выполняют аналогично.

Фоновый раствор

Буфер Бриттона–Робинсона, pH 2,8

200 мл метанола и 1,75 мл H_3PO_4 (85%-ная) разбавляют особо чистой водой в мерной колбе до 1 л. К 200 мл полученного раствора добавляют 160 мл метанола и немного особо чистой воды, устанавливают pH 2,8 добавлением 4 М NaOH и разбавляют водой до 1 л.

Исходный раствор диазепама (1 г/л)

Около 0,5 г диазепама высушивают в сушильном шкафу при 70 °С в течение 24 ч, отбирают 100 мг, переносят в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют в 50 мл метанола и разбавляют до метки особо чистой водой. Полученный раствор устойчив приблизительно в течение недели при хранении его в холодном темном месте.

Стандартные растворы с концентрациями 50, 100 и 200 мг/л

Рабочие растворы указанных концентраций готовят из исходного разбавлением 50%-ным метанолом. Их также следует хранить в холодном темном месте. В этом случае они устойчивы в течение 2–3 сут.

Ход определения

В измерительную ячейку помещают 1 мл экстракта (из таблеток) и 19 мл фонового раствора либо 15 мл подготовленной пробы крови, плазмы или мочи (см. выше) и пропускают азот в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода. Затем регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от –0,5 до –0,95 В. Пик диазепама наблюдается приблизительно при –0,75 В отн. х. с. э. (3 М KCl). Концентрацию определяют методом добавок. Добавки вводят дважды.

Замечания

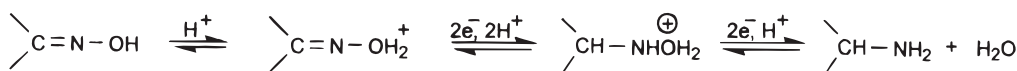
- Общая масса диазепама в анализируемом растворе (включая массу, введенную в качестве добавок) не должна превышать 200 мкг. В противном случае нарушается линейность градуировочного графика.

- Наряду с диазепамом полярографическим методом можно определять и другие производные 1,4-бензодиазепина (например, нитразепам), а также 1,5-бензодиазепина. При этом могут наблюдаться дополнительные пики, в первую очередь обусловленные восстановлением нитрогрупп (см. табл. 4.8).

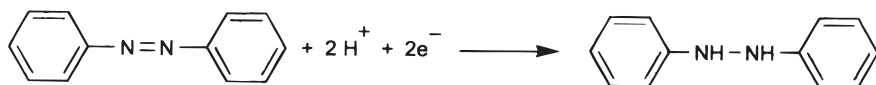
Кроме диазепинов полярографическим методом можно определять и другие соединения (действующие вещества лекарственных препаратов, пестициды), содержащие электроактивные азометиновые группы [69].

Азометиновая группа *оксимов* восстанавливается в кислой среде.

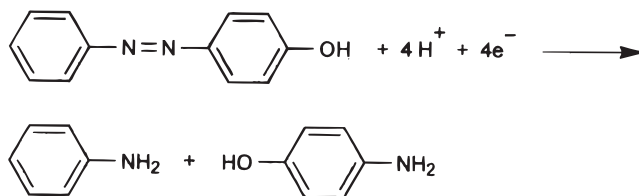
На полярограммах восстановление оксимов до аминов наблюдается в виде единственной волны.



Полярографическое поведение *азосоединений* зависит от pH и природы заместителей в бензольном кольце. Азобензол в одну стадию восстанавливается до гидразобензола:



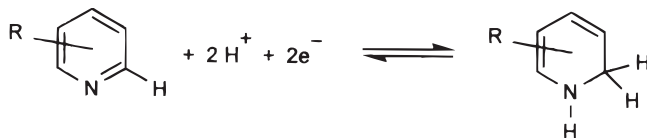
n-Аминоазобензол, а также *o*- и *n*-гидроксиазобензолы в кислой среде восстанавливаются в одну стадию до соответствующих аминов ($n = 4$). В частности, *n*-гидроксиазобензол восстанавливается до анилина и *n*-аминофенола:



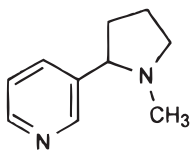
Нитрогруппы, а также OH-группы в *мета*-положении стабилизируют структуру гидразопроизводных, и восстановление идет только до гидразосоединений. Как правило, наличие таких заместителей приводит к сдвигу потенциалов полуволн как в водных, так и в неводных растворах в более отрицательную область. Указанные свойства позволяют определять полярографическим методом азокрасители в различных матрицах [48, 61, 65].

Как *алифатические*, так и *ароматические амины* полярографически неактивны. Для определения ароматических аминов можно использовать анодное окисление на углеродных электродах (см. табл. 6.1). Подобным образом ведут себя и амиды (соединения, содержащие группу -CO-NH_2). При этом амиды окисляются при более положительных потенциалах, чем амины.

Среди *гетероциклических соединений с одним атомом азота в кольце* производные пиридина восстанавливаются в результате двухэлектронного процесса:



Производными пиридина являются различные *алкалоиды*. Один из них, никотин, можно легко определить полярографическим методом при его содержаниях до нескольких мкг/л.



Никотин
(3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин)

Пример 10. Полярографическое определение никотина [70]

Объекты анализа

Табак, табачный дым.

Фоновый раствор

Буфер Бриттона–Робинсона с pH 6,0.

К 1000 мл раствора уксусной, фосфорной и борной кислот с концентрациями 0,04 М по каждой кислоте добавляют 425 мл 0,2 М раствора NaOH.

Исходный раствор никотина

100 мг никотина растворяют в особо чистой воде и разбавляют до 100 мл. Раствор необходимо часто обновлять, поскольку никотин чувствителен к действию света.

Определение никотина в табаке

1 г табака помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 50 мл особо чистой воды, 1 мл 2 М NaOH и оставляют на 12 ч. Затем раствор доводят до метки особо чистой водой и фильтруют. 100 мкл фильтрата добавляют к 25 мл фонового раствора, удаляют растворенный кислород и регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от –1,0 до –2,0 В. Потенциал пика наблюдается при –1,26 В отн. х. с. э. (3 М KCl).

Определение никотина в табачном дыме

Дым пропускают через стеклянный пористый фильтр (G1) в сосуд, содержащий 50 мл фонового раствора. Из полученного раствора отбирают 25 мл, переносят в измерительную ячейку, удаляют растворенный кислород и регистрируют полярограмму, как описано выше.

Определение проводят методом добавок. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 5 мкг/л никотина.

Производные *хинолина* восстанавливаются аналогично производным пиридина. Протекающие при этом двухэлектронные процессы необратимы. В слабых и щелочных растворах продуктами восстановления являются производные 1,2- или 1,4-дигидрохинолина. Производные *акридина* также восстанавливаются в результате двухэлектронного процесса. Их полярограммы состоят из двух волн (табл. 4.9).

Среди алкалоидов хинолинового ряда полярографическим методом можно определять хинин. В основе лежит двухэлектронное восстановление. Аналогичным образом восстанавливается цинхокаин (2-диэтиламиноэтиламид 2-бутоксид-4-хинолинкарбоновой кислоты (I); используется в качестве местного анестетика) до соответствующего дигидрохинолина (II).

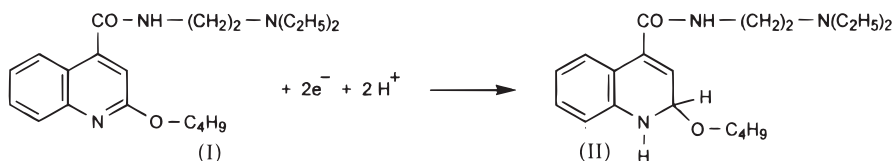


Таблица 4.9. Потенциалы полуволен некоторых производных пиридина, хинолина и акридина

Соединение	Фон ^а	pH	$E_{1/2}$, В (отн. нас. к. э.)
Пиридин	Фосфатно-цитратный буфер	7,0	– 1,75
3-Ацетилпиридин	BR-буфер	2,0	– 0,72; – 0,87
		6,0	– 1,07
		10,0	– 1,40
Пиридин-2-карбоновая кислота	0,1 М НСl		– 0,89
Пиридин-3-карбоновая кислота	0,1 М НСl		– 1,08
Пиридин-4-карбоновая кислота	0,1 М НСl		– 0,80
Пиридин-2,3-дикарбоновая кислота	0,1 М НСl		– 0,78
Пиридин-2,4-дикарбоновая кислота	0,1 М НСl		– 0,66
Хинолин	0,2 М $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ в 50%-ном этаноле		
8-Гидроксихинолин	Ацетатный буфер	3,0	– 0,89; – 1,08
	Боратный буфер	10,0	– 1,48; – 1,80
Акридин	Фосфатный буфер в 50%-ном этаноле	8,3	– 0,79; – 1,45
1-Аминоакридин		7,0	– 0,65; – 1,22

^а BR-буфер — буфер Бриттона–Робинсона

В ацетатном буферном растворе при pH 4,8 наблюдаются два сигнала тока. На дифференциальных импульсных полярограммах первый пик наблюдается при $-0,93$ В. Его удобнее использовать для определения концентрации, чем второй пик, который находится приблизительно при $-1,25$ В и часто перекрывается пиками других веществ или сигналом тока выделения водорода. Методом дифференциальной импульсной полярографии можно определять микрограммовые количества цинхокаина в различных лекарственных препаратах [72].

Пример 11. Полярографическое определение цинхокаина в лекарственных препаратах [71]

Объекты анализа

Мази, растворы для инъекций.

Пробоподготовка

В растворах для инъекций цинхокаин можно определять непосредственно, без специальной пробоподготовки.

При анализе мазей и кремов $0,9\text{--}1,1$ г пробы помещают в стакан, добавляют 20 мл 1 М HCl , нагревают до 65°C и интенсивно перемешивают в течение 15 мин для извлечения действующего вещества. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 15 мл особо чистой воды, переносят смесь в сосуд для центрифугирования объемом 50 мл и центрифугируют 20 мин при $7500\text{--}10000$ об/мин. После этого смесь охлаждают до 5°C , осторожно отбирают пипеткой фазу, содержащую HCl , и переносят ее в мерную колбу объемом 100 мл. Пипетку ополаскивают небольшим количеством особо чистой воды, собирая смыв в использованный стакан. К остаткам смеси, находящимся в сосуде для центрифугирования, добавляют 10 мл 1 М HCl , смесь переносят в тот же стакан и снова экстрагируют при 65°C в течение 10 мин, после чего переносят в сосуд для центрифугирования небольшим количеством особо чистой воды, центрифугируют, отсасывают фазу, содержащую HCl , переносят ее в мерную колбу объемом 100 мл, уже содержащую первый экстракт, и разбавляют до метки. Если раствор слегка мутный, это не мешает полярографическому определению. При сильном помутнении раствор необходимо профильтровать.

Фоновый раствор

Ацетатный буферный раствор с pH $4,7\text{--}4,8$.

Стандартный раствор цинхокаина

Исходный раствор. Препарат гидрохлорида цинхокаина высушивают в сушильном шкафу при 80°C в течение 5 ч, охлаждают в эксикаторе, навеску 500 мг переносят в мерную колбу объемом 500 мл, растворяют в особо чистой воде и разбавляют до метки. Полученный раствор содержит 1000 мг/л гидрохлорида цинхокаина или 904 мг/л свободного основания цинхокаина. При хранении раствора в холодном месте в сосуде из темного стекла его концентрация остается неизменной в течение не менее 4 недель.

Рабочий раствор. 50 мл исходного раствора разбавляют особо чистой водой в мерной колбе до 200 мл. Раствор содержит 250 мг/л гидрохлорида цинхокаина или 226 мг/л свободного основания. Этот раствор также следует хранить в темном холодном месте.

Ход определения

1 мл экстракта мази или такое же количество раствора для инъекций помещают в измерительную ячейку, добавляют 19 мл фонового раствора, удаляют растворенный

кислород и регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от $-0,70$ до $-1,20$ В. Потенциал пика цинхокаина составляет около $-0,93$ В отн. х. с. э. (3 M KCl). Концентрацию определяют методом добавок.

Замечания

- Линейность градуировочного графика сохраняется только в случае, если общая масса цинхокаина в объеме ячейки (включая массу, внесенную за счет добавок) не превышает 340 мкг в пересчете на основание или 375 мкг в пересчете на гидрохлорид цинхокаина.
- Нижняя граница определяемых содержаний составляет $2,8 \text{ мкг}$ основания или $3,1 \text{ мкг}$ гидрохлорида цинхокаина в 20 мл . Это значительно ниже, чем концентрации цинхокаина, обычно используемые в фармацевтических препаратах.

Хинин в течение долгого времени был единственным противомалярийным препаратом. Сейчас его используют как жаропонижающее средство в различных противогриппозных препаратах, а также как вкусовую добавку, придающую горечь напиткам (например, в тонике). При помощи дифференциальной импульсной полярографии возможно определение хинина в этой продукции с высокой чувствительностью.

Пример 12. Полярографическое определение хинина [73, 74]

Объекты анализа

Фармацевтическая продукция, напитки.

Пробоподготовка

Напитки можно анализировать непосредственно.

Таблетки измельчают, добавляют 50 мл особо чистой воды и $1 \text{ мл } 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, взвесь перемешивают в течение 5 мин , фильтруют в мерную колбу объемом 100 мл , фильтр промывают особо чистой водой, фильтрат разбавляют до метки.

Фоновый раствор

В особо чистой воде растворяют $2,3 \text{ мл } 85\%$ -ной H_3PO_4 , $2,3 \text{ мл } 100\%$ -ной уксусной кислоты, $2,5 \text{ г}$ борной кислоты и разбавляют до 1 л .

Стандартный раствор хинина

К 100 мг хинина добавляют $0,4 \text{ мл } 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и разбавляют особо чистой водой до 100 мл .

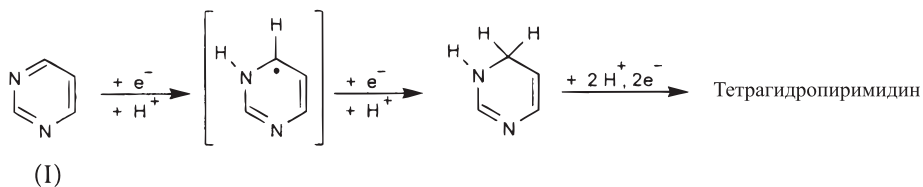
Ход определения

В измерительную ячейку помещают 10 мл фонового раствора и аликвоту раствора пробы, содержащую не более $0,4 \text{ мг}$ хинина. При необходимости устанавливают $\text{pH } 7$ при помощи 2 M NaOH , разбавляют особо чистой водой до 20 мл и удаляют растворенный кислород. Регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от $-0,8$ до $-1,5 \text{ В}$. Потенциал пика хинина составляет около $-1,03 \text{ В}$ отн. х. с. э. (3 M KCl).

Другие гетероциклические соединения с одним атомом азота в цикле — производные пиперидина, индола и фенотиазина — не восстанавливаются на ртутном каплюющем электроде. В условиях вольтамперометрического анализа пиперидин образует анодную волну, окисляясь до N-оксида.

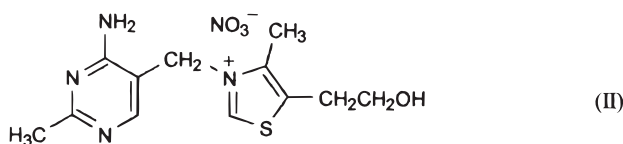
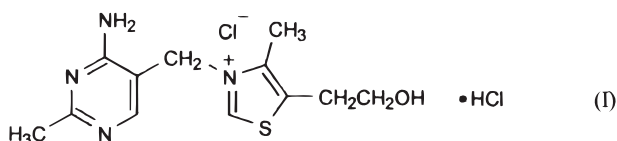
К гетероциклическим соединениям с двумя и тремя атомами азота в цикле относятся производные пиридина (I), пиразина, триазина и имидазола. Все

они, кроме производных имидазола, полярографически активны и восстанавливаются до соответствующих тетрагидропроизводных.



На полярограммах наблюдается одна волна, потенциал которой зависит от pH.

К производным пириимидина относится тиамин, известный также как витамин В₁. Витаминные препараты содержат гидрохлорид (I) или мононитрат (II) тиамина.



Полярографическим методом можно определять микрограммовые количества тиамин в витаминных препаратах.

Пример 13. Полярографическое определение тиамин (витамина В₁) [75, 76]

Объекты анализа

Витамины в таблетках и растворах.

Пробоподготовка

Растворы анализируют без специальной пробоподготовки.

При анализе таблеток взвешивают 10 таблеток и измельчают их в порошок. Затем в стакан помещают навеску пробы массой, равной средней массе одной таблетки, добавляют 30 мл 0,01 М NaOH и перемешивают в течение 20 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтрат переносят в мерную колбу объемом 100 мл и разбавляют до метки.

Фоновый раствор

Навеску 4,1 г безводного ацетата натрия помещают в стакан, растворяют в 400 мл особо чистой воды, добавляют 2,86 мл уксусной кислоты, разбавляют водой до объема приблизительно 950 мл, устанавливают pH 6,4–6,6 при помощи 2,5 М NaOH и разбавляют до 1000 мл.

Исходный раствор тиамин

500 мл исходного раствора готовят из гидрохлорида или нитрата тиамин (выбор зависит от того, какое вещество имеется в наличии). Для приготовления раствора с

концентрацией 1000 мг/л навеску вещества массой 500 мг помещают в мерную колбу объемом 500 мл, растворяют в фоновом растворе и доводят этим же раствором до метки. При хранении в холодильнике раствор устойчив долгое время.

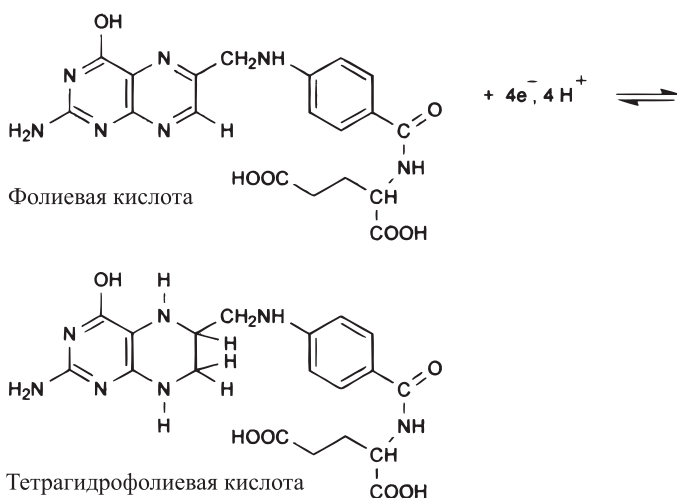
Рабочие растворы готовят ежедневно соответствующим разбавлением исходного раствора.

Ход определения

В измерительную ячейку помещают 18 мл фонового раствора и 0,4 мл раствора пробы, удаляют растворенный кислород, пропуская ток азота в течение 5 мин, добавляют 0,8 мл 1%-ного раствора тритона X-100 и снова удаляют кислород. Дифференциальную импульсную полярограмму регистрируют на ртутном капающем электроде в диапазоне от $-1,10$ до $-1,5$ В. Потенциал пика тиамина составляет около $-1,38$ В отн. х. с. э. (3 М КСl).

Концентрацию тиамина определяют методом добавок. Линейность градуировочного графика сохраняется при общем содержании тиамин в измерительной ячейке, не превышающем 5 мкг. Никотинамид и железо (II) не мешают определению.

К гетероциклическим соединениям с четырьмя атомами азота в цикле относятся производные *птеридина*, включая фолиевую (птероилглутаминовую) кислоту и рибофлавин (представитель бензо[*g*]птеридинов) — оба относятся к витаминам группы В. Их можно определять полярографическим методом, в том числе в витаминных препаратах. Фолиевая кислота восстанавливается до тетрагидрофолиевой в результате четырехэлектронного процесса.



Пример 14. Полярографическое определение фолиевой кислоты [77, 78]

Объекты анализа

Растворы для инъекций, таблетки витаминов.

Пробоподготовка

К растворам для инъекций добавляют NaOH до pH 8, и далее их анализируют непосредственно.

Таблетки витаминов размельчают в порошок. Для отбора средней пробы берут 10 таблеток и находят среднюю массу одной таблетки. 200 мг измельченных таблеток помещают в стакан, добавляют 30 мл особо чистой воды и затем 0,1 М NaOH до pH 8,0. Смесь перемешивают в течение 15 мин, проверяют pH раствора и при необходимости снова устанавливают pH 8,0. Раствор фильтруют в мерную колбу объемом 100 мл и разбавляют до метки подщелоченной водой с pH 8.

Фоновый раствор

Навеску 6,2 г борной кислоты помещают в стакан, добавляют 100 мл особо чистой воды, 2 г NaOH и перемешивают смесь до полного растворения веществ. Затем раствор разбавляют особо чистой водой до объема приблизительно 950 мл, устанавливают pH 11,1–11,2 при помощи 2 М NaOH и разбавляют водой до 1 л.

Исходный раствор фолиевой кислоты

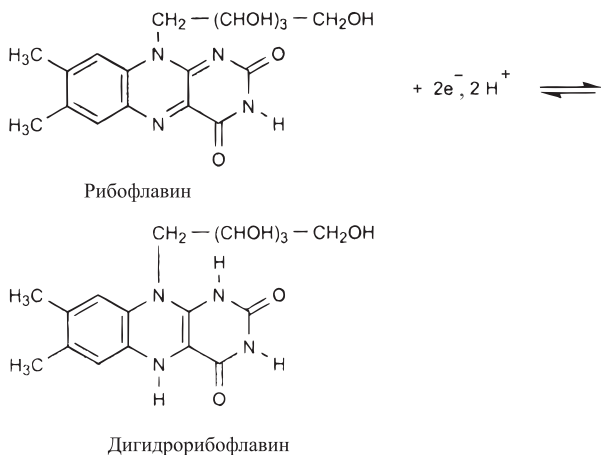
Для приготовления исходного стандартного раствора берут навеску 127,5 мг препарата с содержанием фолиевой кислоты 98% (или 125 мг с содержанием 100%), помещают в стакан и добавляют 80 мл особо чистой воды. Затем при перемешивании добавляют 0,1 М NaOH в таком количестве, чтобы раствор стал прозрачным, а значение pH составило 8. Раствор разбавляют в мерной колбе до 250 мл, переносят в сосуд из темного стекла и хранят в холодильнике. Полученный раствор имеет концентрацию 500 мг/л фолиевой кислоты. Рабочие растворы готовят соответствующим разбавлением исходного. Исходный раствор следует готовить ежедневно.

Ход определения

0,5 мл пробы, полученной растворением таблеток, помещают в измерительную ячейку, добавляют 19,5 мл фонового раствора и удаляют растворенный кислород. Регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от –0,7 до –1,2 В. Концентрацию определяют методом добавок. При этом общее содержание фолиевой кислоты не должно выходить за пределы области линейности градуировочного графика (1,5–175 мкг на 20 мл раствора).

На рис. 4.17 приведены дифференциальные импульсные полярограммы фолиевой кислоты с E_p –0,97 В отн. х. с. э. (3 М KCl).

Подобно фолиевой кислоте, рибофлавин также способен к электрохимическому восстановлению.



Продуктом восстановления является дигидрорибофлавин. Этот процесс лежит в основе методики определения витамина B₂ в фармацевтической продукции.

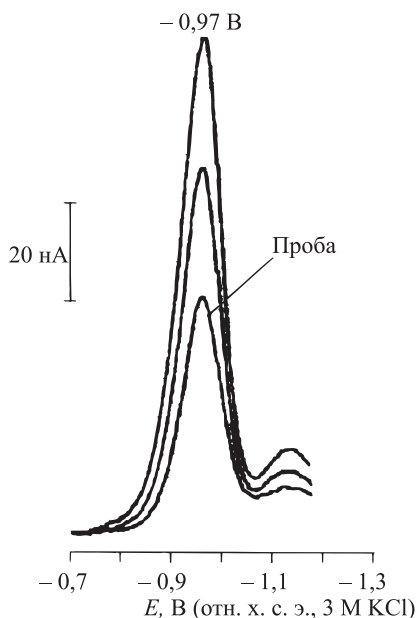


Рис. 4.17. Дифференциальные импульсные полярограммы определения фолиевой кислоты в образцах таблеток. Декларированное содержание фолиевой кислоты в одной таблетке 5 мг

Пример 15. Полярографическое определение рибофлавина (витамина В₂) [79]

Объекты анализа

Витаминные препараты, растворы, таблетки.

Пробоподготовка

Растворы можно анализировать непосредственно. Для таблеток требуется специальная пробоподготовка. Для этого 10 таблеток взвешивают и измельчают в порошок. Порцию порошка массой, равной средней массе одной таблетки, помещают в коническую колбу объемом 125 мл, обернутую алюминиевой фольгой для светоизоляции, добавляют 8 мл 0,2 М КОН и извлекают рибофлавин при перемешивании и пропускании азота в течение 15 мин. Раствор отфильтровывают от нерастворимого остатка в мерную колбу объемом 100 мл и разбавляют до метки водой, освобожденной от растворенного кислорода. Мерную колбу следует также обернуть алюминиевой фольгой и хранить в холодильнике.

Фоновый раствор

3,73 г КСl и 16,5 г K₂CO₃·1,5 H₂O растворяют в особо чистой воде, освобожденной от кислорода, и разбавляют до 1 л; pH раствора ~11. Раствор следует хранить в плотно закрытом пластмассовом сосуде.

Исходный раствор рибофлавина

Для приготовления раствора с концентрацией 100 мг/л навеску 100 мг рибофлавина помещают в стакан, добавляют 8 мл 0,2 М КОН и растворяют при перемешивании и пропускании тока азота. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл с помощью небольшого объема особо чистой воды, освобожденной от растворенного кислорода, и разбавляют до метки. Колбу оборачивают алюминиевой фольгой и хранят в холодильнике.

При взятии навески следует учитывать содержание рибофлавина в исходном препарате.

Ход определения

19 мл фонового раствора помещают в измерительную ячейку и для удаления растворенного кислорода пропускают через раствор азот. Затем добавляют 1 мл раствора пробы и снова удаляют кислород. Регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от $-0,30$ до $-0,70$ В. Пик рибофлавина находится вблизи $-0,55$ В отн. х. с. э. (3 М КСl). Нижняя граница определяемых содержаний составляет около 2,5 мкг рибофлавина в 20 мл. При определении содержания методом добавок необходимо иметь в виду, что диапазон линейности градуировочного графика составляет 20–300 мкг рибофлавина в 20 мл раствора.

Замечания

- Рибофлавин в растворах, особенно щелочных, быстро разлагается под действием кислорода воздуха, света и тепла. Поэтому все операции с растворами рибофлавина следует проводить в темной посуде в токе азота.
- Содержание рибофлавина в измерительной ячейке, в том числе после введения добавок, не должно превышать 250 мкг на 20 мл раствора.
- Для определения очень малых количеств рибофлавина можно использовать адсорбционную инверсионную вольтамперометрию (см. разд. 5.3).

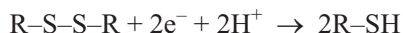
Из *органических серосодержащих соединений* в условиях полярографического анализа способны восстанавливаться, в частности, *дисульфиды, простые тиоэфиры, сульфоны, сульфамиды, эфиры ароматических сульфокислот и тиоцианаты*, а также *сульфоксиды и тиобензофеноны*. Условия определения некоторых из этих соединений приведены в табл. 4.10.

Органические соединения с тиольными ($-\text{SH}$) и тиокарбонильными ($\text{R}_2\text{C}=\text{S}$) группами — тиоспирты, тиофенолы, производные тиомочевины, тиобарбитураты, тиоамиды и др. — электрохимически активны в анодной области. В этой области потенциалов окисляется ртуть, вследствие чего могут образовываться малорастворимые соединения ртути (I), адсорбирующиеся на поверхности электрода.

Приводимые в литературе значения нижних границ определения тиомочевины, фенилтиомочевины, α -нафтилтиомочевины и бензилизотиомочевины методом дифференциальной импульсной полярографии составляют приблизительно 10^{-7} М [5]. Для определения более низких содержаний этих веществ удобно использовать катодную инверсионную вольтамперометрию (см. разд. 5.2).

Тиолы могут образовывать комплексы с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} , снижающие перенапряжение выделения водорода. На этом основан метод их определения по каталитическим токам водорода. Сходными свойствами обладают и соединения с дисульфидными группами (реакция Брдижки [7, 34, 35]).

Полярографическое восстановление дисульфидов протекает с разрывом $-\text{S}-\text{S}-$ связи



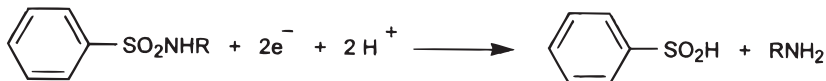
Продуктами восстановления являются тиолы. Эта реакция лежит в основе методик полярографического определения цистина и окисленной формы глутатиона.

Таблица 4.10. Потенциалы полуволи органических серосодержащих соединений

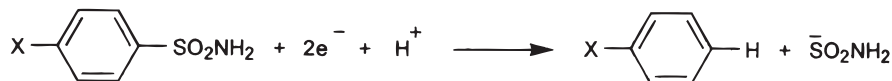
Соединение	Фон	pH	$E_{1/2}$, В (отн. нас. к. э.)
Метилловый эфир бензолсульфокислоты	0,1 М TEAI в 10%-ном этаноле		–2,06
Фениловый эфир бензолсульфокислоты			–1,96
Диэтилдисульфид	0,025 М ТВАОН, вода–изопропанол–метанол (1 : 2 : 2)	12,3	–1,82
Ди- <i>n</i> -пропилдисульфид			–1,84
Диизобутилдисульфид			–1,84
Ди- <i>трет</i> -бутилдисульфид			–2,04
Цистин	Ацетатный буфер	3,8	–0,72
	Фосфатный буфер	7,0	–0,83
	NH ₃ /NH ₄ Cl	9,5	–1,05
Дифенилдисульфид	Фосфатный буфер в 50%-ном этаноле	7,0	–0,50
2,2'-Диметилдифенилдисульфид		7,0	–0,48
3,3'-Диметилдифенилдисульфид		7,0	–0,51
4,4'-Диметилдифенилдисульфид		7,0	–0,51
Дибензилдисульфид		12,3	–1,46
Дитиогликолевая кислота	Фосфатный буфер	3,0	–0,41
Глутатион (окисленная форма)	Буфер Серенсена, 0,1 М KCl	9,45	–0,73
Дифенилсульфоксид	0,1 М TEAI в 50%-ном этаноле		–2,24, –2,66
Метилфенилсульфоксид	0,1 М TEABr в 50%-ном этаноле		–2,18
Дифенилсульфон	0,1 М TEAI в 50%-ном этаноле		–2,24, –2,66
Метилфенилсульфон	0,1 М TEABr в 50%-ном этаноле		–2,14
Цистеин	1 М NH ₃ /NH ₄ Cl		–0,55
Декантиол	0,01 М H ₂ SO ₄ в 70%-ном этаноле		–0,49
Тиофенол	0,01 М H ₂ SO ₄		–0,34
Димеркаптопропанол	Ацетатный буфер	4,64	–0,49
Na-Диэтилдитиокарбамат	1 М NH ₃ /NH ₄ Cl		–0,44
Тиоацетамид	2 М NH ₄ NO ₃ + NH ₃	9,4	–0,09
Тиомочевина	0,1 М HClO ₄		~+0,10

Определение цистина и цистеина удобно проводить на фоне 0,1 М HClO_4 . Для определения цистина полярограмму регистрируют в диапазоне от $-0,1$ до $-0,8$ В, а цистеина — от $+0,2$ до $-0,2$ В отн. х. с. э. (3 М KCl). Полярограммы приведены на рис. 4.18.

В условиях полярографического анализа сульфоны и сульфамиды восстанавливаются лишь тогда, когда $-\text{SO}_2-$ или $-\text{SO}_2\text{NH}-$ группы сопряжены с двойной связью. Механизм восстановления сульфамидов неоднократно обсуждался. При этом происходит разрыв S–N-связи



а при наличии электроакцепторных заместителей в бензольном кольце — разрыв C–S-связи [81].



В растворителях, не содержащих подвижных протонов, сульфамиды образуют хорошо выраженные волны. Это можно использовать для определения в лекарственных формах действующих веществ группы сульфамидов [48].

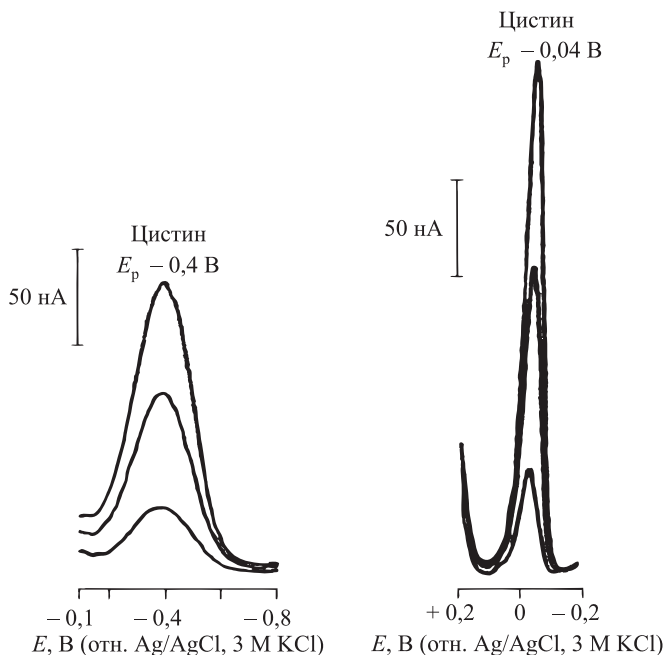
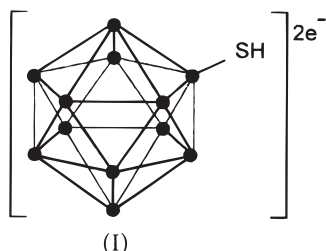


Рис. 4.18. Определение цистина и цистеина методом дифференциальной импульсной полярографии на фоне 0,1 М HClO_4 . Добавки по 100 мкг цистина и 50 мкг цистеина. Найдено 5,60 мг/л цистина и 2,30 мг/л цистеина [80]

Тиобензофеноны ($R-CS-R$) в результате двухэлектронного процесса восстанавливаются до соответствующих тиоспиртов. Аналогично протекает восстановление эфиров ароматических сульфокислот, из которых предположительно образуются соответствующие производные сульфоновых кислот. Фенил- и бензилтиоцианат также дают полярографические сигналы, которые можно использовать для анализа.

Меркаптоборат (I), используемый в противораковой терапии, можно определять методом дифференциальной импульсной полярографии в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ М, а методом инверсионной катодной вольтамперометрии — вплоть до $5 \cdot 10^{-9}$ М. Потенциал пика составляет около $-0,62$ В отн. х. с. э. (3 М КСl) [82].



Особую роль играет полярография в определении *металлоорганических соединений* в водных и биологических пробах. В отличие от методов атомной спектроскопии (атомно-абсорбционной, ИСП-МС и др.), позволяющих определять лишь общее содержание металла, при помощи полярографии возможны идентификация и определение отдельных химических форм металлоорганических соединений, присутствующих в образце. Эти определения представляют большой интерес, поскольку различные соединения одного и того же элемента могут сильно различаться по токсическим свойствам [59].

Примерами металлоорганических соединений могут служить соединения типа $R-X$, где $X = As, Hg, P, Pb, Se, Te, Sb, Ti, Sn$ (табл. 4.11).

Ртутьорганические соединения $RHgX$, как правило, восстанавливаются в две стадии. Предложен следующий механизм восстановления таких соединений [84]:

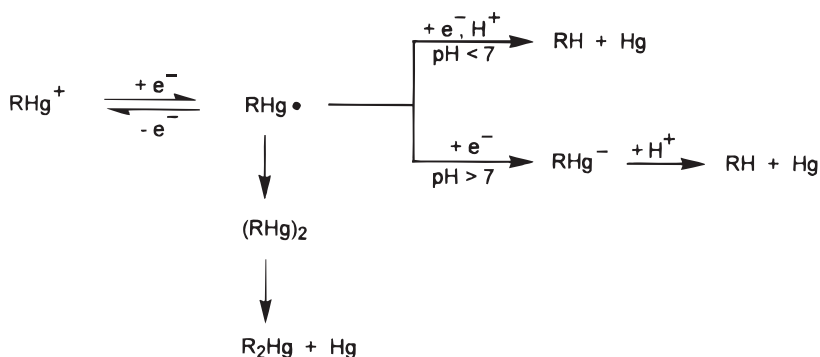
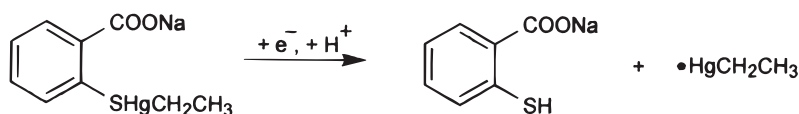


Таблица 4.11. Потенциалы пиков дифференциальных импульсных полярограмм, соответствующих первой стадии восстановления некоторых металлоорганических соединений [37]. Электрод сравнения не указан

Соединение	E_p , В	Соединение	E_p , В
CH_3Hg^+	-0,35	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}^{2+}$	-0,94
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$	-0,33	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}^{2+}$	-0,77
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Hg}^+$	-0,65	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	-0,49
$\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$	-1,07	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}^+$	-0,80
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$	-0,87	$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$	-0,57
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$	-1,14	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$	-0,89
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ti}^+$	-0,44	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$	-0,50

Тиомерсал (натриевая соль 2-(этилмеркуртио)бензойной кислоты) входит в состав растворов для ухода за контактными линзами, каплей для глаз и носа. В таких пробах тиомерсал можно легко определять полярографическим методом, часто без предварительного отделения. В основе процесса восстановления лежит следующая электрохимическая реакция [48]:



Полярографическим методом можно определять также органические производные мышьяка, сурьмы и олова [37].

Дифференциальная импульсная полярография позволяет определять микрограммовые количества триалкил- и триарилпроизводных олова(IV) как по отдельности, так и в смесях с другими оловоорганическими соединениями. На рис. 4.19 приведены полярограммы монобутил-, дибутил- и трибутилолова [83].

Триалкилпроизводные свинца(IV) образуют две полярографические волны, соответствующие одноэлектронным процессам. Полярограмма диэтилсвинца(IV), напротив, состоит из одной волны [5]. Дифференциальная импульсная полярография позволяет определять содержание Pb(II) в присутствии металлоорганических производных триметилсвинца(IV). На рис. 4.20 приведена полярографическая кривая при определении обеих форм в морской воде [84].

Имеются подробные данные [37] о полярографических свойствах макроциклических соединений (в том числе различных антибиотиков и их производных) и биополимеров (лигнинов).

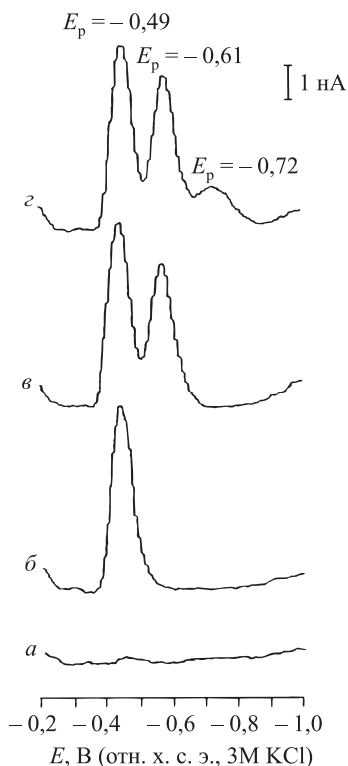


Рис. 4.19. Одновременное определение хлоридов монобутил-, дибутил- и трибутилолова методом дифференциальной импульсной полярографии на фоне 0,05 М фосфата тетрабутиламмония в смеси $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (20 : 80). *а* — фон; *б* — хлорид монобутилолова (0,21 мг/л, здесь и далее — в пересчете на олово); *в* — то же + хлорид дибутилолова (0,19 мг/л); *г* — то же, что *а*, + хлорид трибутилолова (0,18 мг/л) [83]

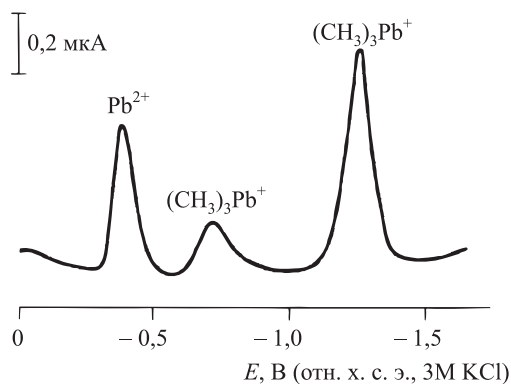


Рис. 4.20. Дифференциальная импульсная полярограмма образца морской воды (рН 8,2, после мембранной фильтрации), содержащей Pb^{2+} ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ ($1,0 \cdot 10^{-5}$ М) [84]

Литература

1. Heyrovský J (1960) *Polarographisches Praktikum* (2. Auflage), Springer-Verlag, Berlin
2. Meites L (1963) *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York
3. Sawyer DT, Roberts JL (1974) *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley & Sons, New York
4. Geissler M (1980) *Polarographische Analyse*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig
5. Henze G, Neeb R (1986) *Elektrochemische Analytik*, Springer-Verlag, Berlin
6. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959. 772 с.
7. Proszt J, Cieleuszky V, Györbiro K (1967) *Polarographie*, Akademiai Kiado, Budapest
8. Kolthoff IM, Lingane JJ (1952) *Polarography*, Interscience Publisher, New York
9. Zarebski J (1977) *Chemia Analityczna* 22:1037
10. Metrohm Application Bulletin Nr. 116/3 d
11. Temerk YM, Ahmed ME, Kamal MM (1980) *Fresenius J Anal Chem* 301: 414
12. Takano B, McKibben MA, Barnes HL (1984) *Anal Chem* 56: 1594
13. Metrohm Application Bulletin Nr. 199/1 d u. 2 d
14. Metrohm Application Bulletin Nr. 110/1 d
15. Wissner K (1977) *Fresenius J Anal Chem* 286: 351
16. Pottkamp F, Umland F (1972) *Fresenius J Anal Chem* 260:185 und 1972,261: 102
17. Fogg AG, Osakwe A A (1976) *Anal Letters* 9: 23
18. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Казанский Л.П., Прохорова Г.В. Электрохимические методы в аналитической химии гетерополисоединений. Журн. аналит. химии. 1980. Т.35. № 10. С. 2000–2025.
19. Будников Г.К., Улахович Н.А. Экстракционная полярография и ее аналитическое применение. Успехи химии. 1980. Т.49. № 1. С.147–170.
20. Будников Г.К., Троепольская Т.В. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. Успехи химии. 1979. Т. 28. № 5. С. 829–853.
- 21a. Greulach U (1994) Dissertation, Universität Kaiserslautern
- 21b. Greulach U, Henze G, Kaiser G (1994) *Fresenius J Anal Chem* 349: 688
22. Henze G, unveröffentlicht
23. Burmicz JS (1985) *The Application of VA Techniques to the Galvanic Plating Industry*, Metrohm Monographic
24. Pierre J, Vittori O, Porthault M (1978) *Analisis* 6: 334
25. Metrohm VA Application Note No. V-54
26. Beamish FE, van Loon JC (1972) *Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals*, Pergamon Press, Oxford
27. Henze G, Geyer R (1970) *Z Chem* 10: 309
28. Henze G (1975) *Wiss Z Pad Hochschule Erfurt/Muhlhausen* 11: 17
29. Henze G, Geyer R (1968) *Z Chem* 8:437
30. Geyer R, Henze G, Meutznier H (1964) *Z Chem* 4: 433
31. Henze G, Geyer R, Preuss I (1969) *Neue Hütte* 14: 438
32. Zuman P (1967) *Substituent Effect in Organic Polarography*, Plenum Press, New York
33. Smyth WF (1987) *Voltammetric determination of molecules of biological, environmental, and pharmaceutical importance*, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 8: 155
34. Zuman P, Perrin CL (1969) *Organic Polarography*, Interscience Publishers, New York
35. Zuman P (1970) *Topics in Organic Polarography*, Plenum Press, New York
36. Schwabe K (1957) *Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin

37. Bersier PM (1998) Voltammetrische, polarographische und tensammetrische Analytik organischer und metallorganischer Stoffe, Analytiker Taschenbuch 17, p 55, Springer-Verlag, Berlin
38. Volk J, Lista F (1994) Electrochemistry in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin
39. Smyth WF (1992) Voltammetric Determination of Molecules of Biological Significance, Wiley & Sons, Chichester
40. Stackelberg M v, Stracke W (1949) Z Elektrochem 53: 118
41. Metrohm Applications Bulletin Nr. 136/1 d
42. Beemen J van, Deley J (1971) Analyst Biochem 44: 254
43. Wawzonek S, McIntyre TW (1966) Electroanal Chem 12: 544
44. Meyer A, Henze G (1987/88) Fresenius J Anal Chem 1987, 327: 123 und 1988, 329: 764
45. Simpson GK, Traill D (1946) Biochem J 40: 116
46. Bersier PM, in Nürnberg E, Surmann P (1991) (Hrsg) Polarographische, voltammetrische und tensammetrische Analyse, Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis
47. Metrohm Application Bulletin Nr. 196/2 d
48. Bersier PM, Bersier J (1992) Analytical Voltammetry in Pharmacy, in Svehla G (Hrsg) Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chem, Elsevier, XXVII, Chap. 4: 159
49. Kabasakalian P, McGlotten J (1959) Anal Chem 31: 1091
50. Metrohm Applications Bulletin Nr. 179/1 d
51. Lechien A, Valenta P, Nürnberg HW, Patriarche GJ (1982) Fresenius J Anal Chem 11: 105
52. Kozar S, Bujak A, Eder-Trifunovic J, Knicwald G (1988) Fresenius J Anal Chem 329: 760
53. Metrohm Application Bulletin Nr. 98/1 d
54. Voulgaropoulos A, Valenta P, Nurnberg HW (1984) Fresenius J Anal Chem 317: 367
55. Brüscheiler H, Minkoff GC (1955) Anal Chim Acta 12: 185
56. Viré JC, Patriarche G (1978) J Analisis 6: 395
57. Buchberger W, Winsauer K (1980) Mikrochim Acta II: 257
58. Surmann P (1987) Quantitative Analyse von Arzneistoffen und Zubereitungen, Wiss Verlagsges, Stuttgart
59. Bersier PM, Bersier J (1992) Analytical Voltammetry in Environmental Science, II. Organic and Organometallic Species, in Svehla G (Hrsg) Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chem, Elsevier, XXVII, Chap. 4: 381
60. Burmicz JS, Smyth WF (1980) Anal Proc 17: 284
61. Bersier PM, Bersier J (1985) Applied polarography and voltammetry in practical day-to-day analysis, Part I: Applied polarographic and Voltammetric techniques, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 16: 15
62. Lannigan NA, Johnson JR, Pryce-Jones RH (1981) J Pharm Pharmacol 33: 9P
63. Silvestri S (1975) Pharm Acta Helv 50: 304
64. Oelschläger H, Kurek E, Sengrün FJ (1976) Fresenius J Anal Chem 282: 123
65. Bersier PM, Bersier J (1986) Polarography and Voltammetry of Dyes and Intermediates, Trends Anal Chem 5: 97
66. Smyth WF, Smyth MR, Groves JA, Tan SB (1978) Analyst 103: 497
67. Oelschläger H (1983) Polarographic analysis of psychotropic drugs, Bioelectrochem. Bioelectroenergetics 10: 25
68. Metrohm Application Bulletin Nr 250/1 d
69. Smyth MR, Osteryoung JG (1978) Anal Chem 50: 1632
70. Metrohm Application Bulletin Nr. 57/1 d
71. Metrohm Application Bulletin Nr. 251/1 d
72. Volke J (1983) Polarographic analysis of psychotropic drugs, J Electroanal Chem 155: 25
73. Metrohm Application Bulletin Nr. 126/1 d
74. Sontag G, Kainz G (1977) Mikrochim Acta II: 425
75. Metrohm Application Bulletin Nr. 218/1 d
76. Vergare T, Martin D, Vera J (1980) Anal Chim Acta 120: 347
77. Metrohm Application Bulletin Nr. 215/1 d

78. Jacobsen E, Björnsen MW (1978) *Anal Chim Acta* 96: 345
79. Metrohm Application Bulletin Nr. 219/1 d
80. Metrohm Application Bulletin Nr. 191/d
81. Smyth RM, Smyth WF (1978) Voltammetric Methods for the Determination of Foreign Organic Compounds of Biological Significance, *Analyst* 103: 529
82. Jelen F, Palacek E, Strouf O (1991) *Electroanalysis* 3: 97
83. Schwarz J, Henze G, Thomas FG (1995) *Fresenius J Anal Chem* 352: 474 u. 479
84. Bond AM, Bradbury JR, Howell GN, Hudson HA, Hanna PJ, Strother S (1983) *J Electroanal Chem* 154: 217

Глава 5

Инверсионные методы вольтамперометрии [1–7]

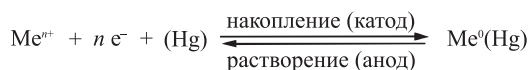
Методы инверсионной вольтамперометрии (ИВ) наиболее часто используются для определения следовых количеств и в вещественном анализе. Чрезвычайно высокая чувствительность и селективность этих методов обусловлена тем, что определяемое вещество перед измерением концентрируется, причем и концентрирование, и определение — электрохимические процессы, ход которых можно регулировать.

По сравнению с традиционными полярографическими методиками определение методом ИВ в общем чувствительнее в 10^3 – 10^5 раз, так что пределы обнаружения находятся в диапазоне 10^{-9} – 10^{-11} М, а в некоторых случаях достигают даже 10^{-12} М. К тому же метод ИВ принадлежит к самым чувствительным методам инструментальной аналитики, который также превосходит другие методы анализа следов и в отношении правильности измеряемых значений. Так как концентрирование и определение проводятся на том же самом электроде без смены раствора, то почти полностью исключаются систематические погрешности, связанные с загрязнением анализируемого раствора или улетучиванием компонентов.

В западной научной литературе для этого метода используется название «stripping» (от *англ.* валовый сброс вещества при растворении концентрата). В отечественной литературе метод называется *инверсионной вольтамперометрией*, т. е. подразумеваются процессы, при которых накопленное вещество вновь растворяется с поверхности рабочего электрода; причем такие процессы могут протекать в вольтамперометрических или хронопотенциометрических условиях: в первом случае — инверсионная вольтамперометрия (ИВ), во втором — *инверсионная хронопотенциометрия* (ИХП).

Концентрирование обычно проводят при постоянном напряжении (потенциале электролиза, т. е. накопления, E_3 ; *англ.* accumulation potential) на стационарном ртутном капельном, ртутном пленочном и графитовом электродах или на электродах из благородных металлов и при контролируемом времени (продолжительность концентрирования или электролиза (накопления) t_3 ; *англ.* accumulation time). Анализируемое вещество выделяется на электроде в виде металла, труднорастворимого соединения ртути или адсорбируется как комплексное соединение.

При растворении накопленных на рабочем электроде компонентов, т. е. на стадии определения, происходят процессы восстановления или окисления. Для классического случая электролиза на ртутном капельном или ртутном пленочном электродах стадия определения (растворения)



отвечает процессу, обратному накоплению; отсюда и происходит термин «инверсионная вольтамперометрия». В этом методе анализа используется не окисление, а восстановление осажденных на электроде форм, поэтому был введен термин «анодная инверсионная вольтамперометрия» (АИВ; *англ.* anodic

Историческая справка

Термин «инверсионная полярография» был введен в 1956 г. [8], хотя Збинден использовал этот метод для анализа следов уже в 1931 г. [9]. Он проводил электролиз меди(II) из сернокислого раствора на платиновом электроде и затем регистрировал изменение анодного тока растворения во времени при различных напряжениях. Зная количество электричества, израсходованного на полное растворение металла, можно рассчитать содержание меди. Метод позволял определять до 6 мкг меди в нескольких мл раствора с погрешностью примерно 3%. Позднее подобное определение было проведено Роджерсом с использованием ртутных электродов [10].

Стационарный ртутный капельный электрод в ИВ впервые был использован Баркером [11]. Для исследований на висящем капельном электроде Кемуля предложил электрод с выдавливаемой ртутной каплей, который известен как «электрод Кемули» [12]. Ртутный пленочный и углеродный электроды нашли применение в ИВ позднее [13, 14].

Первый обзор по методу ИВ был опубликован Нэбом [1] (1969 г.), где была дана оценка роли и места этого метода среди других методов анализа следов. В 1972 и 1974 гг. вышли в свет монографии Х. З. Брайниной «Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз» и «Инверсионная вольтамперометрия в химическом анализе» [2]. Взятый из международной номенклатуры термин «инверсионная вольтамперометрия» в литературе на немецком языке все чаще заменяют английскими терминами «anodic stripping voltammetry» и «cathodic stripping voltammetry» (в отечественной литературе соответственно АИВ и КИВ).

Методами АИВ и КИВ могут быть определены содержания мкг/л различных веществ, а с развитием адсорбционной ИВ — на уровне нг/л. Основополагающие исследования адсорбционных процессов при ИВ были проведены Пражской школой, причем особые заслуги в развитии аналитических методов принадлежат Кальводе [47, 48].

Данные о развитии, состоянии и роли инверсионных методов в анализе следов элементов и соединений приведены в монографиях Ванга «Инверсионный анализ» [4] и Х. З. Брайниной и Е. Я. Неймана «Твердофазные реакции в электроаналитической химии» и «Инверсионные электроаналитические методы» [3].

stripping voltammetry, ASV). В других случаях говорят о *катодной инверсионной вольтамперометрии* (КИВ; cathodic stripping voltammetry, CSV). В случае адсорбционного концентрирования на электроде анализируемых веществ метод называется *адсорбционной инверсионной вольтамперометрией* (англ. adsorptive stripping voltammetry, AdSV).

5.1. Анодная инверсионная вольтамперометрия

Методом АИВ могут быть определены все металлы, которые образуют растворимые ртутные амальгамы или могут быть электролитически выделены на углеродных электродах или на электродах из благородных металлов. Общий ход эксперимента представлен на рис. 5.1.

Стадия накопления (отрезок *a* на рис. 5.1) — интервал времени, в течение которого определяемое вещество выделяется на рабочем электроде в условиях перемешивания раствора и при постоянном напряжении. Поскольку выделение вещества на электроде происходит всегда неполно, для получения воспроизводимых результатов надо строго соблюдать условия анализа: время и потенциал накопления, форму, расположение перемешивающего устройства и скорость перемешивания, объем пробы и площадь поверхности электрода (площадь поверхности ртутных капель или пленок).

Стадия успокоения раствора (англ. rest period; отрезок *б*) — интервал времени, когда раствор пробы не перемешивается (отсутствует конвекция) и поэтому катодный ток уменьшается. Так как из неперемешиваемого раствора также осаждаются незначительные количества определяемого вещества, эта стадия должна контролироваться. На стадии успокоения раствора происходит однородное распределение выделенного металла в капле (за время ~ 30 с). Поэтому

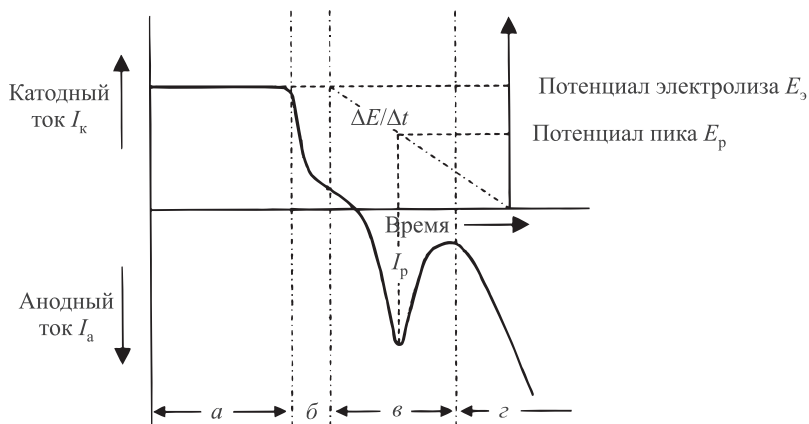


Рис. 5.1. Схема эксперимента и вольт-амперная кривая при определении методом АИВ. $E_э$ — потенциал накопления; $\Delta E/\Delta t$ — скорость изменения напряжения; E_p — потенциал пика; *a* — время накопления; *б* — время успокоения раствора; *в* — стадия определения (растворения); *г* — анодное растворение материала ртутного электрода

продолжительность стадии успокоения должна составлять от 30 до 60 с (максимально). В ртутной пленке, разумеется, однородное распределение завершается за несколько секунд.

Стадия растворения концентрата (отрезок ϵ) протекает с постоянной скоростью изменения напряжения (*англ.* scan rate) $\Delta E/\Delta t$; при этом регистрируют анодную инверсионную вольт-амперограмму. Измеряемым сигналом является ток пика I_p . Участок ϵ отвечает анодному току растворения материала ртутного электрода.

На стадии *накопления* количество выделенного на катоде металла, т. е. содержание металла в амальгаме, зависит от тока электролиза I_3 и времени t_3 , объема vol_{Hg} ртутных капель или ртутных пленок

$$C_{Me^0(Hg)} = \frac{I_3 \cdot t_3}{vol_{Hg} \cdot n \cdot F} \quad (49)$$

Для висящей капли радиуса r $vol_{Hg} = (4/3)\pi r^3$, а для пленки $vol_{Hg} = A_F \theta$ (где θ — толщина и A_F — площадь поверхности пленки). Ток электролиза зависит от скорости транспорта анализируемого вещества к поверхности электрода и от налагаемого напряжения, при котором проводится электролиз. Для повышения скорости накопления раствор перемешивается, а оптимальный потенциал концентрирования (выделения на электроде) соответствует предельному току. Информацию об этом получают на основании постоянноточковых полярограмм (потенциал полуволны) или вольт-амперограмм с линейной разверткой напряжения (потенциал пика) (см. рис. 5.2).

Из уравнения полярографической волны (см. ур. (28))

$$E = E_{1/2} + 0,059/n \cdot \lg(I_d - I)/I$$

находят E' , при котором достигается 99%-ный предельный диффузионный ток, и $I = 0,99$:

$$E' = E_{1/2} - 0,12/n$$

Отсюда следует, что для обратимой электродной реакции с $n = 1$ область предельного тока достигается уже при напряжении, которое отрицательнее потенциала полуволны на 0,12 В.

При таком подходе допускается ошибка. Уравнение потенциала полуволны подразумевает равновесное состояние системы, т. е. равенство концентраций в растворе и в амальгаме, $c_{a[ox]} = c_{a[red]}$, а на стадии накопления концентрация $c_{a[red]}$ в амальгаме возрастает. При этом потенциал смещается к более отрицательным значениям, что должно приниматься во внимание при выборе потенциала накопления. Если концентрация в амальгаме возрастает на один порядок, то электродный потенциал, согласно уравнению Нернста, уменьшается (сдвигается в отрицательную область) на $0,059/n$ (В). При коэффициенте концентрирования, например, 10^3 вычисленное значение E_3 должно быть исправлено на

–0,18 В. Как правило, потенциал накопления должен быть примерно на 0,2–0,4 В более отрицательным, чем потенциал полуволны.

«Доставка» определяемого вещества к поверхности электрода происходит путем диффузии и конвекции (раствор на стадии накопления перемешивается). Поэтому на ток электролиза I_3 влияют не только диффузионные соотношения, но и гидродинамические условия, от которых зависит характер потока: ламинарный или турбулентный (при высоких скоростях перемешивания или при работе с вращающимися электродами).

Ток, который протекает на стадии накопления через ртутную каплю (ток электролиза), в условиях перемешиваемого раствора может быть приблизительно вычислен :

$$I_3 = 4\pi \cdot n \cdot F \cdot r \cdot D \cdot c_a + k \cdot n \cdot r^2 \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_a \quad (50)$$

При накоплении на вращающемся пленочном электроде используется другая формула:

$$I_3 = k \cdot n \cdot F \cdot A_F \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_a \cdot \nu^{1/3} \quad (51)$$

Здесь ω — угловая скорость перемешивания либо число оборотов вращающегося электрода и ν — кинематическая вязкость или, соответственно, вязкость раствора (отношение динамической вязкости η к плотности раствора ξ).

Из уравнений (49) и (51) следует, что при постоянной скорости перемешивания (при постоянном числе оборотов вращающегося электрода) концентрация анализируемого вещества в амальгаме пропорциональна времени накопления и концентрации этого вещества в пробе (растворе пробы).

Время накопления зависит от концентрации определяемого вещества в растворе пробы и должно быть задано так, чтобы линейность измеряемого сигнала обеспечивалась по возможности в широкой области концентраций. Полнота выделения вещества может достигаться на вольтамперометрическом рабочем электроде при очень малых объемах пробы (<0,1 мл) и длительном времени электролиза. При обычных условиях работы, когда объем пробы 5–20 мл и время накопления 5 мин, на ртутной капле с площадью поверхности порядка нескольких мм² выделяется всего десятые процента вещества. Гораздо более высокая скорость выделения достигается в проточных ячейках малого объема (разд. 6.2).

Определение методом АИВ основано на растворении на аноде концентрата, что приводит к появлению пика тока, высота которого зависит от концентрации металла в амальгаме.

В любом методе вольтамперометрического анализа регистрируют зависимость тока от приложенного напряжения. Название метода определяется способом волновой модуляции (*англ.* scan wave modulation). Например, ДС-АИВ — постоянноточковая анодная инверсионная вольтамперометрия и ДР-АИВ — дифференциальная импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия.

В инверсионной вольтамперометрии, как и в вольтамперометрии с линейной и циклической развертками напряжения, используется уравнение Рендлса–Шевчика

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{Me}^0(\text{Hg})}^{1/2} \cdot c_{\text{Me}^0(\text{Hg})} \cdot v^{1/2} \quad (52)$$

Различие состоит в том, что c_a в уравнении (34) здесь заменяется на концентрацию анализируемого вещества в амальгаме $c_{\text{Me}^0(\text{Hg})}$, а коэффициент диффузии $D_{\text{Me}^0(\text{Hg})}^{1/2}$ соответствует диффузии определяемого вещества в амальгаме.

Принимая во внимание вышенаписанные соотношения, из уравнения (52) можно найти ток пика при работе с висющим ртутным капельным электродом (ВРКЭ)

$$I_p = k \cdot n^{3/2} \cdot D_{\text{Me}^0(\text{Hg})}^{1/2} \cdot c_{\text{Me}^0(\text{Hg})} \cdot v^{1/2} \cdot r^2 \cdot t_3 \quad (53)$$

т. е. ток пика пропорционален скорости развертки напряжения ($v^{1/2}$) и радиусу ртутных капель (r^2).

При определении на тонкопленочном ртутном электроде (ТПРЭ) ток пика пропорционален скорости v развертки напряжения, но зависит и от площади поверхности ртутной пленки A_F .

$$I_p = k \cdot n^2 \cdot A_F \cdot v \cdot t_3 \cdot c_{\text{Me}^0(\text{Hg})} \quad (54)$$

Метод ИВ на ртутных пленочных электродах в общем приводит к более высокой чувствительности, чем на ртутных капельных электродах: получают более узкие и лучше разрешенные пики. Это обусловлено различной геометрией электродов. Пленочный электрод при обычных режимах работы имеет большую поверхность, поэтому при одинаковых временах электролиза количество вещества в пленке больше, чем в ртутной капле. Металл распределяется в ртути, и концентрации металла в амальгамах на обоих электродах различны.

В вольтамперометрии самое главное — концентрация анализируемого вещества на поверхности электрода. После установления равновесного распределения вещества на поверхности его концентрация в каплях оказывается меньше, чем на поверхности ртутной пленки. Причина этого обусловлена более низкой скоростью выделения на капельном электроде и большим объемом самих ртутных капель. Другие концентрационные соотношения наблюдаются, если определяемое вещество при анализе растворяется анодно. Поскольку металл переходит в раствор, уменьшение его поверхностной концентрации сопровождается диффузией из объема электрода. На ртутных каплях обычного объема этот процесс протекает более медленно, чем в тонких пленках, а также медленнее, чем скорость реакции переноса заряда. Поэтому на капельных электродах получают невысокие и широкие пики тока. Из-за замедленной доставки анализируемого вещества к поверхности электрода при повышении скорости измене-

ния напряжения (скорости развертки) пики еще более размываются, что в конце концов приводит к тому, что для быстрых процессов условия $I_p \sim v^{1/2}$ (на каплях) и $I_p \sim v$ (на пленках) больше не выполняются (см. формулы (53) и (54)).

Измерения на ртутных пленочных электродах приводят к более высоким токам и узким пикам, но также к относительно высоким остаточным токам. Сравнительно хорошие результаты можно было бы получить на ртутных капельных электродах, если вольт-амперограммы регистрировать при малых скоростях изменения напряжения и на очень малых каплях (например, на многоцелевом электроде фирмы Metrohm AG (см. рис. 3.14). Преимущество малых ртутных капель (которые подобны пленкам) состоит в относительно малом диффузионном пространстве, откуда определяемое вещество при анодном растворении очень быстро диффундирует к поверхности электрода и там участвует в электрохимическом процессе.

С ртутными каплями легко работать, их просто и воспроизводимо обновлять. Поэтому ВРКЭ используется чаще, чем ТПРЭ. Особенности конструкций обоих электродов проявляются в электроде с висющей каплей очень малого размера.

Обратимся к рис. 5.2, где приведены вольт-амперограмма с линейной разверткой напряжения и анодная инверсионная вольт-амперограмма. При сложении обеих кривых получается циклическая вольт-амперограмма с обычной разностью между потенциалами полувольтны на вольт-амперограмме с линейной разверткой напряжения и пика на расположенной ниже анодной инверсионной кривой. В случае обратимого анодного процесса E_p на $28,5/n$ мВ положительнее $E_{1/2}$, в случае катодного процесса — отрицательнее на такую же величину $E_{1/2}$.

В ИВ потенциалы пиков, подобно полярографическим потенциалам полувольтны, являются характерными величинами, которые не зависят ни от концентрирования, ни от скорости накопления. Потенциал пика зависит от скорости развертки напряжения только тогда, когда в качестве электрода используется

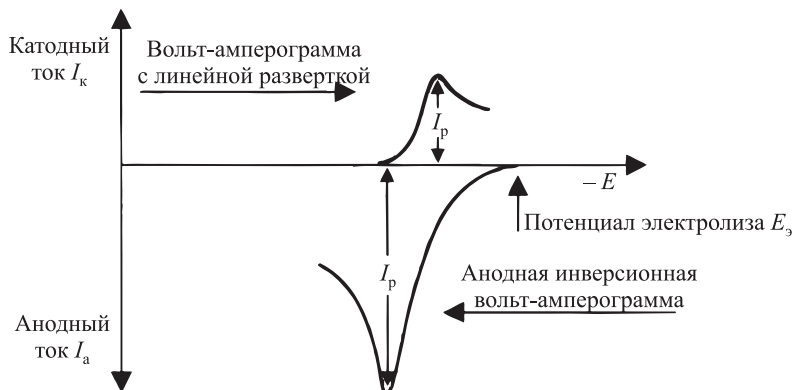


Рис. 5.2. Принцип анодной инверсионной вольтамперометрии

ТПРЭ. В этом случае потенциал пика зависит от толщины пленки, что может привести к большим отклонениям от значения потенциала полуволн.

Форма пиков, т. е. ширина и симметрия, зависит не только от типа рабочего электрода (пленочный или капельный), но и от природы электродного процесса. Как и в вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, сигнал уширяется при увеличении необратимости электродного процесса и сужается при возрастании числа электронов, участвующих в процессе (см. рис. 2.15).

Анодные инверсионные вольт-амперограммы преимущественно регистрируют, используя дифференциально-импульсный вариант, поскольку, как правило, при этом достигается более высокая чувствительность по сравнению с постоянноточковым методом. Преимущество переменноточковой инверсионной вольтамперометрии заключается в уменьшении помех, связанных с наличием необратимых реакций. Например, при определении цинка в кислом растворе фонового электролита (рис. 5.3) более высокая чувствительность достигается при переменноточковом варианте, чем при постоянноточковом, поскольку не сказывается влияние необратимого восстановления ионов водорода H^+ .

В анодной инверсионной вольтамперометрии с концентрированием в виде амальгам возможно образование интерметаллических соединений (различных металлов друг с другом) либо взаимодействие с ртутью рабочего электрода. Выделяемые металлы, как правило, изменяют вязкость амальгам и, следовательно, замедляют диффузию определяемого вещества в ртути. Вследствие этого может уменьшаться или даже подавляться измеряемый сигнал. В то же время из-за наличия интерметаллических соединений возможно появление новых сигналов или устранение мешающего влияния других элементов. Например, при определении цинка методом анодной ИВ мешает медь. Мешающего влияния меди можно избежать, если на электроде происходит выделение галлия, так как соединение $Cu-Ga$ более устойчиво, чем соединение $Cu-Zn$; в этом случае медь не мешает определению цинка [16]. Такой же принцип используют при селективном определении свинца или таллия в присутствии висмута или индия; при этом на рабочем электроде выделяют дополнительно медь или золото [6, 17].

На рис. 5.4 приведена инверсионная вольт-амперограмма индия и свинца после накопления из раствора фонового электролита в отсутствие золота (а) и в его присутствии (б). Благодаря образованию интерметаллического соединения с золотом сигнал индия исчезает, тогда как пик свинца остается неизменным.

Концентрирование во всех случаях проводят при постоянном потенциале, при этом путем выбора потенциала накопления на рабочем электроде могут быть выделены один или несколько компонентов пробы. Для селективного выделения одного компонента пробы и для получения после накопления отдельных сигналов нескольких компонентов потенциалы пиков определяемых веществ должны различаться по крайней мере на 0,1 В.

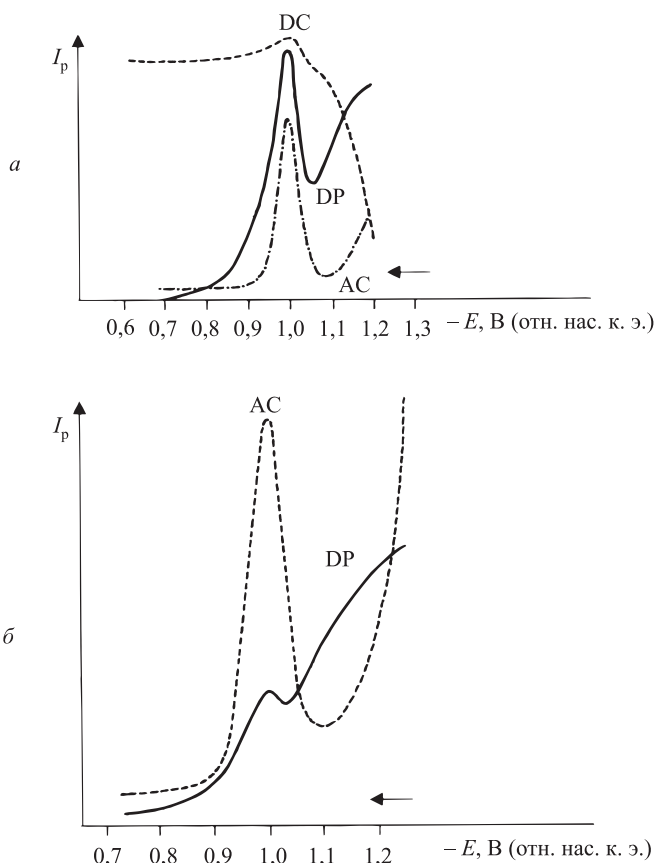


Рис. 5.3. Сравнение определения цинка в кислом растворе фона на висящем ртутном капельном электроде методами постоянной токовой (DC), дифференциальной импульсной (DP) и переменноточковой (AC) инверсионной вольтамперометрии [15]. *a* — 100 нг/мл Zn^{2+} ; *б* — 10 нг/мл Zn^{2+} . Потенциал электролиза $E_0 = -1,25$ В; время накопления $t_0 = 3$ мин

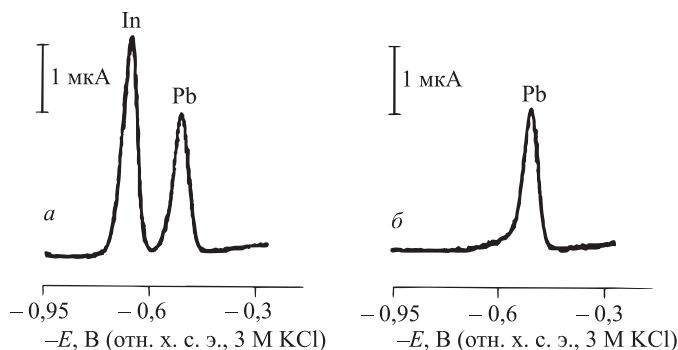


Рис. 5.4. Устранение мешающего влияния индия путем образования интерметаллического соединения с золотом при инверсионном определении на ртутном пленочном электроде [6]. *a* — 10 мкг/л In + 10 мкг/л Pb; *б* — 10 мкг/л In + 10 мкг/л Pb + 60 мкг/л Au. Потенциал накопления $-0,95$ В, фоновый электролит 2 М KCl

На рис. 5.5 указаны условия накопления и анодного инверсионного определения свинца в присутствии кадмия и цинка. Для наглядного представления взаимосвязи потенциалов полуволн и пиков сопоставлены постоянноточковые полярографические и инверсионные вольт-амперные кривые свинца, кадмия и цинка.

Инверсионная вольтамперометрия при контролируемом потенциале имеет то преимущество, что процесс растворения может быть остановлен при любом желаемом напряжении, т. е. можно растворить менее благородные металлы, чем определяемое вещество, которые мешают определению из-за высоких концентраций в амальгаме. После этого можно продолжить определение (более благородных) анализируемых веществ уже без помех; в противном случае относительно малый пик следовых количеств элемента перекрывался бы сигналом компонента, находящегося в избытке.

Дальнейший путь улучшения селективности анодного ИВ-определения основан на изменении электрохимического поведения анализируемого вещества путем комплексообразования. Во многих случаях комплексообразование приводит не только к лучшему разделению пиков, но и к подавлению сигналов мешающих компонентов. Если в одной пробе определяют два имею-

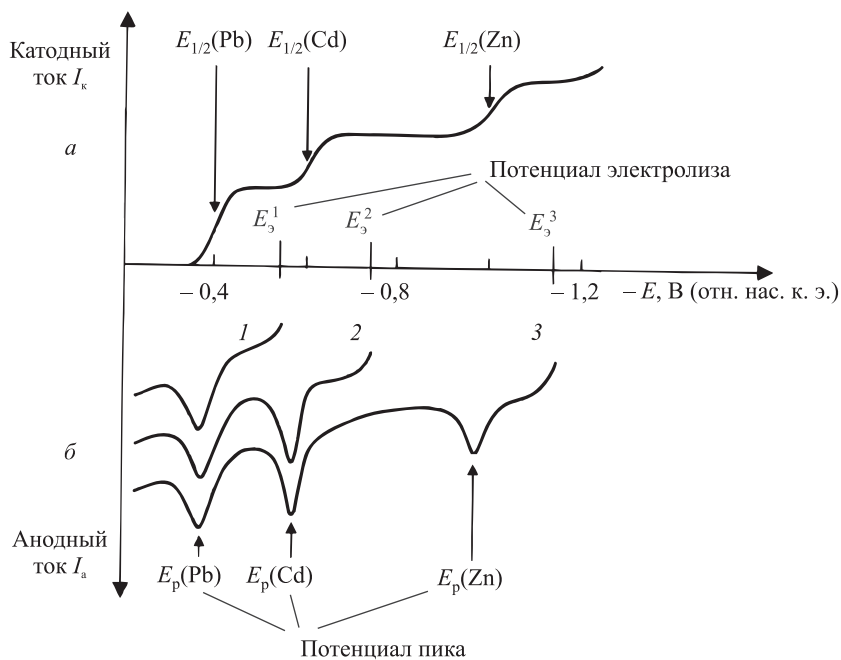


Рис. 5.5. Принцип селективного определения свинца, кадмия и цинка. *а* — постоянноточковая полярограмма Pb, Cd и Zn (концентрация каждого 10^{-3} M) на фоне 0,1 M KCl; *б* — инверсионные вольт-амперограммы Pb, Cd и Zn (концентрация каждого 10^{-5} M) на фоне 0,1 M KCl после накопления при различных потенциалах E_3 : для свинца — E_3^1 ; для свинца и кадмия — E_3^2 ; для свинца, кадмия и цинка — E_3^3 .

щие близкие электрохимические свойства элемента, к раствору добавляют лиганд, который должен образовывать устойчивый комплекс только с одним компонентом пробы. Тогда при некотором отрицательном напряжении оба элемента будут выделяться вместе, но давать на инверсионной вольт-амперограмме разделенные пики. Если надо определить только тот элемент, который не образует комплекса, то электролиз проводят при некотором (менее отрицательном) напряжении, при котором элемент, образующий устойчивый комплекс, не выделяется.

Еще один метод, позволяющий провести разделение электрохимически близких определяемых веществ, основан на так называемой смене раствора (или смене среды), когда после стадии накопления раствор фоновых электролитов заменяют на раствор комплексообразующего вещества; при этом комплексообразование происходит только на стадии растворения. Таким путем пики двух определяемых веществ могут быть разделены друг от друга, если только один из определяемых элементов связывается в комплекс или если константы устойчивости комплексов обоих элементов существенно различаются. На рис. 5.6 приведены положения пиков таллия, свинца и олова при в растворах фоновых электролитов, содержащих различные комплексообразующие вещества.

Для совместного концентрирования свинца, олова и таллия в качестве фоновых электролитов пригодна соляная кислота, но она не годится для получения отдельных пиков на анодной инверсионной вольт-амперограмме (1 на рис. 5.6). Условия изменятся, если соляную кислоту после электролиза заменить раствором фона, содержащим комплексообразующее вещество, например раствором этилендиамина, EDTA или тартрата. Наряду с таллием устойчивые комплексы с ними образуют свинец и олово, которые восстанавливаются при

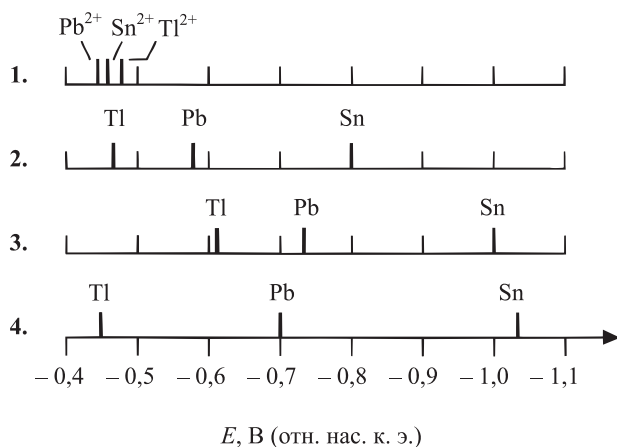


Рис. 5.6. Разделение инверсионных вольт-амперометрических пиков свинца, олова и таллия при смене фоновых растворов. Фон: 1 М НСl (1); 1 М НСl + 2 М этилендиамин (2); 1 М НСl + 2 М NaOH + 0,2 М EDTA (3); 1 М НСl + 2 М NaOH + 0,2 М Na,K-тартрат (4)

более отрицательных потенциалах, чем катионы, не входящие в комплекс (2–4 рис. 5.6). Пики находятся настолько далеко друг от друга, что свинец, олово и таллий могут быть определены при совместном присутствии.

Близкие по потенциалам пики можно также разделить, если изменить pH фонового электролита. Примером служит анодное ИВ-определение свинца в присутствии таллия (см. рис. 5.7). Сигналы свинца и таллия при pH 1 налагаются, но при pH 13 они хорошо разделены и могут быть использованы для определения.

Для замены фонового электролита предложены различные способы. В простейшем случае ячейку после накопления заменяют другой с другим раствором, из которого предварительно удален кислород. Этот процесс не только сложен для исполнения, но также может привести к неправильным результатам. Ошибки в основном обусловлены быстрым окислением амальгамы (например, амальгамы цинка), что происходит даже при кратковременном соприкосновении амальгамы с кислородом воздуха при смене раствора. При этом изменяются как состав амальгамы, так и измеряемый сигнал. Смена раствора — более простая и надежная рабочая операция в случае проточных вольтамперометрических ячеек (см. гл. 6).

Анодная ИВ с рабочими электродами из ртути (висящая ртутная капля, тонкопленочный ртутный электрод, модифицированный «толстопленочный» электрод)

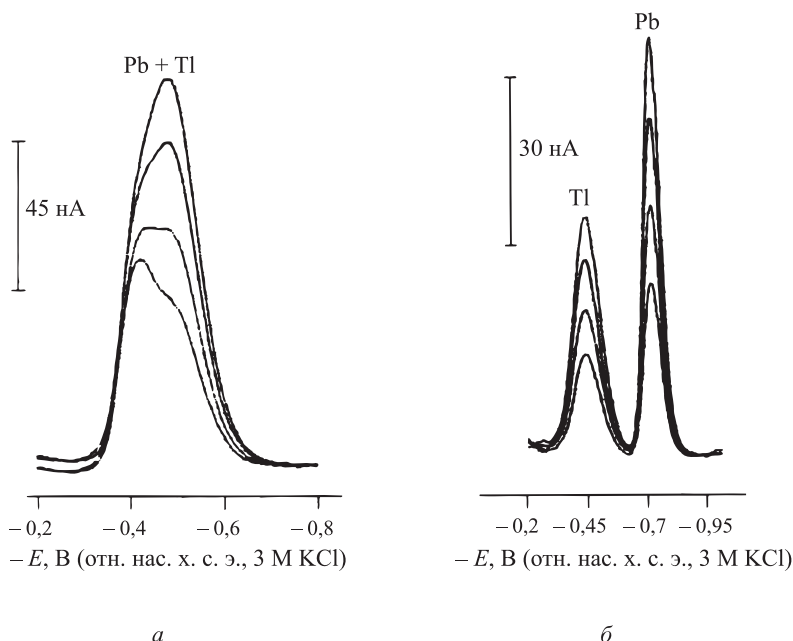


Рис. 5.7. Инверсионное вольтамперометрическое определение свинца и таллия на статическом ртутном капельном электроде. Раствор пробы: 0,5 мг/л Pb^{2+} ; 1 мг/л Tl^+ ; добавки по 10 мкг Pb^{2+} и 10 мкг Tl^+ . Фон: *а* — 0,1 М HCl (pH 1), *б* — 0,1 М NaOH (pH 13)

трод) используются прежде всего при определении следов свинца, меди, кадмия, сурьмы, олова, цинка, висмута, индия, марганца и таллия.

Особенно важное значение метод анодной ИВ имеет в случае определения цинка, кадмия, свинца и меди в водах. Анализ поверхностных вод (речные и морские, сточные промышленные и бытовые, стоки свалок), а также напитков и биологических жидкостей (биосред, например мочи) только тогда приводит к правильным результатам, когда присутствующие в образцах органические компоненты разрушены путем УФ-облучения или микроволновой обработки (см. разд. 3.2). В зависимости от содержания органических примесей пробоподготовка различна (продолжительность облучения и введение H_2O_2 в качестве окислителя). При анализе питьевых и морских вод пробоподготовка обычно не проводится.

Пример 16. Определение цинка, кадмия, свинца и меди в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии после УФ-обработки [18]

Объекты

Поверхностные воды с содержанием разрушаемых органических веществ ~ 5 мг/л (слабо загрязненные воды) или 300–400 мг/л (сильно загрязненные сточные воды).

Пробоподготовка

Пробу фильтруют (мембранный фильтр 0,45 мкм), подкисляют HCl (рН 2), добавляют 30%-ную H_2O_2 (20 мкл на 10 мл пробы). Продолжительность облучения 15 и 180 мин соответственно (с повторением добавок H_2O_2 каждые 15 мин) при $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

Определение

Для определения содержания тяжелых металлов 10 мл раствора пробы смешивают с 0,5 мл раствора 1,5 М KCl и 0,5 М ацетата натрия, удаляют кислород азотом и концентрируют металлы на ВРКЭ в диапазоне потенциалов от $-1,1$ до $-1,2$ В (отн. х. с. э., нас. KCl). На рис. 5.8 сопоставлены вольт-амперограммы цинка и кадмия в пробе сильнозагрязненных сточных вод с УФ-облучением и без него. Цинк концентрируют при потенциале $-1,1$ В, кадмий — при $-0,8$ В. Пики цинка и кадмия наблюдаются на вольт-амперограмме при потенциалах $-0,98$ и $-0,57$ В соответственно.

УФ-облучение при вольтамперометрических определениях служит для разрушения органических веществ; после такой обработки удастся обнаружить различия между «лабильными» (кинетически неустойчивыми) и «инертными» (кинетически устойчивыми) комплексами тяжелых металлов в природных водах. Исследования такого рода относятся к задачам «вещественного анализа», для которого особенно пригодны вольтамперометрические методы.

Содержание металлов, которое приводят в литературе для вод без пробоподготовки при их естественных рН, очень часто меньше, чем их общее содержание. Так называемая «лабильная» часть, которая соответствует биологически доступной доле элемента, будет определена правильно только тогда, когда в ходе анализа не нарушено естественное равновесие между отдельными частицами. К немногим аналитическим методам, пригодным для подобных исследований, принадлежит и метод инверсионной вольтамперометрии.

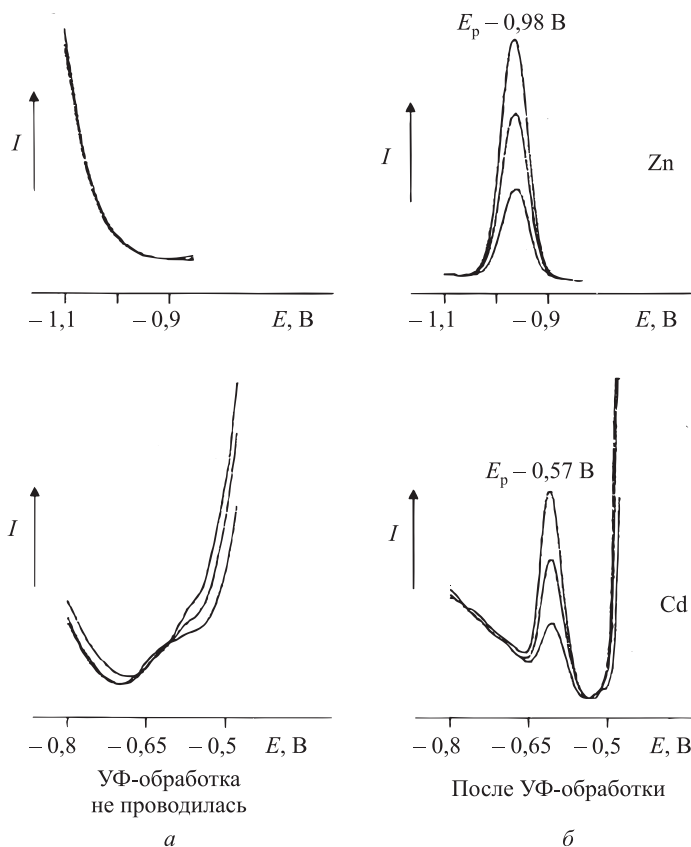


Рис. 5.8. Определение Zn^{2+} (10 мкг/л) и Cd^{2+} (4 мкг/л) в сильно загрязненных поверхностных водах. Сравнение вольтамперограмм необработанной пробы (а) и пробы после УФ-облучения (б) [18]

Лабильными компонентами природных вод являются гидратированные частицы металлов и неустойчивые неорганические комплексы с такими лигандами как гидроксид, хлорид, сульфат, карбонат и гидрокарбонат. Во всех случаях комплексы с относительно большими константами диссоциации (термодинамически подобные лабильным соединениям) диссоциируют в двойном слое и для каждого элемента на инверсионной вольтамперограмме наблюдается только один пик.

Общее содержание металла в загрязненных пробах воды может быть определено только после УФ-облучения. Разницу между этим значением и значением для лабильной доли приписывают кинетически устойчивым комплексам. К этой группе принадлежат металлоорганические соединения, которые образуют гуминовые и фульвокислоты, а также комплексы с EDTA или нитрилотриуксусной кислотой (NTA).

Для определения важных экотоксичных тяжелых металлов в природных водах предложены различные схемы вещественного анализа с использованием вольтамперометрии [19–21]. Установление согласующихся различий между лабильными и инертными (устойчивыми) состояниями возможно только при аб-

солютно одинаковых рабочих режимах. Противоречия в данных о соотношении различных связанных форм можно объяснить тем, что устойчивость комплексных соединений при вольтамперометрических исследованиях зависит не только от кинетики диссоциации, но и от условий измерений (толщины диффузионного слоя, скорости развертки и др.).

Определение общего содержания цинка, кадмия, свинца, меди, таллия, никеля и кобальта в питьевых, грунтовых, поверхностных водах и атмосферных осадках методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением описано в методике DIN 38 406-E-16 Немецкого института стандартов.

Пример 17. Определение цинка, кадмия, свинца, меди, таллия, никеля, кобальта методом инверсионной вольтамперометрии (DIN 38 406-E-16) [22]

Методика позволяет определять тяжелые металлы в питьевых, грунтовых, поверхностных водах и атмосферных осадках в следующих диапазонах концентраций:

Zn: 1–50 мкг/л	Pb: 0,1–50 мкг/л
Cd: 0,1–50 мкг/л	Ni: 0,1–10 мкг/л
Pb: 0,1–50 мкг/л	Co: 0,1–10 мкг/л
Cu: 1–50 мкг/л	

Пробы воды с более высокими концентрациями примесей либо разбавляют, либо исследуют полярографически. Методика позволяет определять растворимые и нерастворимые компоненты после фильтрования взвесей. Этапы работы показаны на рис. 5.9.

Пробоподготовка

После отбора пробу немедленно фильтруют (микрофильтр 0,45 мкм). Фильтрат и фильтр с осадком обрабатывают отдельно. Фильтрат (1 л) подкисляют HNO_3 или HCl до pH 1,7–2,0.

К 10 мл подкисленного фильтрата добавляют 50 мкл H_2O_2 (30%-ного раствора) и облучают 90 мин; далее добавляют еще дважды по 50 мкл H_2O_2 , каждый раз облучая 30 и 60 мин.

Осадок на фильтре в колбе Кьельдаля обрабатывают 2 мл H_2SO_4 (1,84 г/мл) и 1 мл H_2O_2 (30%-ной). По окончании реакции, которая сопровождается вспениванием пробы, раствор при постоянном взбалтывании осторожно нагревают до тех пор, пока не начнут выделяться пары серной кислоты (дым). В еще горячий раствор прибавляют по каплям 1 мл H_2O_2 и опять нагревают до паров серной кислоты. Такую обработку повторяют, затем раствор упаривают до объема нескольких капель. Остаток переносят (очищенной водой) в мерные колбы на 25 или 50 мл и доводят водой до метки.

Буферные растворы

Ацетатный буфер : 1,5 М KCl + 0,5 М CH_3COONa (55,9 г KCl и 20,5 г CH_3COONa растворяют в особо чистой воде и разбавляют до 500 мл).

Хлоридно-аммиачный буфер : 1 М HCl + 2 М NH_3 (26,8 г NH_4Cl и 75 мл 25%-ного NH_4OH растворяют в особо чистой воде и разбавляют до 500 мл).

Исходные и стандартные растворы

Исходные растворы, содержащие по $1,000 \pm 0,002$ г/л каждого анализируемого вещества готовят из имеющихся в продаже стандартов (1 л подкисляют 1 мл конц. азотной кислоты). Разбавленные стандартные растворы >10 мг/л устойчивы примерно неделю; растворы с содержанием <10 мг/л следует готовить ежедневно.

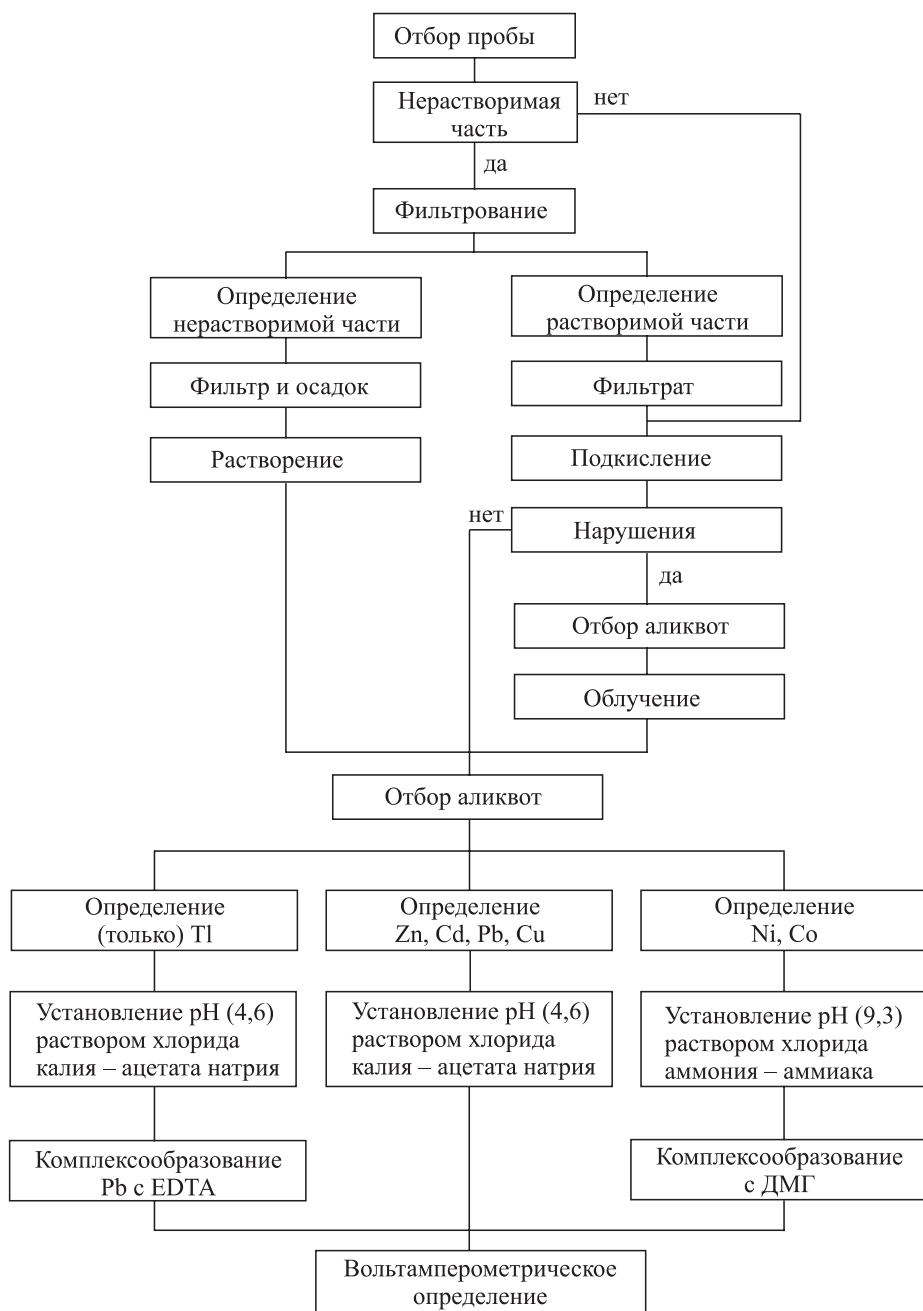


Рис. 5.9. Рабочая схема определения цинка, кадмия, свинца, меди, таллия, кобальта и никеля в питьевых, грунтовых и поверхностных водах, а также в атмосферных осадках (DIN 38 406-E-16)

Определение

Цинк, кадмий, свинец и медь могут быть определены непосредственно в растворе после пробоподготовки. При наличии таллия результат определения свинца будет неправильным, так как потенциалы пиков совпадают (см. рис. 5.7). Поэтому таллий должен быть определен отдельно при других условиях.

Содержимое реактора после УФ-облучения пробы переносят с помощью 10 мл особо чистой воды в полярографическую ячейку, добавляют 1 мл ацетатного буфера и в течение 5 мин продувают раствор азотом. При перемешивании раствора проводят 90 с накопление на висящем ртутном капальном электроде (ВРКЭ) при $-1,1$ В (отн. х. с. э., 3 М КС1). Потенциалы пиков на анодной инверсионной вольт-амперограмме равны приблизительно $-0,80$, $-0,58$, $-0,38$ и $-0,10$ В для цинка, кадмия, свинца и меди соответственно.

В случае когда в пробе содержится таллий, к уже ранее исследованному на Zn, Cd, Pb и Cu раствору прибавляют 100 мкл 0,2 М раствора EDTA и снова продувают азотом. Определение проводят после накопления на ВРКЭ при $-0,80$ В; потенциал пика таллия находится около $-0,45$ В. Полученное методом стандартных добавок содержание таллия может быть использовано для вычисления содержания свинца. Если необходимо определить только таллий, съемку инверсионной вольт-амперограммы проводят после накопления металла при $-0,80$ В в растворе, содержащем 10 мл пробы, 1 мл ацетатного буфера и 100 мкл раствора EDTA.

Таблица 5.1. Условия измерения и потенциалы пиков при определении тяжелых металлов методами инверсионной вольтамперометрии и дифференциальной импульсной полярографии^a

Определяемые ионы металлов	Zn, Cd, Pb, Cu		Tl		Co, Ni
Метод	DPASV	DPP	DPASV	DPP	DPAdSV
Рабочий электрод	HMDE	SMDE	HMDE	SMDE	HMDE
Электрод сравнения	х. с. э., 3 М КС1				
Вспомогательный электрод	Платиновый или стеклоуглеродный				
Время удаления O ₂	5–10 мин				
Потенциал накопления или потенциал начала съемки, В	$-1,2$	0	$-0,8$	$-0,1$	$-0,7$
Время накопления, мин	1–10	–	1–10	–	0,5–5
Амплитуда импульса, мВ	20–50				
Скорость развертки напряжения, мВ/с	2–10				
Потенциал пика, В	Zn $-0,8$		Tl $-0,45$		Ni $-0,97$
	Cd $-0,58$				Co $-1,10$
	Pb $-0,38$				
	Cu $-0,10$				

^a Обозначения:

DPASV — дифференциальная импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия; DPP — дифференциальная импульсная полярография; DPAdSV — дифференциальная импульсная адсорбционная инверсионная вольтамперометрия; HMDE — висящий ртутный капальный электрод; SMDE — статический ртутный капальный электрод.

Никель и кобальт определяются методом катодной инверсионной вольтамперометрии после концентрирования на поверхности ВРКЭ комплексов с диметилглиоксимом (ДМГ) (адсорбционная инверсионная вольтамперометрия; см. разд. 5.3). Для этого смешивают 10 мл подготовленного раствора пробы с 100 мкл раствора ДМГ (0,2 М) + 100 мкл раствора натриевой соли иминодиуксусной кислоты (0,2 М) и добавляют 0,5 мл аммиачного буферного раствора (рН $9,5 \pm 0,2$). Накопление проводят при потенциале $-0,70$ В; потенциалы пиков для никеля и кобальта составляют приблизительно $-0,97$ и $-1,10$ В соответственно.

Осадки на фильтрах исследуют аналогично.

Табл. 5.1 дает полную информацию о дифференциально-импульсном вольтамперометрическом и полярографическом определениях (в случае более высоких содержаний металлов) цинка, кадмия, свинца, меди, таллия, кобальта и никеля в пробах природных вод стандартизованным методом.

Для сильно загрязненных поверхностных вод (например, сточных) необходимо проводить химическую пробоподготовку [23]. Чаще всего проводят окисление в колбе с обратным холодильником и поглотителем или при использовании специальной аппаратуры (см. рис. 3.3). Пробоподготовка проводится согласно DIN 38414, часть 2 (1983) и часть 7 (1982). Та же процедура может использоваться для донных отложений, осадков из отстойников, почв и пр.

Для определения тяжелых металлов в осадках или пробах почв высушенную пробу в течение нескольких часов кипятят с царской водкой в колбе с обратным холодильником. При этом нерастворимыми остаются оксиды алюминия, титана и хрома. В азотнокислом растворе пробы, разбавленном водой, можно непосредственно определять цинк, кадмий, свинец и медь. Вольт-амперограммы, полученные при анализе донных отложений, приведены на рис. 5.10.

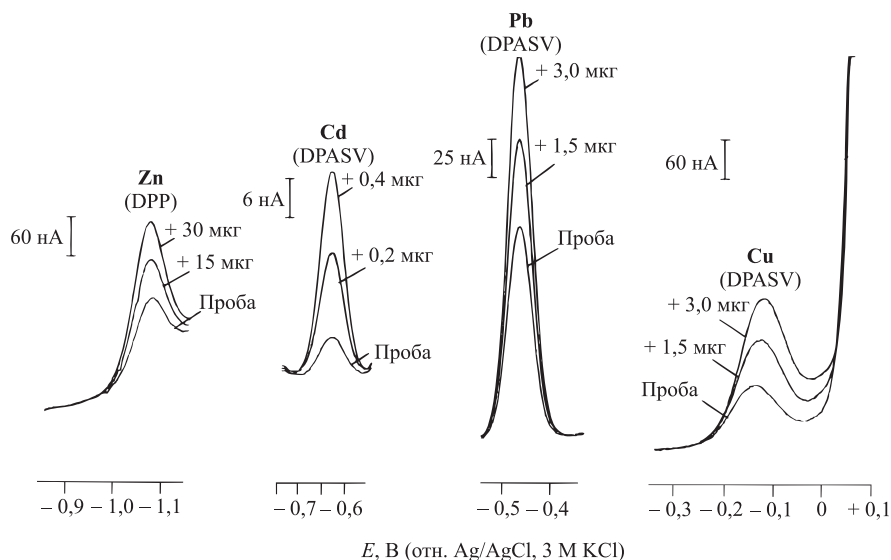


Рис. 5.10. Определение цинка методом дифференциальной импульсной полярографии (*англ.* DPP) и кадмия, свинца, меди методом дифференциальной импульсной анодной инверсионной вольтамперометрии (*англ.* DPASV) в осадке отстойников. Представлены фрагменты вольт-амперограммы [24]

Более высокие содержания цинка определяют полярографически; кадмий, свинец и медь — методом инверсионной анодной вольтамперометрии после накопления при $-0,8$ В. Вольт-амперограммы, фрагменты которых приведены на рис. 5.10, получены с использованием вольтамперометрического процессора фирмы Metrohm AG (см. разд. 3.4). На этом приборе можно по вольт-амперограмме вычислить концентрацию вещества, используя метод добавок [24].

На ртутном капельном электроде возможно определение до уровня $0,5\text{--}1$ мкг/л ($10^{-7}\%$). При использовании ртутного пленочного электрода (тонкопленочный ртутный электрод, *англ.* TMFF) указанный уровень определения возможно снизить на порядок. При использовании в качестве подложки обычного графита это не всегда возможно. Лучшие результаты получают с графитовым электродом типа «ультратрейс» (*ultratrace* — электрод для определения ультрамалых примесей). Поведение этого электрода схоже с поведением микроэлектродов, поэтому возможно получение многослойного микрокапельного ртутного покрытия подложки и накопление микропримесей в неперемешиваемом растворе. При этом достигается примерно та же эффективность концентрирования, что и при перемешивании раствора.

Пример 18. Анодное инверсионное вольтамперометрическое определение кадмия и свинца на графитовом электроде ультратрейс [25]

Кадмий и свинец можно одновременно накопить в пленке ртути на поверхности графитового электрода (пленка образуется в режиме «*in situ*») и растворить концентрат с использованием дифференциально-импульсного режима. Метод применим для одновременного определения обоих компонентов в диапазоне $0,05\text{--}500$ мкг/л. Органические примеси мешают определению и должны быть разрушены либо УФ-облучением, либо обработкой микроволновым излучением. Определению мешают также следы платиновых металлов из-за каталитического выделения водорода в кислом растворе. Другими мешающими элементами являются таллий и индий, сигналы от которых близки к потенциалам определяемых металлов.

Объекты

Питьевые, речные, морские и сточные воды.

Исходные и стандартные растворы

Исходный раствор содержит 1 г/л иона кадмия или свинца. Стандартные растворы готовят разбавлением $0,1$ М HCl.

Подготовка графитового электрода ультратрейс

Поверхность электрода полируют порошком оксида алюминия, ополаскивают особо чистой водой и высушивают мягкой бумажной салфеткой. Этот процесс повторяют после каждого определения, так как измерения проводят без удаления кислорода из исследуемого раствора. При измерениях в растворах, из которых кислород удален током азота, достаточно однократной ежедневной обработки электрода.

Графитовую подложку, применяемую для формирования ртутного покрытия, нельзя использовать в других («безртутных») определениях. Если графитовый электрод применяли в анализе органических соединений, его нельзя использовать в качестве ртутного пленочного электрода.

Определение

К 0,1–19 мл раствора пробы (в зависимости от содержания определяемых металлов) прибавляют 0,5 мл раствора Hg(II) (1 г/л, готовят из нитрата или ацетата ртути), 0,4 мл 6 М HCl и воды до общего объема 20 мл. Накопление проводят при $-1,1$ В и регистрируют инверсионную дифференциальную импульсную вольт-амперограмму (см. рис. 5.11). Потенциалы пиков: кадмия $-0,68$ В и свинца $-0,48$ В (отн. х. с. э.; 0,1 М HCl).

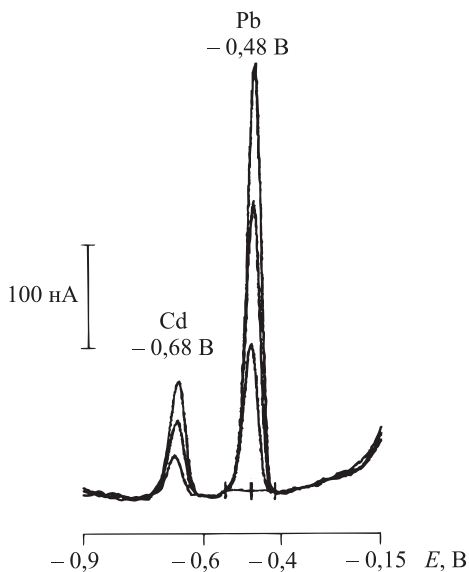


Рис. 5.11. Определение кадмия (1,2 мкг/л) и свинца (0,24 мкг/л) методом анодной инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде «ультратрейс»

Замечание

Общее содержание свинца и кадмия не должно превышать 10 мкг. При более высоких содержаниях электрод будет «перегружен».

При накоплении на всех типах единичных и ансамблевых (массивы) микроэлектродов, к которым принадлежат и RAM-электроды (см. разд. 3.5), наблюдаются высокие коэффициенты массопереноса. Степень концентрирования на этих электродах так велика, что уже после короткого времени накопления достигается высокая чувствительность определения. Другим преимуществом является то, что возможно проводить определения из малых объемов, при этом происходит почти полное растворение полученного концентрата. Получают очень острые и хорошо выраженные пики (рис. 5.12), например, при определении кадмия, свинца и меди на ртутном пленочном («in situ») RAM-электроде.

Для RAM- и электродов ультратрейс получены сравнимые результаты измерений. При содержаниях кадмия, свинца и меди 1–2 мкг/л стандартные отклонения составляют 5–7%.

Эти особенности микроэлектродов полезны при вольтамперометрическом определении следов элементов. Поскольку на микроэлектродах можно прене-

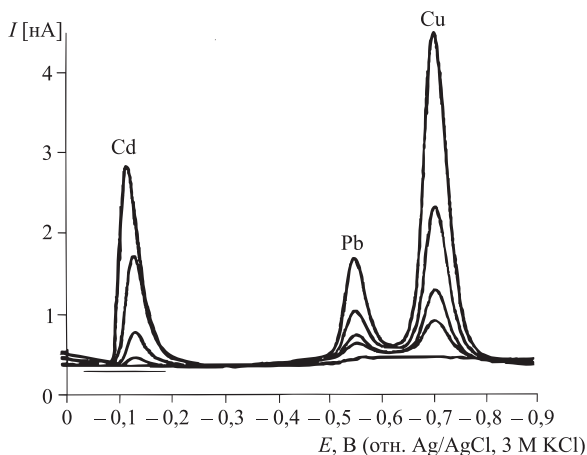


Рис. 5.12. Определение кадмия, свинца и меди методом анодной инверсионной вольтамперометрии на RAM-электроде (массив из ~110 активных электродов). Фон — ацетатный буферный раствор (рН 4,6) + 0,6 мг/л Hg(II). Потенциал и время накопления — 1,1 В и 120 с (без перемешивания) [26]

брець влиянием на сигнал тока конвекции и гидродинамических условий, а также омического падения напряжения, то можно проводить измерения с двумя электродами без добавления электролита [27–29]. Так как малые значения RC-постоянной приводят к быстрому падению емкостных токов, микроэлектроды особенно пригодны для определения следов элементов импульсными методами [30].

Методом инверсионной вольтамперометрии возможно определение галлия, индия, германия, олова, сурьмы и висмута после накопления на ртутных электродах с последующим анодным растворением концентратов. В качестве примера приведена методика определения сурьмы и висмута.

Пример 19. Определение сурьмы и висмута методом анодной инверсионной вольтамперометрии [31]

Сурьма и висмут могут быть одновременно определены на фоне 0,6 М HCl методом инверсионной анодной вольтамперометрии на ВРКЭ. При этом сигнал сурьмы искажается в присутствии меди, что может быть устранено на фоне 10%-ной HCl. Однако в этом растворе определение висмута невозможно.

Определение в пробах, не содержащих меди

20 мл раствора пробы, содержащего 0,5–200 мкг/л сурьмы Sb^{3+} и висмута Bi^{3+} , помещают в полярографическую ячейку, прибавляют 780 мкл 30%-ной HCl (ос. ч.) и продувают раствор азотом. Накопление на ВРКЭ проводят при потенциале $-0,24$ В (~120–180 с). Регистрируют дифференциальную импульсную инверсионную вольт-амперограмму. Потенциалы пиков сурьмы $-0,18$ В и висмута $-0,04$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl).

При содержании компонентов от 200 мкг/л до 5 мг/л регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму на статическом ртутном капельном электроде в диапазоне потенциалов от $+0,07$ до $-0,24$ В.

Определение в пробах, содержащих медь

К 20 мл пробы, как описано выше, прибавляют 780 мкл HCl, раствор продувают инертным газом и проводят инверсионное вольтамперометрическое определение

висмута. Для определения меди и сурьмы к пробе прибавляют 10 мл HCl и еще раз удаляют кислород. Накопление проводят при потенциале $-0,5$ В. При более высоких концентрациях регистрируют дифференциальную импульсную полярограмму в диапазоне от $-0,5$ до $+0,07$ В. Потенциалы пиков: сурьмы $\sim -0,18$ В и меди $\sim -0,30$ В. Используют метод добавок (рис. 5.13).

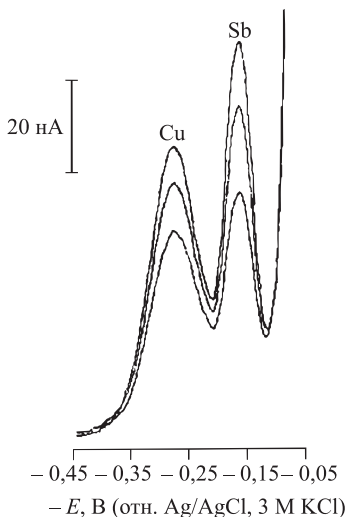


Рис. 5.13. Вольтамперометрическое определение 10 мкг/л Cu(II) и 2 мкг/л Sb(III)

Замечание

- На фоне 0,6 М HCl возможно определение только Sb(III); Sb(V) необходимо перевести в Sb(III) сернокислым гидразином. В 10%-ной HCl можно определить суммарное содержание сурьмы в обеих степенях окисления (вещественный анализ).

Определение серебра и золота, которые особенно хорошо растворимы в ртути, осложнено тем, что оба металла являются более благородными по сравнению со ртутью, так что с электрода растворяется только ртуть, а не концентрат. Поэтому эти и другие благородные металлы могут быть сконцентрированы и определены только на инертном электроде, например из углерода.

При использовании в качестве электродного материала золота ртуть может быть определена методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Накопление протекает с образованием амальгамы, из которой затем ртуть будет растворяться анодно. Для определения ртути рекомендованы *вращающиеся дисковые электроды* (ВДЭ, или от англ. rotating disk electrode — RDE), поверхность которых (подобно другим твердотельным электродам) перед использованием полируется порошком оксида алюминия и должна быть электрохимически «кондиционирована». Электрохимическое «кондиционирование» (активирование) осуществляется путем многократного наложения напряжения (например, 10 с при 0 В и 60 с при 0,85 В). Таким способом очищают поверхность электрода и создают условия, необходимые для воспроизводимого определения.

Пример 20. Анодное инверсионное вольтамперометрическое определение ртути на вращающемся золотом электроде (Au-ВДЭ) [32, 33]

Объекты

Сточные, дренажные и другие воды.

Пробоподготовка

Пробы загрязненных вод обрабатывают УФ-облучением. 10 мл пробы подкисляют соляной кислотой до pH 2, добавляют 50 мкл 30%-ной H_2O_2 и облучают 12 ч при 80 °С. К сильно загрязненным пробам необходимо добавить 50 мкл H_2O_2 и повторно облучить в течение 1 ч.

Исходный раствор ртути(II)

Имеющийся в продаже исходный раствор ртути с концентрацией 1 г/л в 2 М HNO_3 или раствор 1,078 г HgO в 10 мл конц. HNO_3 разбавляют особо чистой водой до 1 л.

Стандартные растворы ртути (II)

Растворы с содержанием 1 мг/л готовят ежедневно из исходного раствора разбавлением с помощью 0,01 М HNO_3 .

Определение

К 5 мл раствора пробы прибавляют 5 мл фонового электролита (0,2 М HClO_4 , 0,2 М HCl , 0,001 М динатриевой соли EDTA), не содержащего кислорода. Накопление проводят при потенциале +0,35 В в течение 60 с при перемешивании (2000 об./мин). Регистрируют дифференциальную импульсную инверсионную вольтамперограмму: потенциал пика +0,56 В (отн. х. с. э., 3 М KCl). Используют метод добавок (см. рис. 5.14).

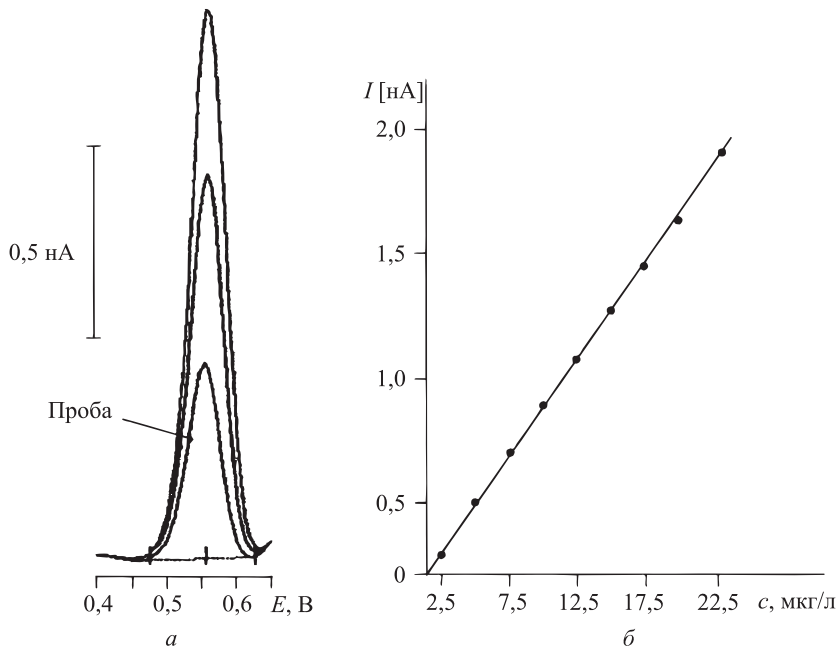


Рис. 5.14. Определение ртути в сточных водах после УФ-облучения и накопления на Au-ВДЭ. Потенциал пика +0,56 В. *а* — метод добавок; *б* — градуировочный график. Результат определения методом анодной инверсионной вольтамперометрии составил 11 мкг/л Hg

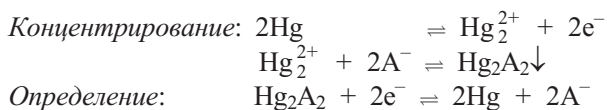
Замечания

- Метод использован для определения ртути в пробах, содержащих органические вещества, например в соусе чили [34] и соевом масле [35] .
- Электроды и ячейка должны быть очищены перед и между определениями раствором азотной кислоты (1:1), приготовленным на особо чистой воде.
- Пробы, содержащие больше 400 нг ртути в 10 мл, разбавляют или уменьшают объем аликвоты.
- Раствор фоновго электролита устойчив в течение недели. EDTA служит для связывания мешающих определению ионов металлов.

5.2. Катодная инверсионная вольтамперометрия

Метод катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) используется для определения неорганических и органических анионов и отличается от анодной инверсионной вольтамперометрии не только ходом определения, но и процессом концентрирования. Для концентрирования анализируемого аниона A^- он выделяется на поверхности рабочего электрода анодно в виде труднорастворимой соли ртути(I) или катодно в виде интерметаллического соединения. Наиболее простым и чаще используемым процессом является концентрирование в виде соли ртути(I) Hg_2A_2 . Ионы Hg_2^{2+} образуются из материала ртутного электрода, который в зависимости от состава фона, произведения растворимости образующегося соединения K_L и концентрации определяемого вещества в растворе пробы окисляется уже при отрицательных потенциалах. Во многих случаях область потенциалов, используемая для концентрирования анионов, находится в диапазоне от $-0,2$ до $+0,4$ В.

Ион Hg_2^{2+} (в виде Hg_2A_2 в концентрате) восстанавливается на катоде; процесс может быть описан следующим образом:



Этим косвенным методом могут быть определены в следовых количествах галогениды, псевдогалогениды, кислородсодержащие анионы («оксометаллаты») и органические анионы.

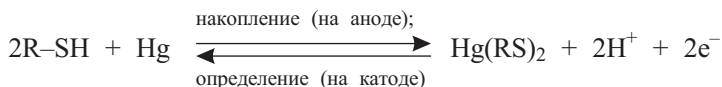
Поскольку определение основано на восстановлении двухзарядного иона ртути из различных соединений, образующихся на поверхности электрода, пики наблюдаются при одних и тех же потенциалах. Незначительные различия в произведениях растворимости образующихся соединений недостаточны для получения раздельных пиков, что показано на примере определения ванадата, хромата, вольфрамата в присутствии молибдата [36].

Методом катодной инверсионной вольтамперометрии возможно определение и органических веществ по аналогии с неорганическими анионами. Примеры функциональных групп и соединений, реагирующих с Hg_2^{2+} , приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Функциональные группы и соединения, взаимодействующие с ионами ртути

Функциональная группа	Соединение
—SH	Тиолы, меркаптаны, цистеин, глутатион
$\begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^- \end{array} \end{array}$	Дитиокарбаматы, диэтилдитиокарбаматы
$\begin{array}{c} \text{—NH} \diagdown \\ \text{—NH} \diagup \end{array} \text{C} = \text{S}$	Тиомочевина, тиобарбитураты
$\begin{array}{c} \text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	Тιοамиды
$\begin{array}{c} \text{—NH} \diagdown \\ \text{—NH} \diagup \end{array} \text{C} = \text{O}$	Барбитуровая кислота, производные урацила
$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{N} - \\ \text{R} \diagup \end{array}$	Этилендиамин
—NH—NH ₂	Фенилгидразин
—SO ₃ H	Индолсульфоная кислота
$\begin{array}{c} \text{—C—NH—R} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	Тιοамины

В основе определения тиолов лежит уравнение реакции:



В некоторых случаях накопление органических соединений, например первичных тιοамидов, протекает с образованием HgS:



Пик на катодной инверсионной вольт-амперограмме появляется вследствие восстановления двухвалентной ртути из HgS.

Тиомочевина и ее производные также принадлежат к группе веществ, которые при окислении материала электрода образуют труднорастворимые соединения ртути(II) и на этом основании могут быть определены или полярографически (см. разд. 4.2), или методом катодной инверсионной вольтамперометрии.

Пример 21. Определение тиомочевины методом катодной инверсионной вольтамперометрии [37, 38]

Объекты

Промежуточные продукты фармацевтического производства биоактивных веществ, сточные воды.

Стандартный раствор

100 мг/л тиомочевины в особо чистой воде. Стандартные растворы меньших концентраций готовят ежедневно путем разбавления.

Определение

При концентрации тиомочевины в диапазоне 0,2–2 мг/л используют метод дифференциально-импульсной полярографии. Полярограммы регистрируют при потенциалах от $-0,45$ до $-0,15$ В. Потенциал пика около $-0,26$ В.

Концентрации тиомочевины в диапазоне 5–60 мкг/л определяют методом катодной инверсионной вольтамперометрии. Для этого к 10 мл раствора пробы прибавляют 10 мл 2 М NaOH, удаляют кислород и проводят концентрирование при $-0,2$ В и перемешивании раствора. Инверсионную вольт-амперограмму регистрируют в дифференциально-импульсном режиме в диапазоне от $-0,5$ до $-0,9$ В. Потенциал пика около $-0,75$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl). Концентрацию определяют по нелинейному градуировочному графику (см. рис. 5.15).

Замечания

- Для определения следует применять максимально большие капли ртути (ВРКЭ).
- Определению не мешают хлорид-ионы до содержания 10 мг/л.
- Пробы, содержащие более 2 мг/л тиомочевины, при полярографическом анализе должны быть разбавлены (нелинейная область графика).

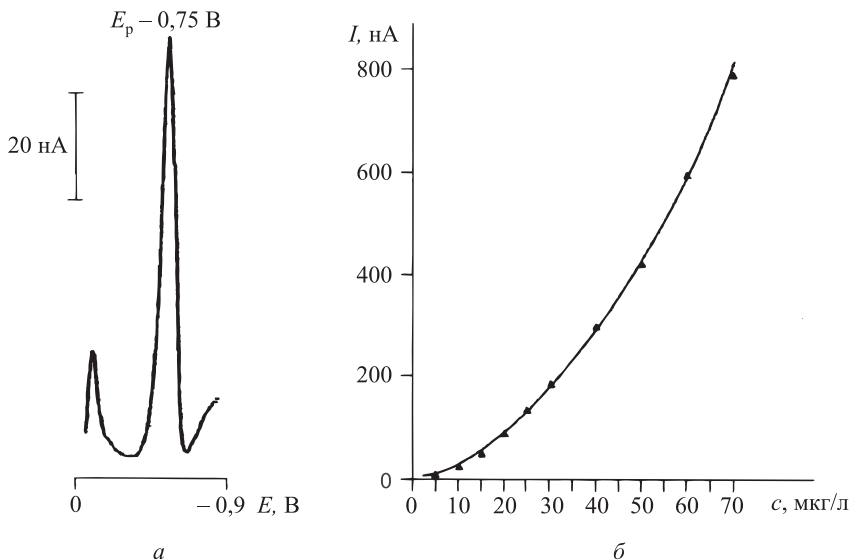


Рис. 5.15. Определение 6,5 мкг/л тиомочевины методом катодной инверсионной вольтамперометрии. *a* — вольт-амперограмма; *б* — нелинейный градуировочный график

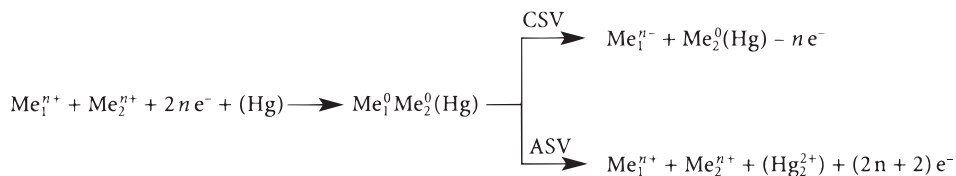
В табл. 5.3 приведен обзор методик определения органических соединений с применением катодной инверсионной вольтамперометрии.

Таблица 5.3. Определение органических соединений методом катодной инверсионной вольтамперометрии

Соединение	Фон/условия определения	Предел определяемых концентраций, моль/л	E_p , В (отн. нас. к. э.)
Цистеин	0,1 М Na-борат 0,02 М NaCl	$1,0 \cdot 10^{-8}$	−0,59
β , β -Диметилцистеин (пеницилламин)	$E_3 = 0,2$ В; ВРКЭ Режим постоянноток		−0,49; −0,68
Цистин			−0,59
Гомоцистин			−0,48; −0,59
2-Меркаптобензтиазол			−0,62
2-Меркаптоэтанол			−0,51
2-Меркаптопропионовая кислота			−0,48
2-Меркаптопиримидин			−0,35
6-Меркаптоксантин			−0,72
6-Меркаптотоникотинамид			−0,67
2-Меркаптобензойная кислота			−0,47; −0,55
2-Меркаптоцитозин			−0,37; −0,55
2-Меркаптопурин			−0,48; −0,85
6-Меркаптопурин			−0,38; −0,49
Меркаптобензол			−0,63
Глутатион (окисл. форма)	Буфер Бриттона–Робинсона pH 4,78; $E_3 = 0,20$ В	$2,0 \cdot 10^{-8}$	−0,3
Глутатион (восст. форма)	режим постоянноток; ВРКЭ		−0,2
Тиоамиды различные	Буфер Бриттона–Робинсона pH 4,78; $E_3 = 1,0$ В; 0,20 В; режим постоянноток; ВРКЭ	$2,0 \cdot 10^{-8}$	−0,46; −0,52
2-Тиобарбитураты	Буфер Бриттона–Робинсона pH 8; $E_3 = 0,05$ В; режим дифференциально-импульсный; ВРКЭ	ч. на млн. (ppm)	от −0,3 до −0,06
Лаурилсульфонат	1 М NaOH pH 8; $E_3 = 0,09$ В; режим дифференциально-импульсный; ВРКЭ	$10^{-6} - 10^{-8}$	−1,30
Додecilбензсульфонат	Те же; $E_3 = 0,70$ В	$10^{-6} - 10^{-8}$	−1,20

Катодная инверсионная вольтамперометрия используется для определения некоторых элементов, труднорастворимых в ртути и выделяющихся на поверхности электрода совместно с компонентом раствора в виде интерметаллического соединения, которое затем может растворяться. Таким компонентом раствора для совместного выделения мышьяка, селена и теллура является медь(II).

После концентрирования из раствора, содержащего ион Cu^{2+} (M_2^{n+}) и далее указанные элементы, можно путем окисления или восстановления интерметаллического соединения определить соответствующий компонент M_1^{n+} (Se(IV) , Te(IV) , As(III)). При регистрации инверсионной вольт-амперограммы анодное растворение приводит к появлению нескольких пиков, которые можно отнести к окислению определяемого компонента, меди и материала электрода (ртути). Напротив, на катодной вольт-амперограмме наблюдается только один пик, который соответствует превращению в As^{3-} , Se^{2-} , Te^{2-} . Эти процессы описываются следующими уравнениями (где CSV — катодная инверсионная вольтамперометрия; ASV — анодная инверсионная вольтамперометрия):



Например, на рис. 5.16 сопоставлены анодная и катодная вольт-амперограммы мышьяка(III). На анодной вольт-амперограмме наблюдаются три сигнала, относящиеся к окислению $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu(II)}$ и $\text{As} \rightarrow \text{As(III)}$, а также анодному растворению ртути. Напротив, на катодной кривой появляется только один пик, отвечающий дальнейшему восстановлению As до As^{3-} . Поэтому метод КИВ является более селективным и чувствительным, чем метод АИВ.

Подобные соотношения вышеуказанных методов характерны и для определения селена и теллура. Для метода КИВ нижняя граница определяемых концентраций во всех случаях составляет около 0,5 мкг/л [39].

При определении мышьяка методом КИВ или другими вольтамперометрическими и полярографическими методами определяемый компонент должен всегда находиться в степени окисления 3+. Мышьяк(V) во всех до сих пор используемых фоновых электролитах является электрохимически неактивным. В реальных водных объектах при малых содержаниях мышьяка он находится (вследствие окисления кислородом воздуха) преимущественно в степени окисления 5+, так что при каждом вольтамперометрическом определении его следует восстановить (гидразином или сульфитом натрия) до As(III) [40].

Другой способ определения основан на восстановлении мышьяка(V) и мышьяка(III) водородом, выделяющимся на золотом электроде при -1,2 В на фоне 15% -ной HCl . При этом образуется элементный мышьяк, который и концентрируется на поверхности электрода. При анодном растворении концентрата на вольт-амперограмме появляется пик при +0,15 В, который отвечает сум-

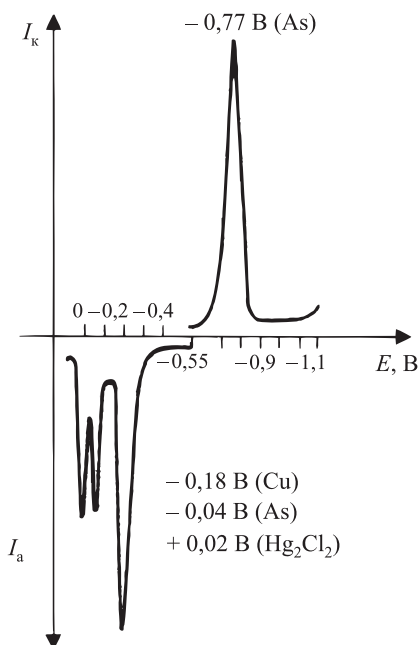


Рис. 5.16. Катодные и анодные инверсионные вольт-амперограммы мышьяка: 10 мкг/л As(III) на фоне: 1 М HCl + $2 \cdot 10^{-3}$ М Cu^{2+} ; $E_3 = -0,55$ В (отн. х. с. э.), t_s 1 мин

марному содержанию обеих форм мышьяка. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 1 мкг/л As [41].

Показано, что As(V) может электрохимически восстанавливаться на ртутных электродах, если фоновый электролит содержит D-маннит. Восстановление, приводящее к образованию элементарного мышьяка, лежит в основе методики определения As(V) в присутствии As(III) методом катодной инверсионной вольтамперометрии [42].

Пример 22. Определение мышьяка(III) и мышьяка(V) методом катодной инверсионной вольтамперометрии [43]

Объекты

Поверхностные воды, дренажные воды.

Стандартный раствор

Для приготовления раствора, содержащего 1 г/л мышьяка(V), растворяют 4,166 г $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ в нескольких миллилитрах особо чистой воды и разбавляют в мерной колбе до 1 л. Для приготовления раствора, содержащего 1 г/л мышьяка(III), необходимо растворить 1,32 г As_2O_3 в 1 л особо чистой воды.

Пробоподготовка

Грунтовые воды анализируют непосредственно, дренажные воды фильтруют, подкисляют серной кислотой до pH 2, добавляют 30%-ный раствор H_2O_2 (10 мл пробы + 20 мкл H_2O_2) и облучают 15–30 мин УФ-светом. После этой обработки раствор содержит только мышьяк(V).

Определение

Мышьяк(III) и мышьяк(V) определяют при следующих условиях

	Мышьяк(III)	Мышьяк(V)
Фоновый электролит	0,4 М H_2SO_4 + 5 мг/л Cu^{2+}	0,4 М H_2SO_4 + 10 мг/л Cu^{2+} + 0,25 М маннит
Потенциал накопления	–0,55 В	–0,55 В (отн. х. с. э., 3 М KCl)

Предел определяемых концентраций при времени концентрирования 4 мин составляет 0,7 мкг/л для мышьяка(V) и 0,5 мкг/л для мышьяка(III). Потенциал пика в обоих случаях — около –0,69 В. Анализ поверхностных вод при незначительном загрязнении органическими веществами проводится без пробоподготовки. При одновременном присутствии обеих форм вначале определяют мышьяк(III), а затем после добавления маннита — мышьяк(V). Суммарное содержание мышьяка получают после окислительного УФ-облучения.

Устойчивость водных растворов мышьяка(III) зависит от концентрации. Растворы с содержанием более 100 мкг/мл As(III) устойчивы длительное время. При содержании менее 1 мкг/мл растворы неустойчивы и в течение нескольких дней мышьяк(III) полностью переходит в мышьяк(V). Поэтому в грунтовых и поверхностных водах мышьяк в следовых количествах всегда находится в форме мышьяка(V). На рис. 5.17 представлены катодные инверсионные вольт-амперограммы, полученные при определении As(V) в пробах воды из термального источника Hessisches Staatsbad Schiengenbad. Методом стандартных добавок определена концентрация мышьяка(V) 66,8 мкг/л.

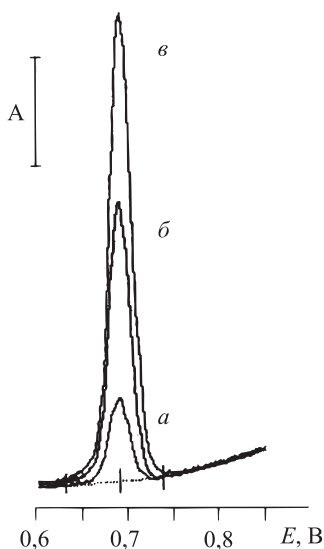


Рис. 5.17. Определение мышьяка As(V) в термальных водах (без пробоподготовки; после разбавления пробы особо чистой водой). Фоновый электролит: 0,4 М H_2SO_4 + 10 мг/л Cu^{2+} + 0,22 М маннита. $E_s = -0,55$ В; t_s 60 с. *a* — проба; *б* — + 30 мкг/л As(V); *в* — + 30 мкг/л As(V). Найдено 66,8 мкг/л As(V)

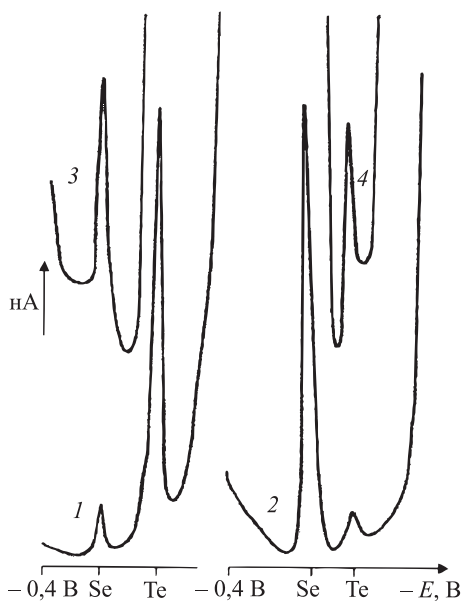


Рис. 5.18. Определение селена в присутствии теллура методом КИВ. Фон: $0,5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \cdot 10^{-3} \text{ M EDTA} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{pH } 4,5) + 1 \text{ мг/л } \text{Cu}^{2+}$. $E_3 = -0,4 \text{ В}$ (отн. нас. к. э.); t_3 1 мин. 1 — 1 мкг/л Se в присутствии 10 мкг/л Te; 2 — 1 мкг/л Te в присутствии 10 мкг/л Se; 3 — 1 мкг/л стандартного раствора Se прибавлен к 1 мг/л Te; 4 — 1 мкг/л стандартного раствора Te прибавлен к 1 мг/л Se

Аналогично мышьяку методом катодной инверсионной вольтамперометрии можно определить селен. Методика пригодна для определения следовых количеств селена в минералах и биологических пробах и может быть, как показано на рис. 5.18, использована для одновременного определения селена (в диапазоне 0,2–20 мкг/л) в присутствии теллура (в диапазоне 0,2–50 мкг/л) [44]. Раздельное определение селена или теллура возможно в присутствии 10^4 -кратного избытка другого компонента [39].

Селен входит в состав ферментов и поэтому необходим для нормального функционирования человеческого организма. Потребность в селене восполняется при контролируемом потреблении. Важными источниками селена являются пища и питьевая вода. В Германии допустимое содержание селена в питьевой воде установлено на уровне 8 мкг/л. Для контроля его содержания пригодна катодная инверсионная вольтамперометрия.

Пример 23. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии [45]

Объекты

Пищевые продукты, вода.

Пробоподготовка

Биологические и водные объекты с высоким содержанием органических веществ обрабатывают смесью серной и азотной кислот (или пероксидом водорода), избегая потерь селена. Пробы питьевой воды не обрабатывают.

Исходный раствор селена

Растворяют 0,219 г Na_2SeO_3 в особо чистой воде и разбавляют до 100 мл. Раствор содержит 1 г/л селена. Растворы меньших концентраций готовят разбавлением.

Определение

К охлажденному раствору обработанной пробы добавляют NaOH до pH 2,2 и разбавляют до 50 мл особо чистой водой. К пробе питьевой воды прибавляют 13,2 г сульфата аммония и серную кислоту до pH 2,2. К каждой пробе добавляют 4 мл 0,1 М раствора динатриевой соли EDTA (для связывания мешающих определению ионов тяжелых металлов) и 1 мл раствора Cu^{2+} (0,1 г/л), удаляют кислород и проводят накопление при $-0,2$ В в течение 30–60 с при перемешивании. Затем регистрируют инверсионную катодную вольтамперограмму. Потенциал пика селена около $-0,65$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl).

Определение с более высокой чувствительностью проводят после добавления буферного раствора (винная кислота + NaOH, pH 2,5) и раствора, содержащего 8 мкг/л Cu^{2+} . Накопление проводят при $-0,4$ В.

В зависимости от времени электролиза методом катодной инверсионной вольтамперометрии можно определить от 100 нг/л до 50 мкг/л селена.

5.3. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия [46–54]

Концентрирование и вольтамперометрическое определение объединены в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (АДИВ), где определяемый компонент в подходящей форме адсорбируется на поверхности электрода и далее после окисления или восстановления определяется вольтамперометрически.

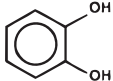
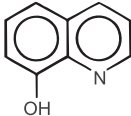
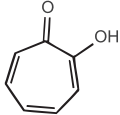
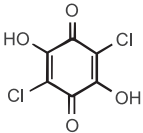
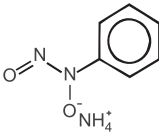
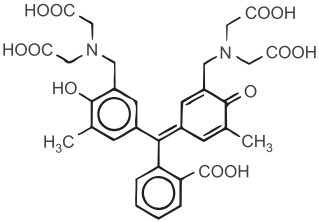
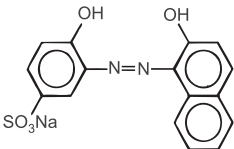
Адсорбционное концентрирование является ценным дополнением к электролизу, так как благодаря этому инверсионной вольтамперометрией можно определять такие элементы, которые из-за необратимой электродной реакции или отсутствия образования амальгамы не могут ни концентрироваться, ни определяться на ртутных электродах, а именно алюминий, железо, кобальт, никель, титан, хром, молибден, вольфрам, сурьма, ванадий, уран и платиновые металлы. Кроме того, метод АДИВ пригоден для определения следов многих органических соединений.

В то время как органические вещества с поверхностно-активными свойствами непосредственно адсорбируются на поверхности электрода, элементы в следовых количествах должны сначала быть переведены в труднорастворимые и способные к адсорбции комплексы. При последующем определении происходит восстановление центрального атома, каталитическое выделение водорода или восстановление лиганда в комплексном соединении.

В табл. 5.4 представлены наиболее часто используемые лиганды при определении следовых количеств элементов в водных, биологических и фармацевтических объектах.

Из многочисленных органических соединений, которые адсорбируются на поверхности электрода, методом АДИВ могут быть определены только такие, у которых имеются группы, способные к электрохимическому восстановлению или окислению (см. разд. 4.2). Это различные фармацевтически активные соединения в лекарствах и жидкостях организма [51].

Таблица 5.4. Лиганды, используемые для определения элементов методом АдИВ

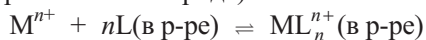
Лиганд	Структурная формула	Определяемый элемент
<i>Восстановление центрального атома</i>		
1,2-Дигидроксibenзол (катехин, пирокатехин)		U, Cu, Fe, V, Ge, Sb, Sn, As
2,3-Бутандиондиоксим (диметилглиоксим, диацетилдиоксим)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$	Co, Ni, Pd
8-Гидроксихинолин (оксихинолин, оксин)		Mo, Cu, Cd, Pb, U
2-Гидрокси-2,4,6-циклогептатриен (трополон)		Mo, Sn
2,5-Дихлор-3,6-дигидрокси-1,4-бензохинон (хлораниловая кислота)		U, Mo, Sn, V, Sb
N-Нитрозо-N-фенилгидроксиламин (купферон)		U, Mo, Tl
<i>Восстановление лиганда</i>		
o-Крезолфталексон (ОКФ)		Ce, La, Pr
Солохром фиолетовый RS (СФ RS)		Al, Fe, Ga, Ti, Y, Zr, V, Tl, Mg, щелочные и щелочноземельные металлы

Продолжение таблицы 5.4

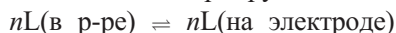
Лиганд	Структурная формула	Определяемый элемент
1.2-Дигидроксиантрахинон-3-сульфоновая кислота (ДАСК, ализариновый красный S)		Al
Хромазурол В, эриохром голубой В, МВ9 (мордант голубой 9)		Th, U
Каталитическое выделение водорода Формазон		Pt

В общем адсорбционная инверсионная вольтамперометрия (АДИВ) — более производительный метод, чем анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ). Пределы определяемых концентраций лежат на уровне нг/л (ч. на триллион, ppt). Более высокая чувствительность этого метода основана на том, что адсорбируемое соединение остается на поверхности электрода, в то время как при использовании метода АИВ выделенный металл диффундирует вглубь ртутной пленки или ртутной капли. Следовательно, после адсорбционного накопления коэффициент концентрирования, связанный с аналитической концентрацией на поверхности электрода, больше, чем после электролиза и образования амальгамы. Варианты АДИВ различаются процессами комплексообразования и механизмом концентрирования.

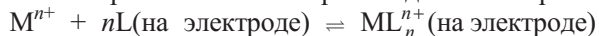
- 1) В простейшем случае в растворе образуется способный к адсорбции комплекс определяемого иона M^{n+} с лигандом L (комплекс затем адсорбируется на поверхности рабочего электрода).



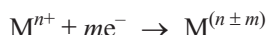
- 2) В других случаях лиганд адсорбируется на электроде:



Поэтому комплексообразование затем происходит на поверхности электрода:



- 3) Если M^{n+} с лигандом, находящимся в растворе, не образует ПАВ, определяемое вещество будет электрохимически восстанавливаться или окисляться согласно



и переходить в степень окисления, пригодную для вхождения в комплекс; этот процесс протекает или в растворе, или на поверхности электрода.



От количества соединения Γ , адсорбированного поверхностью электрода A после концентрирования в течение времени t_3 зависит чувствительность измеряемых сигналов. Если используется электрод в виде ртутной капли радиуса r и электродный процесс протекает обратимо, то справедливо соотношение

$$I_p = k \cdot A \cdot \Gamma = k \cdot A \cdot c_a \cdot \left[\frac{D}{r} \cdot t_3 + 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot t_3^{1/2} \right] \quad (55)$$

Коэффициент $k = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v}{4R \cdot T}$ зависит от скорости изменения напряжения v (скорость развертки) и от числа переносимых электронов.

До момента насыщения поверхностного слоя электрода (количество Γ_{\max} пропорционально $t_{3\max}^{1/2}$) ток пика линейно зависит от t_3 и далее достигает максимального значения

$$I_{p(\max)} = k \cdot A \cdot \Gamma_{\max} \quad (56)$$

а до этого момента справедливо выражение

$$I_p \sim c_a \cdot t_3^{1/2} \quad (57)$$

с тем условием, что линейная зависимость выполняется в области малых концентраций (мкг/л) при времени концентрирования меньше чем $t_{3\max}^{1/2}$.

В области более высоких аналитических концентраций или, как показала практика, после продолжительного концентрирования наблюдаемые отклонения от линейности устраняются выбором условий эксперимента: уменьшают время концентрирования или отказываются от перемешивания во время накопления. Можно также разбавить пробу*.

Приведенный пример инверсионного адсорбционного определения 5-фторурацила (5-фтор-1Н-2,4-пиримидиндиона) на рис. 5.19 показывает связь между током пика, временем концентрирования и аналитической концентрацией. показывает Налицо типичный для адсорбционных процессов ход кривых, которые при более высоких концентрациях из-за быстрого насыщения поверхности электрода неожиданно нарушают линейность зависимости I_p от t_3 . Поэтому для получения правильных результатов измерений выбирают малые t_3 и в методе добавок концентрации повышают самыми малыми порциями.

«Перегрузка» рабочего электрода при длительном концентрировании нарушает не только линейную зависимость, но и влияет на потенциалы пиков.

* При более высоких концентрациях в ряде случаев можно проводить определение в неразбавленном растворе и без концентрирования на ВРКЭ или также на РКЭ, используя метод вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения (см. разд 2.2).

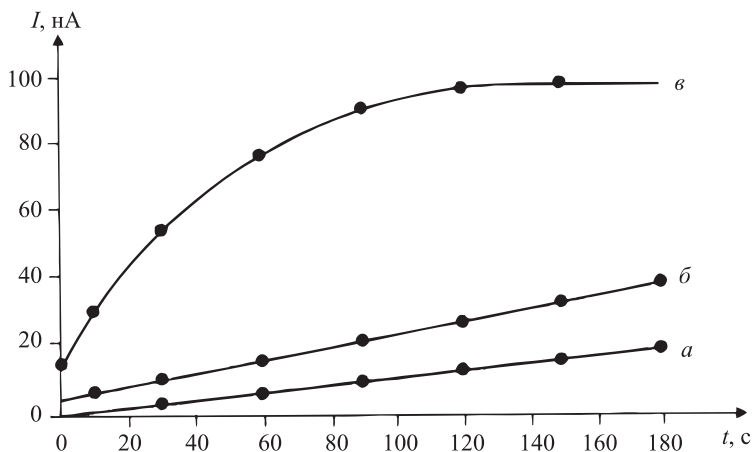


Рис. 5.19. Взаимосвязь между временем концентрирования, аналитической концентрацией и током пика при определении 5-фторурацила в фоновом электролите с pH 7,8. Концентрации фторурацила: а — $5 \cdot 10^{-7}$ М; б — $1 \cdot 10^{-6}$ М; в — $5 \cdot 10^{-6}$ М [55]

На рис. 5.20 сопоставлены адсорбционные инверсионные вольт-амперограммы никеля и кобальта с диметилглиоксимом в качестве лиганда, которые зарегистрированы при их различных концентрациях и временах концентрирования (см. также [22]). После концентрирования в течение 120 с при указанных концентрациях область линейности нарушается так, что после стандартной добавки пик кобальта возрастает несущественно, а пик никеля смещается к более отрицательным потенциалам.

Важной областью применения метода АдИВ является определение следовых количеств элементов в водных объектах окружающей среды [56]. Некоторые при-

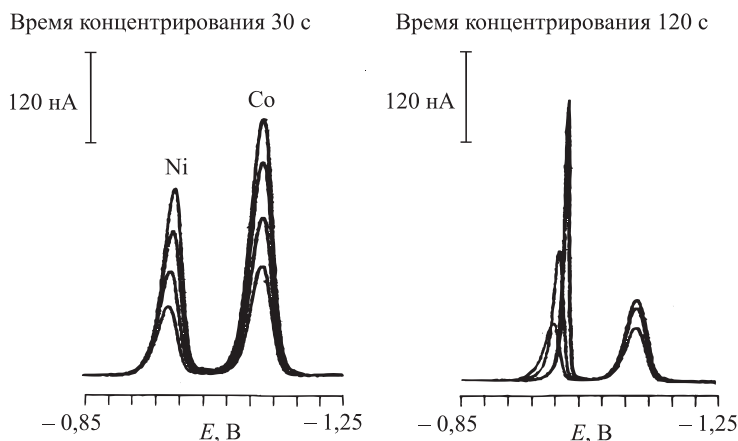


Рис. 5.20. Определение никеля и кобальта методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Раствор пробы: по 20 мкг/л Ni^{2+} и Co^{2+} , фон 0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ (pH 9,3) + $5 \cdot 10^{-4}$ М ДМГ. Стандартные добавки: по 200 нг ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . Электроды: ВРКЭ и х. с. э., 3 М KCl

меры определений приведены в табл. 5.5. Во всех случаях пределы определяемых концентраций лежат в области нг/л. Поэтому метод АдИВ по чувствительности сопоставим с такими инструментальными аналитическими методами, как масс-спектрометрия и нейтронный активационный анализ — методы, для которых необходима гораздо более дорогостоящая аппаратура.

Таблица 5.5. Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое определение следовых количеств тяжелых металлов в поверхностных водах

Определяемое вещество	Лиганд	Фон ^а	Пробоподготовка	Границы определяемых концентраций (нг/л) ^б	Литература
Платина	Формазон	Формальдегид + гидразин + 0,5 M H ₂ SO ₄	УФ-облучение	0,01	[57]
Уран	1,2-Дигидро-ксибензол	Ацетатный буфер, pH 4,7	Ионообменное отделение	240	[58]
		HEPES+0,5 M NaOH (pH 6,8)	УФ-облучение (за исключением морской, питьевых и грунтовых вод)	70	[59]
	Оксихиолин	0,01 M PIPES +0,5 M NaOH (pH 6,7)	УФ-облучение (за исключением морской, питьевых и грунтовых вод)	700	[60]
Титан	Хлораниловая кислота	HCl pH 2,5	Прямое определение	24	[61]
	Миндальная кислота	KClO ₃ + NH ₃ pH 3,2	УФ-облучение	0,05	[62]
Олово	Трополол	HCl pH 2,8	УФ-облучение	5	[63]
	Хлораниловая кислота	Ацетатный буфер pH 4,3	УФ-облучение	25	[64]
Алюминий	Ализариновый красный S	BES pH 7,1	УФ-облучение (за исключением морской, питьевых и грунтовых вод)	30	[65]

Продолжение таблицы 5.5

Определяемое вещество	Лиганд	Фон ^а	Пробоподготовка	Границы определяемых концентраций (нг/л) ^б	Литература
Молибден	Хлораниловая кислота	HCl pH 2,7	УФ-облучение (за исключением морской, питьевой и грунтовых вод)	20	[66]
Галлий	Солохром фиолетовый RS	Ацетатный буфер pH 4,8	УФ-облучение (за исключением морской, питьевой и грунтовых вод)	80	[67]
Торий	Мордант голубой S	Ацетатный буфер pH 6,5	УФ-облучение	100	[68]
Ванадий	1,2-Дигидро-ксибензол	PIPES pH 6,9	УФ-облучение	5	[69]
Сурьма(III)	Хлораниловая кислота	HCl pH 1	УФ- или микроволновое облучение	210	[70]
Никель	ДМГ	Аммиачный буфер; pH 9,2	УФ-облучение	1	[71–73]
Кобальт	ДМГ	Аммиачный буфер; pH 9,2	УФ-облучение	1	[71–73]
Цинк	Пирролидин-дитиокарбамат	BES pH 7,3	УФ-облучение	0,5	[74]

^а HEPES — N-2-гидроксиэтилпиперазин-N-2-этансульфоновая кислота; PIPES — пиперазин-N,N'-бис(2-этансульфоновая кислота), натриевая соль; BES — N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновая кислота.

^б Приведенные в табл. 5.5 значения границ определяемых концентраций необходимо рассматривать как нормируемые величины, которые установлены для данных условий с учетом указанных времен концентрирования.

Правильность инверсионных вольтамперометрических определений существенно зависит от тщательности выполнения условий эксперимента (использования высокочистых реактивов, чистоты электрохимических ячеек и т. д.). Это относится, в первую очередь, к определению элементов, обычно присутствующих в пробах, например железа, которое можно определять в пробах воды при содержании на уровне мкг/л с использованием пирокаテキина в качестве лиганда [75].

Пример 24. Определение железа методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [76]

Объекты

Поверхностные, грунтовые, питьевые, минеральные, контурные (охлаждающие) воды.

Исходный и стандартные растворы

Исходный раствор (10 мг/л) готовят растворением 0,1 г чистого железа в нескольких миллилитрах конц. HCl (ос. ч.) и разбавляют водой до 100 мл. Разбавлением этого раствора получают стандартные растворы (например, 1 мл исходного раствора на 100 мл особо чистой воды).

Раствор пирокатехина

2,75 г чистого пирокатехина растворяют в 25 мл особо чистой воды (не содержащей кислорода) в атмосфере азота. Раствор должен храниться в темноте, срок хранения зависит от чистоты вещества; раствор устойчив в течение от одного до нескольких дней. Пирокатехин можно очистить возгонкой или перекристаллизовать из толуола. Самое простое — растворить несколько кристаллов пирокатехина в растворе пробы.

Буферный раствор (PIPES -буфер)

К 6,047 г пиперазин-1,4-этансульфоновой кислоты прибавляют 1 мл 30%-ного NaOH и растворяют в нескольких миллилитрах особо чистой воды. Устанавливают pH 8, добавляя 25%-ный аммиак и разбавляют до 20 мл.

Пробоподготовка

Мешающие поверхностно-активные вещества (ПАВ, гуминовые кислоты и т. д.) разрушают УФ-облучением.

Определение

К 20 мл раствора пробы прибавляют 0,4 мл раствора пирокатехина (или несколько кристаллов пирокатехина), удаляют кислород током азота и прибавляют 0,4 мл буферного раствора. При необходимости устанавливают pH 7 раствором 10%-ного аммиака. Комплекс концентрируют на электроде при $-0,3$ В. Потенциал пика восстановления около $-0,46$ В. Предел определяемых концентраций 2 мкг/л.

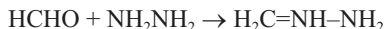
Замечание

- В питьевой воде кроме железа можно методом анодной инверсионной вольтамперометрии одновременно определить марганец. Для этого к пробе добавляют боратный буфер и (для устранения мешающего влияния вследствие образования интерметаллического соединения) раствор соли цинка. ($E_s -0,075$ В; $E_p \approx 1,48$ В).

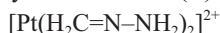
Очень высокую чувствительность определения платины можно объяснить каталитическим снижением перенапряжения выделения водорода при адсорбции на электроде соединения платины(II) с формазоном; предел определяемых концентраций составляет 10 пг/л [57]. Метод пригоден для количественного определения следовых содержаний платины в морской воде и позволяет установить в объектах окружающей среды наличие платины, источником которой являются катализаторы, устанавливаемые на двигателях внутреннего сгорания автомобилей. Представляет интерес также определение малых количеств платины в биосредах и пробах тканей организма человека после терапевтического применения биологически активного препарата цисплатина (цис-диаминдихлороплатина(II)).

Пример 25. Определение платины методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [77]

Формальдегид взаимодействует с гидразином с образованием формазона:



который образует с платиной (II) комплекс состава



В этой форме платина адсорбируется на ВРКЭ и катализирует выделение (восстановление) водорода. При этом водород восстанавливается при существенно более положительных потенциалах, что приводит к появлению пика I_p , высота которого зависит от концентрации платины.

Объекты

Различные воды, биологические материалы.

Пробоподготовка

Поверхностно-активные вещества сильно мешают определению, поэтому необходима пробоподготовка. Для этого применяют УФ-облучение.

К 10 мл пробы прибавляют соляную кислоту до pH ~2, затем 50 мкл 30%-ного H_2O_2 и облучают около 1 ч. Раствор охлаждают и проводят определение.

К пробе мочи объемом 2 мл прибавляют 50 мкл серной кислоты и 300 мкл H_2O_2 , раствор облучают 3 ч и трижды в течение этого времени добавляют по 100 мкл H_2O_2 .

Полное разложение биологических проб (растения, биосреды, ткани и др.) достигается в автоклаве. Получаемый остаток растворим в воде, если озоление, происходящее при добавлении хлоридов, приводит к образованию растворимых в воде хлоридных комплексов; в противном случае происходят потери.

Фоновый электролит

40 мл особо чистой воды, 25 мкл 30%-ного раствора формалина и 1 мл 96%-ной серной кислоты смешивают в мерной колбе на 50 мл. По охлаждении прибавляют 1,5 мл раствора 0,1 М сернокислого гидразина и доводят до метки особо чистой водой. Раствор готовят ежедневно.

Исходный и стандартные растворы

Поступающий в продажу раствор платины надо разбавить 1 М серной кислотой до содержания платины 1 мкг/л.

Определение

К 10 мл пробы воды после УФ-облучения (или 10–100 мкл минерализата биологической пробы из автоклава после разбавления 10 мл особо чистой воды) прибавляют 1,5 мл фонового электролита, удаляют кислород током азота. Аналогично к подготовленной пробе мочи добавляют 1,5 мл фонового электролита и удаляют кислород.

Комплекс платины концентрируют примерно 1 мин на ВРКЭ при –0,70 В (отн. х. с. э., 3 М KCl). Катодную инверсионную вольт-амперограмму регистрируют в дифференциально-импульсном режиме. Потенциал пика платины около –0,9 В (см. рис. 5.21).

Замечания

- При содержаниях платины >50 нг/л время концентрирования менее 60 с.
- Платина(IV) восстанавливается фоновым раствором до платины(II).
- Повышенная концентрация азотной кислоты в пробе после озоления в автоклаве биологического материала мешает определению, так как комплекс платины(II) будет окисляться.

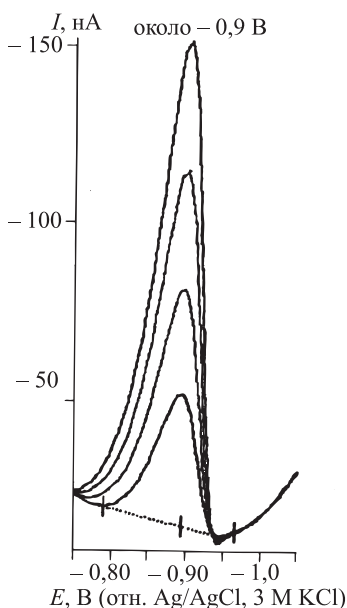


Рис. 5.21. Определение платины в пробе мочи методом АдИВ. Концентрирование (после 3-часового УФ-облучения) при $-0,70$ В в течение 60 с. Методом трехкратной добавки определено $2,5$ нг/л платины

Адсорбция нейтральных молекул на поверхности электрода зависит от внешнего (приложенного) напряжения, поскольку, как было показано Фрумкинским, энергия адсорбции связана с поверхностным зарядом, определяемым электродным потенциалом. Поэтому для адсорбции нейтральных молекул решающее значение имеет потенциал нулевого заряда на электрокапиллярной кривой ртути (см. разд. 1.5.3 и [57] в гл. 2). Потенциал адсорбции нейтральных молекул можно найти экспериментально, регистрируя кривые поверхностного натяжения (см. разд. 2.7).

За немногими исключениями, адсорбция металлокомплексов на поверхности электрода изменяется в присутствии поверхностно-активных веществ. Степень мешающего влияния ПАВ зависит от протекающих электродных процессов, т. е. от адсорбционных свойств металлокомплекса и органических соединений. В то время как методики определения платины и титана, основанные на каталитических эффектах, включают обязательное УФ-облучение, другие элементы могут быть определены в пробах слабозагрязненных вод без пробоподготовки. Это возможно, если металлокомплекс адсорбируется в другой области напряжений, чем это происходит для поверхностно-активных веществ, находящихся в растворе пробы (см. разд. 2.7), или если определение проводят с использованием ансамбля (массива) микроэлектродов (см. разд. 5.5).

Интересный пример неосложненной адсорбции металлокомплексов — определение урана(VI) с хлораниловой кислотой (2,5-дихлор-3,6-дигидрокси-1,4-бензохинон). С этим лигандом можно определить следовые количества урана в сильнозагрязненных речных водах без пробоподготовки. Инверсионная вольтамперограмма представлена на рис. 5.22 (кривая *б*) [61]. Попытка определения урана в той же пробе с пирокатехином в качестве лиганда привела из-за неспецифической адсорбции (смешанный или вытеснительный механизм адсорбции) к иному виду кривой (рис. 5.22, кривая *а*).

Комплекс с пирокатехином концентрируется при $-0,10$ В, а комплекс урана с хлораниловой кислотой в условиях переменноточковой вольтамперометрии — в интервале $0,05$ – $0,20$ В (см. вольт-амперограммы *б* и *в* на рис. 5.23). Смещение адсорбционных пиков при повышении концентрации комплекса урана с хлораниловой кислотой к более положительным значениям связано с наличием зависимости емкостного тока от концентрации (см. разд. 2.7).

Так как обычно содержащиеся в загрязненных поверхностных водах органические вещества адсорбируются при более отрицательных потенциалах (около 0 В или отрицательнее), чем комплекс урана, то комплекс урана с хлораниловой кислотой в таких пробах может быть определен без помех, если использовать потенциалы концентрирования от $0,05$ до $0,20$ В. В этом случае на поверхности электрода будет происходить преимущественно выделение комплекса урана с хлораниловой кислотой [78].

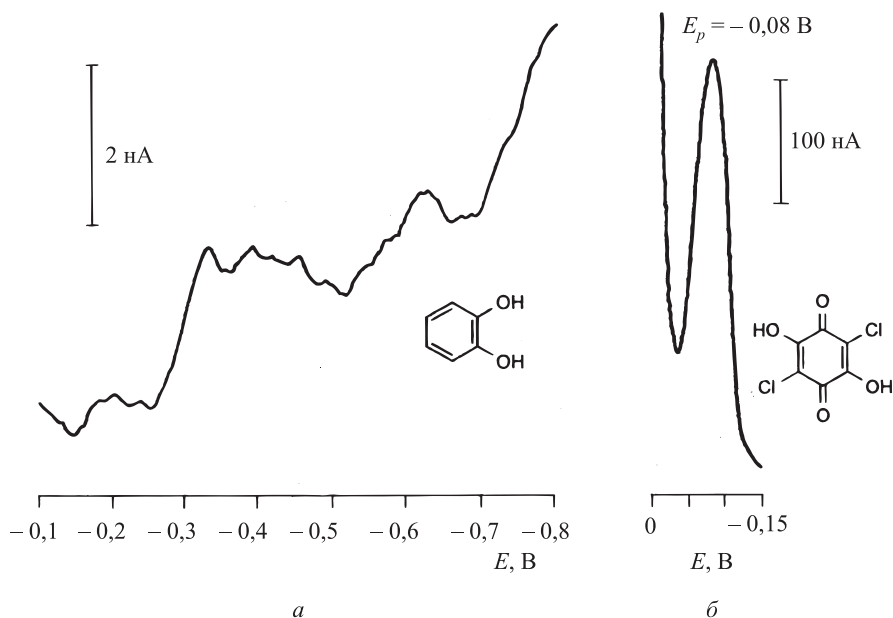


Рис. 5.22. Определение урана в пробе воды р. Эльбы (1990 г.) методом АдИВ. *а* — определение с пирокатехином ($1 \cdot 10^{-4}$ М; pH 4,5); *б* — определение с хлораниловой кислотой ($2,5 \cdot 10^{-4}$ М; pH 2,7); E_p измерены относительно х. с. э., 3 М KCl

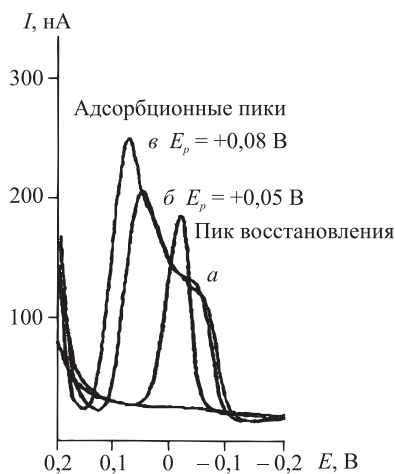


Рис. 5.23. Переменноточковые вольт-амперограммы хлораниловой кислоты (*а*) и комплекса урана с хлораниловой кислотой (*б* и *в*). Концентрации урана: $5 \cdot 10^{-6}$ М (*б*) и $1 \cdot 10^{-5}$ М (*в*); фоновый электролит: 0,05 М сульфата натрия. ВРКЭ. Без предварительного концентрирования. Электрод сравнения: х. с. э., 3 М KCl.

Подобные явления наблюдаются и при АдИВ-определении урана с купфером в качестве лиганда. Комплекс также концентрируется при достаточно положительных потенциалах: от 0 до 0,20 В, так что при этих условиях органические вещества мало влияют на результаты анализа [79]. Если металлокомплексы адсорбируются только при отрицательных напряжениях, что происходит в большинстве случаев, то можно не проводить разрушения поверхностно-активных соединений с помощью УФ-облучения.

Пример 26. Определение урана методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с хлораниловой кислотой в качестве лиганда [61]

Объекты

Грунтовые воды, речные воды и другие поверхностные воды.

Исходный раствор урана

1,78 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в особо чистой воде, прибавляют 1 мл 65%-ной HNO_3 и разбавляют водой до 1 л. Раствор содержит 1 г/л U(VI); его используют для приготовления стандартного раствора (путем разбавления).

Определение

В ячейку вносят 10 мл пробы, добавляют 1 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М хлораниловой кислоты и устанавливают pH 2,5 добавлением HCl или NaOH. Из раствора удаляют кислород током азота и концентрируют комплекс урана с хлораниловой кислотой в диапазоне потенциалов от 0,075 до 0,15 В (отн. х. с. э., 3 М KCl) при длительности электролиза до 2 мин (в зависимости от содержания урана). Регистрируют катодную инверсионную вольт-амперограмму (потенциал накопления до $-0,30$ В). Расчет ведут методом добавок. Вычисленное значение стандартного отклонения для 24 нг/л (после 6 мин концентрирования) составляет 8%.

Вольт-амперограммы урана при анализе речных вод приведены на рис. 5.24. В природных поверхностных водах определено 573 нг/л урана.

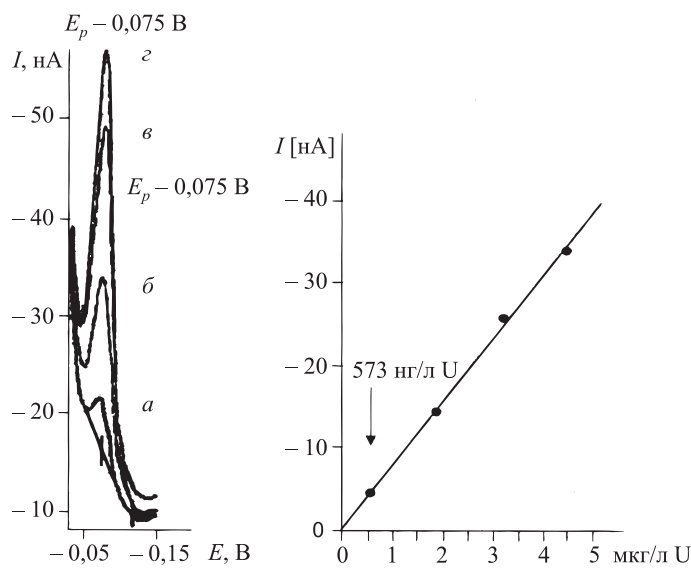


Рис. 5.24. Прямое определение урана в водах р. Мозель методом АдИВ. Условия: $2,5 \cdot 10^{-4}$ М хлораниловой кислоты, pH 2,4. $E_3 = 0,10$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl), t_3 90 с. a — проба; $\text{б}-\text{з}$ — после стандартных добавок урана, мкг/л: 1,2 (б), 2,4 (в), 3,6 (з)

Замечания

- Сравнение результатов определения урана с другими лигандами показывает, что хлораниловая кислота обеспечивает самую высокую чувствительность метода. Природные воды могут быть проанализированы без пробоподготовки.
- Уран можно обнаружить этим методом в относительно широкой концентрационной области (от 24 нг/л до 1,5 мг/л). Без разбавления пробы, а только при изменении метода определения для определения урана можно использовать дифференциальную импульсную полярографию (со статическим ртутным капельным электродом СРКЭ) — 0,1–1,5 мг/л, дифференциальную импульсную вольтамперометрию с ВРКЭ (без концентрирования) — 10–500 мкг/л и дифференциально-импульсную адсорбционную инверсионную вольтамперометрию (с ВРКЭ при различных временах концентрирования) — 24 нг/л–40 мкг/л (см. рис. 5.25). Другие металлы, которые также образуют адсорбируемые комплексы с хлораниловой кислотой, не мешают определению урана. Методы различаются в деталях или потенциалами концентрирования, или положением пиков тока (см. табл. 5.6).

Таблица 5.6. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с хлораниловой кислотой (ХАК) [80]

Определяемое вещество	Фон	E_3 , В	E_p , В	Литература
Уран	$2,5 \cdot 10^{-4}$ М ХАК, pH 2,5	$\sim 0,10$	-0,08	[61]
Сурьма(III)	$5 \cdot 10^{-5}$ М ХАК, pH 3	0,10	-0,42	[70]
Сурьма (V)	$5 \cdot 10^{-5}$ М ХАК, pH 1	-0,50	-0,13	[70]
Олово(IV)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ М ХАК, pH 4,2	-0,20	1. -0,35 2. -0,52	[64]
Ванадий	$1,5 \cdot 10^{-5}$ М ХАК, pH 4,7	-0,20	-0,45	[81]
Молибден	$1 \cdot 10^{-3}$ М ХАК, pH 2,5	-0,20	-0,65	[66]

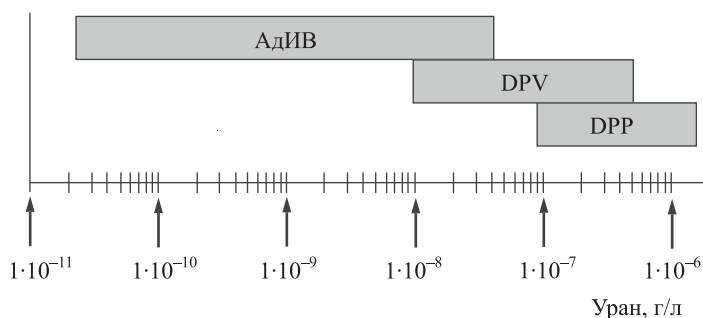


Рис. 5.25. Концентрационные области при определении урана методами дифференциально-импульсной полярографии (DPP), дифференциально-импульсной вольтамперометрии (DPV) и адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (АДИВ).

Определение урана демонстрирует, что в лаборатории, оснащенной обычными приборами, можно достаточно просто автоматизировать инверсионную вольтамперометрию. Для этого используется автоматизированный способ измерения в отдельных пробах или при проточном анализе (см. разд. 6.2). При работе с отдельными пробами необходимо производить замену фона на раствор пробы в одних и тех же условиях. Порядок проведения измерений показан на рис. 5.26.

Автоматизированная установка состоит из полярографа (ВА-процессор), ВА-стенда с ячейкой и электродами, дозатора стандартного раствора, насоса со шприцом-дозатором и соединительных шлангов (ввод раствора пробы и фона). Кроме того, используются два насоса для удаления раствора и очистки ячейки, которые, как и устройство для отбора пробы, имеют автоматическое управление (комплектация фирмы Metrohm AG). Автоматический анализ начинается с того, что проба (например, объемом 3,5 мл) подается с помощью шприца-дозатора в петлю крана-дозатора. После автоматического переключения крана отмеренный объем пробы смешивается с отмеренным объемом фона и подается в ячейку. При определении урана для фона используется солянокислый электролит ($\text{pH } 2,5$), содержащий $1,5 \cdot 10^{-4}$ М хлоранисовой кислоты. Объем фона (напри-

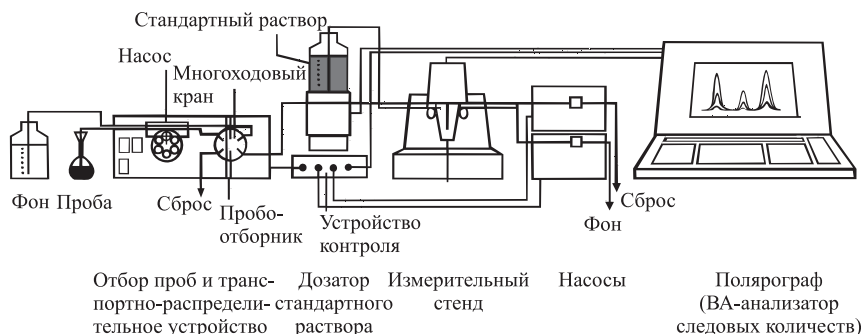


Рис. 5.26. Установка для автоматического вольтамперометрического определения (фирма Metrohm AG)

мер, 8,5 мл) устанавливается, исходя из производительности насоса (время и скорость подачи).

Удаление кислорода и перемешивание раствора пробы, установка потенциала электролиза (0,1 В) и времени накопления производится процессором. После накопления процессор прекращает перемешивание и после успокоения (через ~10 с) регистрирует катодную вольт-амперограмму. Расчет осуществляется с использованием двух- и трехкратной добавки автоматическим дозатором. Для повторного анализа раствор пробы удаляют, осаждают ртуть на электроде в отдельном сосуде и измерительную ячейку, как и электроды, очищают разбавленной соляной кислотой. Схема автоматического определения приведена на рис. 5.27.

Для проб с более высоким содержанием определяемого вещества (в случае определения урана свыше 500 мкг/л) стадию концентрирования (накопления) не проводят и в качестве метода определения используют дифференциально-импульсную полярографию. Выбор метода осуществляет процессор, если измеряемый ток выходит за границы линейной области концентраций для метода АдИВ. В таком случае также увеличивается дозируемый объем стандартного раствора.

Представленная на рис. 5.28 гистограмма показывает распределение результатов анализа при использовании метода добавок; вводились добавки урана 20–100 мкг/л; получены хорошие результаты [82, 83].

Подобно определению урана, в большинстве методов с использованием адсорбционного концентрирования инверсионные вольт-амперограммы регистрируют в дифференциально-импульсном режиме. Так как концентрируемое вещество находится на поверхности электрода и может непосредственно и полностью участвовать в процессе растворения, то вольт-амперограммы (независимо

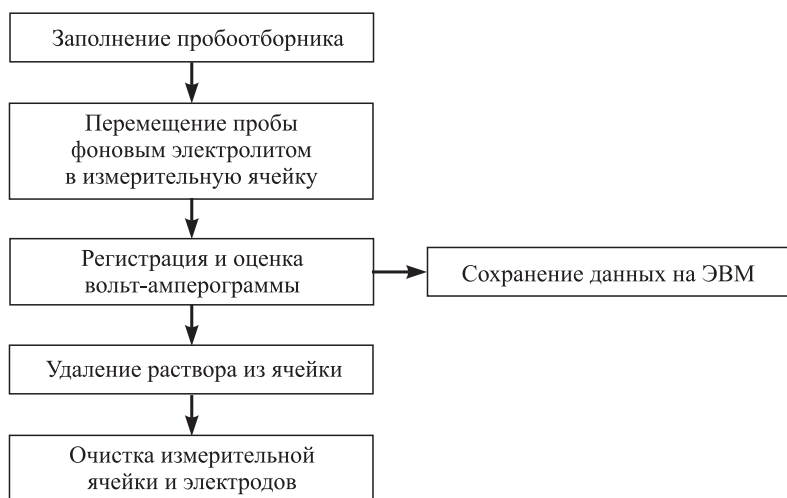


Рис. 5.27. Схема автоматизированного определения методом инверсионной вольтамперометрии с автоматическим отбором проб

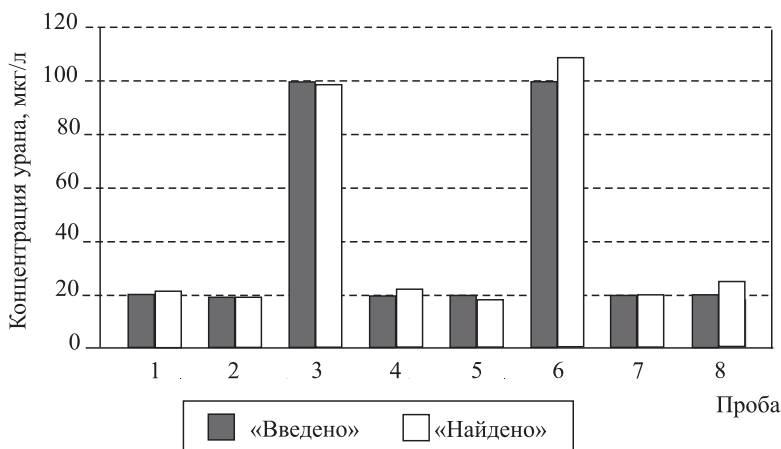


Рис. 5.28. Распределение результатов измерений при использовании метода добавок (в диапазоне 20–100 мкг/л) при анализе речной воды

от диффузного поведения определяемого вещества в амальгаме при ИВ определении) можно регистрировать при больших скоростях развертки напряжения. Ток восстановления тогда пропорционален скорости изменения напряжения, и при использовании квадратно-волновой вольтамперометрии на больших частотах получают и более высокие токи пиков [50].

Необычайно высокую чувствительность на уровне нг/л получают в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с каталитическими эффектами. Наряду с уже описанным определением платины в виде комплекса с формазоном представляет интерес определение титана с миндальной кислотой в качестве лиганда и хлорат-ионов как катализатора [62], а также хрома(VI) в виде комплекса хрома(III) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА, или *англ.* ДТРА) и нитрат-ионов как катализатора. При восстановлении образуется хром(II), который в присутствии нитрата вновь окисляется до хрома(III) [84]. Вследствие различной устойчивости комплексов хрома(VI) и хрома(III) с ДТПА возможен вещественный анализ методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии, например при исследовании морской воды [85], основанный на постепенном образовании из комплекса хрома(III) с ДТПА электрохимически инертной формы.

Пример 27: Определение хрома методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с использованием комплексообразования с ДТПА [86]

Объекты

Различные воды и биологические объекты

Пробоподготовка

См. методику 1, разд. 4.1

Фоновый раствор

1,64 г ацетата натрия, 1,96 г ДТПА (титриплекс V, или *англ.* Titriplex V) и 21,3 г NaNO_3 растворяют в 100 мл особо чистой воды.

Стандартный раствор

Для добавок используют 100 мкл 0,02 мг/л раствора хрома(VI).

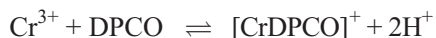
Определение

10 мл раствора пробы или аликвоту смешивают с 5 мл фона и устанавливают pH 6,2 с помощью 30%-ного раствора NaOH. Удаляют кислород из раствора током азота в течение 5 мин и проводят восстановление хрома(VI) и концентрирование образующегося комплекса хрома(III) с ДТПА при $-0,1$ В в течение 60–120 с при перемешивании. Дифференциальную импульсную вольт-амперограмму регистрируют в диапазоне $-1,0$ – $-1,5$ В; потенциал пика — около $-1,28$ В; предел определяемых концентраций 20 нг/л.

Замечания

- Проба должна содержать только хром(VI), так как при наличии хрома(III) высоты пиков неустойчивы (постепенное превращение в электрохимически неактивный комплекс).
- Определению хрома(VI) мешает магний в концентрациях >100 мг/л вследствие увеличения остаточного тока. Поэтому, например, пробы морской воды должны быть разбавлены особо чистой водой.
- При УФ-облучении подкисленных проб с целью разложения органических веществ в поверхностных водах может образовываться CrO_2Cl_2 , который улетучивается и поэтому вызывает погрешности определения.

Аналогичным образом ведет себя комплекс хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом (DPCI) с образованием соединения хрома(III):



Образующийся комплекс хрома(III) с дифенилкарбазоном (DPCO) адсорбируется на поверхности графита и может быть определен вольтамперометрически. При вещественном анализе в присутствии различных валентных состояний хрома перед вольтамперометрическим определением хром(III) окисляют персульфатом аммония [87].

Пример 28. Определение хрома методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на графитовом ультратрейс-электроде [88]

Метод служит для определения малых количеств хрома (1–250 мкг/л) в различных водах и биологических пробах. Он основан на адсорбции и восстановительном растворении комплекса хрома(III) с дифенилкарбазоном с помощью графитового ультратрейс-электрода. Для регистрации инверсионных вольт-амперограмм используют постоянноточковый режим.

Раствор дифенилкарбазида

Дифенилкарбазид очищают путем перекристаллизации из спиртового раствора.

10 мг перекристаллизованного DPCI растворяют в 1–3 мл ацетона и разбавляют до метки 0,015 М серной кислотой в мерной колбе на 100 мл. Раствор содержит $4 \cdot 10^{-4}$ М DPCI и устойчив в темноте в течение примерно недели.

Исходный раствор хрома(VI) и стандартные растворы комплексов хрома(VI)

Исходный раствор, содержащий 1 г/л хрома(VI), получают растворением 0,2830 г $K_2Cr_2O_7$ в 100 мл особо чистой воды.

Для приготовления стандартного раствора комплекса хрома(VI), содержащего 0,5 мг/л хрома, 2,5 мл 3 М серной кислоты и 25 мкл исходного раствора хрома(VI) помещают в мерную колбу на 50 мл и разбавляют раствором DPCI до метки. Через 10 мин полученный раствор можно использовать для измерений. Он устойчив примерно 8 ч.

Пробоподготовка

Определение в водах необходимо проводить сразу после отбора пробы и фильтрования (фильтр из нитроцеллюлозы с размером пор 0,45 мкм). Если пробы будут анализироваться позже, их подкисляют азотной кислотой до pH 2, а затем при определении устанавливают pH 2–7.

- Хром(VI) может быть определен прямо без пробоподготовки, если пробы воды не содержат сульфитов (сульфиты восстанавливают хром(VI) до хрома(III)) даже при малом содержании органических веществ (например, морские и питьевые воды).
- При определении в воде хрома(VI) и хрома(III) последний предварительно окисляют. Для этого к 100 мл пробы добавляют 1 мл 0,15 М серной кислоты и 10 мл 1%-ного персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят до разложения персульфата. Охлажденный раствор разбавляют до первоначального объема (100 мл) и анализируют.
- Пробы воды, не содержащие органических веществ или неорганических восстановителей (например, сульфитов), перед определением смеси хром(VI) + хром(III) также обрабатывают персульфатом аммония.
- Органические вещества в пробах загрязненных вод (например, сточных вод) следует удалить, используя УФ-облучение. Для этого 10 мл пробы смешивают с 100 мкл 30%-ного H_2O_2 и облучают 1–2 ч при 90 °С. При этом хром(III) окисляется до хрома(VI). В некоторых случаях требуется окислительная обработка с персульфатом аммония.
- Биологические пробы озоляют с помощью H_2SO_4 и H_2O_2 (или HNO_3), лучше всего в автоклаве. В полученный кислый раствор добавляют 30%-ный NaOH до pH 8–10, разбавляют особо чистой водой, устанавливают pH 3 с помощью 0,15 М H_2SO_4 , добавляют 10 мл 0,1%-ного раствора персульфата аммония и кипятят до разрушения персульфата. После охлаждения переносят раствор особо чистой водой в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки и определяют содержание хрома.

Подготовка графитового ультрапореис-электрода

Перед использованием электрод следует промыть особо чистой водой и высушить мягкой бумажной салфеткой. С помощью режущего устройства Metrohm AG (1200) об/мин снимают тонкий слой поверхности электрода. После каждой вольт-амперограммы электрод очищают электролитически и затем при вращении выполняют 2–3 цикла развертки напряжения от 0,35 до –0,05 В. Электрод, на котором прежде выделялась ртутная пленка, нельзя использовать для определения хрома.

Определение

В три мерные колбы на 20 мл помещают по 15 мл раствора пробы, 1 мл 3 М H_2SO_4 и 0,2–1 мл раствора DPCI. Во вторую и третью мерные колбы добавляют различные объемы стандартного раствора хрома(VI). Содержимое всех колб доводят до метки особо чистой водой и анализируют в одних и тех же условиях.

Комплекс концентрируют 1–5 мин (в зависимости от концентрации) при потенциале 0,35 В в перемешиваемом растворе. Катодную инверсионную вольт-ампе-

рограмму регистрируют в постоянноточковом режиме от 0,35 до –0,05 В. Потенциал пика около 0,11 В (отн. х. с. э., 3 М КСl). Вольт-амперные кривые представлены на рис. 5.29.

Методика пригодна для определения содержания хрома в диапазоне 1–25 мкг/л. Пробы с более высокими содержаниями разбавляют очищенной водой.

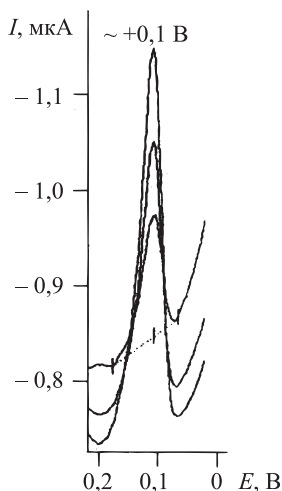


Рис. 5.29. Определение хрома в виде комплекса с дифенилкарбазоном на графитовом ультратрейс-электроде (методом добавок определено 5,94 мкг/л)

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия была использована при определении сурьмы(III) в присутствии сурьмы(V) с хлораниловой кислотой (условия эксперимента см. табл. 5.6. Методика испытана на примере определения сурьмы(V) в продажной фосфорной кислоте [70]) и ионных форм бутилолова.

Оловоорганические соединения применяются как биологически активные вещества при изготовлении антиобрастающих красок, защитных средств растений, ПВХ-стабилизаторов и пр. При использовании трибутилоловосодержащих антиобрастающих красок происходит загрязнение вод трибутилоловом (ТБО) и его метаболитами (дибутилоловом ДБО и монобутилоловом МБО) в портах и устьях рек, что влечет нанесение вреда морским организмам. С помощью адсорбционной инверсионной вольтамперометрии можно контролировать содержание в воде этих соединений. Методом твердофазной экстракции (на колонке с графитизированным углеродом) определяемое вещество отделяется и концентрируется, а затем определяется вольтамперометрически определении с трополоном в качестве лиганда (рис. 5.30) [89].

Пределы определения составляют 210 нг/л для трибутилолова, для дибутил- и монобутилолова — 30 и 40 нг/л соответственно (в пересчете на олово). Методика пригодна для анализа поверхностных вод. В качестве практического примера на рис. 5.31 приведены данные определения МБО в водах гавани стоянки яхт.

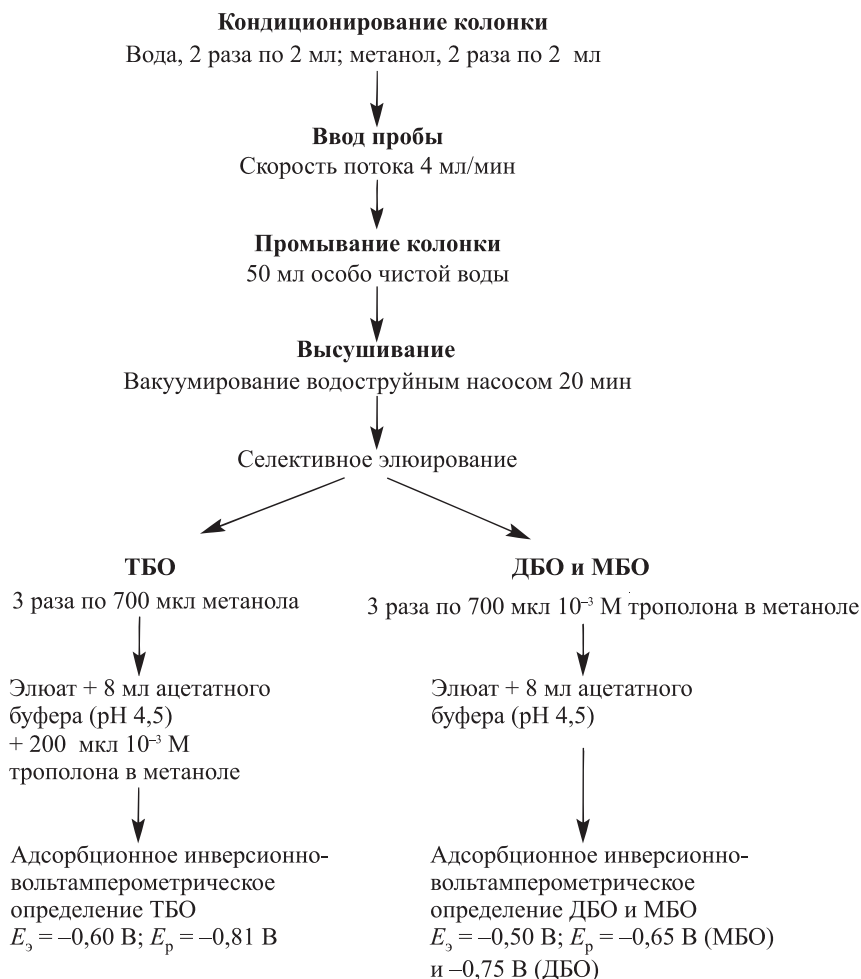


Рис. 5.30. Схема эксперимента при определении трибутил- (ТБО), дибутил- (ДБО) и монобутилолова (МБО) в виде комплексов с трополоном после твердофазной экстракции

Как правило, пики тока на адсорбционной инверсионной вольт-амперограмме обусловлены восстановлением центрального атома в комплексном соединении. Однако сигнал на инверсионной вольт-амперограмме может быть связан и с восстановлением лиганда (см. табл. 5.4). Таким образом можно определять элементы, которые в водных растворах электрохимически неактивны или восстановление их протекает с трудом, например алюминий, определение малых количеств которого является проблематичным. Показано, что 1,2-дигидрокси-антрахинон-3-сульфоновая кислота (ализариновый красный S) является подходящим лигандом, с помощью которого можно определять до 1 мкг/л следовых количеств алюминия.

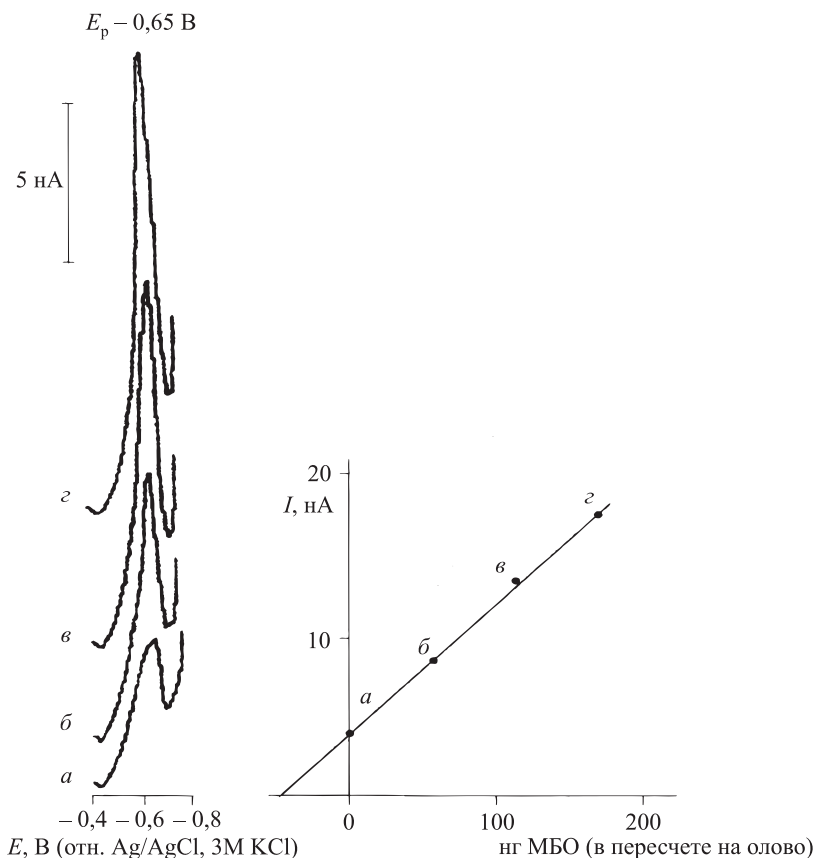


Рис. 5.31. Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое определение монобутилолова в виде комплекса с трополоном после твердофазной экстракции (ENVI-Carb, Supelco). *a* — проба; *б* — проба + 56,9 нг; *в* — проба + 113,8 нг; *г* — проба + 170,7 нг (в пересчете на олово). Результат: 0,08 мкг/л монобутилолова

Пример 29. Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое определение алюминия с ализариновым красным S в качестве лиганда [90]

С ализариновым красным S (DASA) алюминий образует комплекс, который концентрируется на СРКЭ. Определение методом дифференциальной импульсной катодной инверсионной вольтамперометрии основано на восстановлении хиноидной группы лиганда.

Объекты

Грунтовые, морские и питьевые воды.

Исходный и стандартный растворы

В мерную колбу на 100 мл наливают 50 мл особо чистой воды, 1 мл буферного раствора (BES: 0,1 M N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновая кислота + 0,04 M NaOH; pH 7,1), 1 мл раствора DASA (0,1 M), 100 мкл исходного раствора алюминия (1 г/л Al) и водой доводят до метки.

Определение

К 10 мл пробы прибавляют 10 мл особо чистой воды, 100 мкл 10^{-3} раствора CaEDTA (для маскирования мешающих ионов цинка), а также по 200 мкл растворов BES и DASA. Удаляют кислород током азота, проводят концентрирование при $-0,9$ В (30–60 с) при перемешивании, после чего регистрируют катодную инверсионную вольт-амперограмму до потенциала $-1,3$ В. Потенциал пика: $-1,1$ В. Содержание определяют методом добавок.

Замечания

- pH пробы устанавливают точно и поддерживают буферным раствором в диапазоне $7,1 \pm 0,1$.
- Содержание алюминия в диапазоне 1–100 мкг/л определяют методом инверсионной вольтамперометрии, более высокие содержания определяют полярографически.
- При содержаниях алюминия на уровне мг/л добавки BES и DASA увеличивают.
- В питьевых водах пределы определения алюминия составляют ~ 1 мкг/л. Время концентрирования не должно превышать 60 с, так как линейность градуировочного графика соблюдается только до 40 мкг/л.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия пригодна для одновременного определения нескольких элементов при совместном присутствии: с катехином — ванадий, железо и уран [50], с 1-(2-пиридилазо)-2,7-диоксинафталином — медь, свинец, никель, кобальт и кадмий [91]. При одновременном определении различных элементов возможно использование нескольких лигандов. Например, можно определять медь в присутствии свинца, кадмия, никеля, кобальта и цинка, используя как лиганды диметилглиоксим и 8-оксихинолин [92].

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия является высокопроизводительным методом определения следовых количеств элементов, но может быть также использована для определения *поверхностно-активных органических молекул* с электрохимически активными группами. Пределы определения находятся в области ультраследов (10^{-10} М и ниже) [4, 47, 48, 93].

К соединениям, которые концентрируются путем адсорбции и могут быть определены методом инверсионной вольтамперометрии при восстановлении или окислении, принадлежат красители [94], бензодиазепины [95, 96], тетрациклины [97], индолы [98], а также многочисленные соединения, которые известны как средства защиты растений. В табл. 5.7 приведен обзор способов пробоподготовки и определения пестицидов в различных объектах [99].

Некоторые биологически активные вещества, к которым принадлежат тиазины (симазин и аметрин), органические фосфаты (гутион, диазинон, тиам и диметоат), нитросоединения (DNOC и диносеб), могут быть определены в пробах вод без пробоподготовки. Пределы обнаружения различаются и зависят от состава пробы; для DNOC в незагрязненной воде предел обнаружения составляет 0,1 мкг/л, в пробах загрязненной речной воды — примерно 1 мкг/л.

Определение других биологически активных веществ в жидких или твердых пробах проводят после отделения от матрицы путем экстракции с органическими растворителями. Таким путем удалось обнаружить в почвенных экстрактах фозалон, карбофос, метамитрон, изометиазин на уровне мкг/л [99].

Таблица 5.7. Определение пестицидов методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [99]

Биологически активное вещество	E_p , В	$E_{\text{св}}$, В	Рабочий электрод ^а	Предел обнаружения, мкг/л, мкг/кг	Пробоподготовка (замечания)	Объект
Фозалон	–0,78	–0,1	ТПРЭ	22	Экстракция дихлорметаном Экстракция смесью вода–ацетон	Воды Почвы
Карбофос	–0,72	–0,1	ТПРЭ	92	Экстракция смесью вода–ацетон	Почвы
DNOC	–0,44	–0,2	ВРКЭ	0,1		Речные воды
Динобутон	–0,46	–0,3	ВРКЭ	0,6		Речные воды
Аметрин	–1,02	–0,7	ВРКЭ	0,2		Речные воды
Симазин	–0,75	–0,5	ВРКЭ	4		
Этилентидиокарбаминат	–0,40 –0,70	0,0 0,0	ТПРЭ	21	(2 пика; 2-й пик более чувствительный)	
Гутион	–0,64 –0,71	–0,3 0,0	ТПРЭ, ВРКЭ	0,5 1,5		Речные воды Речные воды
Фенитротин	–0,32	–0,2	ТПРЭ	3		Речные воды
Симетрин	–1,05	–0,8	ТПРЭ	0,4		Речные воды
Метамитрон	–0,45	–0,3	ВРКЭ	0,4	Экстракция дихлорметаном	Почвы
Изометиозин	–0,56	–0,5	ВРКЭ	0,9	Экстракция дихлорметаном	Почвы
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	0,00	+0,1	ВРКЭ	1,7		
2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота	–0,45	–0,3	ВРКЭ	1,5	Комплекс с железом(II)	
Паракват	–0,70	–0,1	ВРКЭ	1,5	Комплекс с ТРВ	Воды
Диазинон	–1,20	–0,4	ВРКЭ	1,2		
Диносеб	–0,20	–0,0	РПЭ	1,2	Экстракция дихлорметаном	Яблочный сок
Карбарил	–0,65	–0,2	ВРКЭ	5	(кулометрическое окисление до 1,4-нафтохинона)	Воды, почвы
Бенсультап	–0,93	–0,6	ВРКЭ	3,5	Экстракция толуолом	Картофель и речные воды
Тирам	–0,60 +0,60	–0,2 0,0	ВРКЭ Au	0,3 1	Твердофазная экстракция	Воды, почвы Воды
Нитралин	–0,51	–0,3	ВРКЭ	0,2		
Тиомочевина	–0,68	+0,2	ВРКЭ	0,01		Моча
Диметоат	–0,70	0,0	ВРКЭ	1	(после гидролиза при pH 12)	Речные воды

^а ТПРЭ — тонкопленочный ртутный электрод (англ. TMFE) ;
ВРКЭ — висающий ртутный капельный электрод (англ. HMDE);
РПЭ — ртутный пленочный электрод (англ. MFE).

Твердофазная экстракция позволяет существенно улучшить адсорбционный инверсионный вольтамперометрический анализ следов органических соединений, например фенхлоразолэтила (этил-1-(2,4-дихлорфенил)-5-хлорметил-(1H)-1,2,4-триазол-3-карбоксилат). При прямом определении биологически активных веществ в водном модельном растворе был достигнут предел обнаружения 10 мкг/л; после экстракции 1 л питьевой воды на картридже «Карбопак» — 0,2 мкг/л [100]. Фенхлоразолэтил концентрируется при потенциале 0,1 В и определяется при $-0,9$ В (см. рис. 5.32).

Органические вещества преимущественно адсорбируются на висящем ртутном каплевом электроде и определяются при восстановлении. Молекулы с окисляемыми функциональными группами могут концентрироваться на электродах из благородных металлов или углерода. Так определяют пестициды, различные фармацевтические препараты и биомолекулы [51, 101].

Как и в анодной инверсионной вольтамперометрии, в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии наиболее часто используется дифференциально-импульсный вариант развертки. Как описано ранее, в инверсионной вольтамперометрии скорость развертки лимитируется скоростью диффузии металла из объема амальгамы к поверхности каплевого электрода. Напротив, при адсорбционном концентрировании определяемое вещество уже находится на поверхности электрода, так что ток пика зависит только от скорости развертки, а не от диффузионных процессов. При этом с повышением скорости развертки напряжения ток пика тем больше, чем более обратим электродный процесс. В этом случае перспективно использование «прямоугольной» или

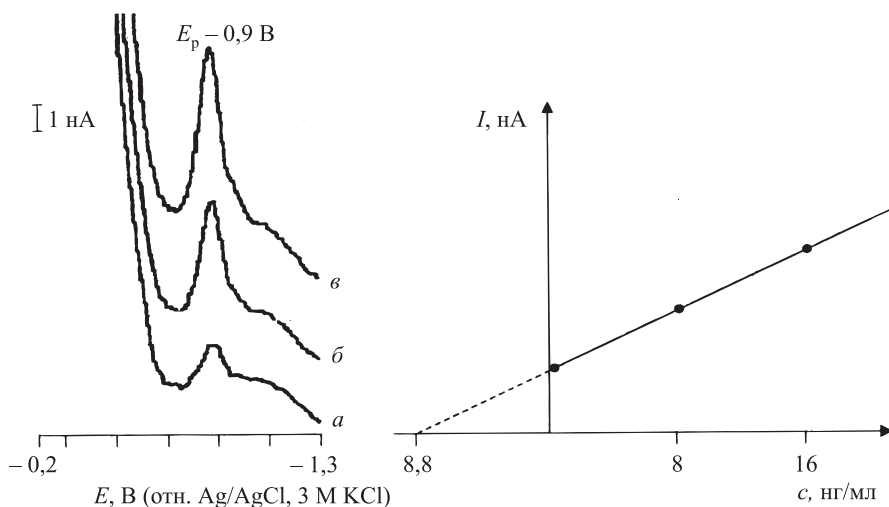


Рис. 5.32. Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое определение 0,2 мкг фенхлоразолэтила после твердофазной экстракции из 1 л питьевой воды. Концентрирование 10 мин при $-0,1$ В (метод добавок): *а* — 20 мл 0,1 М NaOH + 2 мл элюата после твердофазной экстракции; *б* — то же + 8 нг/мл фенхлоразолэтила; *в* — то же + 16 нг/л фенхлоразолэтила [100]

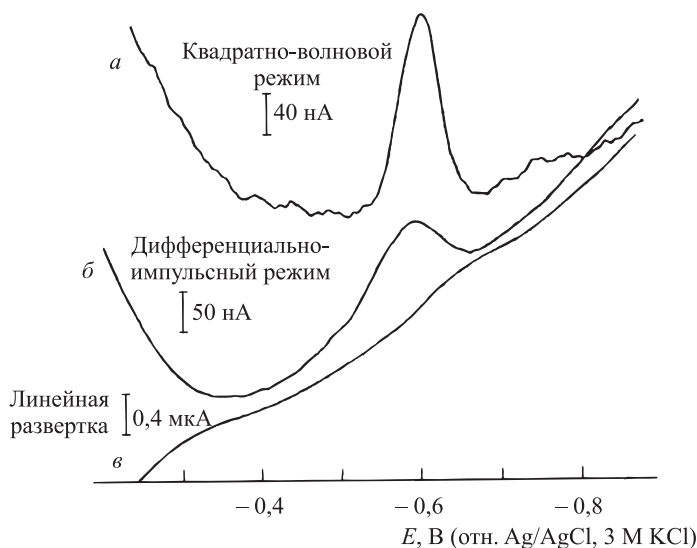


Рис. 5.33. Сопоставление инверсионных вольт-амперограмм рибофлавина [101]. *a* — квадратно-волновой режим; *б* — дифференциально-импульсный режим (скорость развертки 0,01 В/с); *в* — линейная развертка напряжения (рабочий электрод: вращающийся графитовый электрод с ртутной пленкой)

«квадратно-волновой» вольтамперометрии (КВВА, или *англ.* SWV), особенно КВВА по Остерьянгу (см. разд. 2.5) — метода, который позволяет использовать очень высокие скорости развертки напряжения [50].

Определение адсорбированных органических молекул методом КВВА является более чувствительным, чем методами дифференциально-импульсной вольтамперометрии или вольтамперометрии с линейной разверткой. Это показано на примере определения рибофлавина (витамина В₂). Вольт-амперные кривые, полученные различными методами, приведены на рис. 5.33 [101].

5.4. Инверсионная хронопотенциометрия

Как и в инверсионной вольтамперометрии, электролитическое концентрирование определяемого вещества на рабочем электроде повышает чувствительность хронопотенциометрического метода. Метод называется *инверсионной хронопотенциометрией* (ИХП; *англ.* SCP — stripping chronopotentiometry) и используется в различных вариантах. Измеряемым сигналом во всех случаях служит переходное время τ (см. рис. 5.34).

Концентрирование проводят при постоянном напряжении и контролируемом времени на ртутном, углеродном или платиновом электродах в перемешиваемом растворе. Для выделения металлов обычно применяют ртутную пленку, которую наносят на графитовую подложку в режимах «in situ» или «предварительно» (см. разд. 3.5).

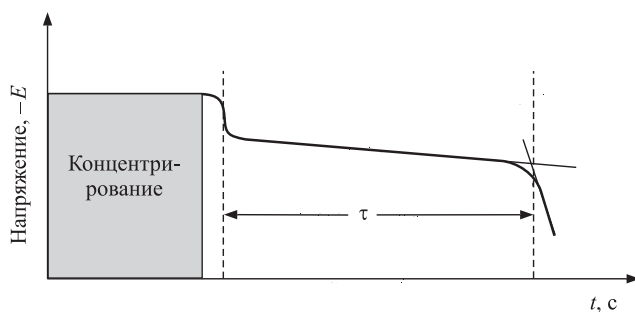


Рис. 5.34. Вид инверсионной хронопотенциограммы

Растворение концентрата проводят путем химического или электрохимического окисления, причем раствор также перемешивают. При электрохимическом (анодном) растворении задают постоянный ток и исследуют изменение потенциала рабочего электрода от времени. Так называемая *анодная инверсионная хронопотенциометрия* (АИХП; *англ.* anodic stripping chronopotentiometry — ASCP) дает «обращенную» («inverse») кривую потенциал–время, из которой получают значение переходного времени τ (для вольт-амперной кривой I_p) для определения концентрации. Кривые для обоих методов сопоставлены на рис. 5.35. Они показывают, что в случае обратимого процесса $E_{\tau/4}$ на инверсионной хронопотенциограмме и E_p на инверсионной вольтамперограмме достаточно хорошо согласуются.

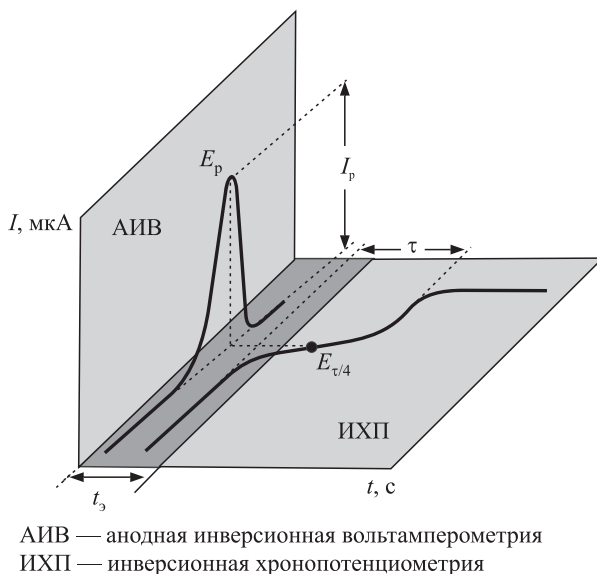


Рис. 5.35. Сопоставление кривых для анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВ) и инверсионной хронопотенциометрии (ИХП)

Переходные времена, которые получаются при анодном растворении металлов с поверхности ртутного капельного или ртутного пленочного электродов, различаются и приблизительно подчиняются соотношениям:

$$\tau_{\text{ВРКЭ}} = n \cdot F \cdot c_{\text{Me}^0(\text{Hg})} \cdot \frac{r}{3j} \quad (58)$$

$$\tau_{\text{ТПРЭ}} = n \cdot F \cdot c_{\text{Me}^0(\text{Hg})} \cdot \frac{d}{j} \quad (59)$$

В этих уравнениях $c_{\text{Me}^0(\text{Hg})}$ — концентрация амальгамы после концентрирования, r — радиус ртутных капель, d — толщина ртутной пленки и j — плотность тока на стадии растворения [102].

АИХП, как и АИВ, пригодна для совместного определения нескольких лигандов, если переходные времена определяемых компонентов на кривых потенциал–время различаются по потенциалам ($>0,05$ В). При растворении двух металлов отношение τ_1/τ_2 зависит от концентрации амальгам c_1 и c_2 и от числа электронов каждого электродного процесса:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1 \cdot c_{1(\text{Hg})}}{n_2 \cdot c_{2(\text{Hg})}} \quad (60)$$

Целесообразно оценивать многоступенчатые инверсионные хронопотенциограммы, а также обычные хронопотенциограммы по первой или второй производной кривых потенциал–время. Для этого конструируют измерительные устройства, которые позволяют определять переходные времена вручную или автоматически с хорошей воспроизводимостью [103, 104].

Схема измерительного устройства для производной ИХП представлена на рис. 5.36. Для электролитического концентрирования используют потенциостат (± 2 В), а для растворения — силу тока до 20 мкА. Кроме того, можно проводить растворение в «открытой» ячейке с использованием высокоомного сопротивления.

Для автоматизированного расчета инверсионной хронопотенциограммы потенциал рабочего электрода, измеренный относительно электрода сравнения, сравнивают поочередно с потенциалом, получаемым при изменении полярности преобразователя импеданса. Двукратным дифференцированием сигнала при переходе потенциала через нулевое значение получают нормированные начальный и конечный импульсы. При логическом рассмотрении можно селективно выбрать отдельные импульсы, причем выбранный способ измерения контролируется показаниями цифрового вольтметра. Получаемая последовательность начальных и конечных импульсов служит цифровым счетчиком времени. Измеренные времена могут быть использованы при дальнейшей обработке данных.

По сравнению с обычным способом работы с ручным расчетом кривых *производная инверсионная хронопотенциометрия* с автоматизированным измерением имеет то преимущество, что без проблем позволяет измерить с хорошей воспроизводимостью малые переходные времена.

На рис. 5.36 изображена схема, позволяющая выбрать алгоритм измерения переходного времени по отдельным компонентам при растворении концентрата. Переходное время измеряют по второй производной в точках ее пересечения с нулевой линией потенциала. Если протекание процесса не отклоняется от теоретического, точка перегиба второй производной совпадает с точкой перегиба нисходящей ветви нормальной инверсионной хронопотенциограммы. В качестве примера на рис. 5.37 приведены нормальная и производная инверсионные хронопотенциограммы в случае одновременного определения следовых количеств кадмия, таллия и свинца. Приведенные переходные времена определены с применением указанного алгоритма и хорошо согласуются с рассчитанными вручную. Для расчета использовали обычный метод стандартных добавок.

Чувствительность определения зависит от времени электролиза и силы тока при анодном растворении концентрата. Более длительные времена концентрирования и малые плотности тока снижают пределы обнаружения (до уровня мкг/л). Повышению чувствительности также способствует отсутствие в ис-

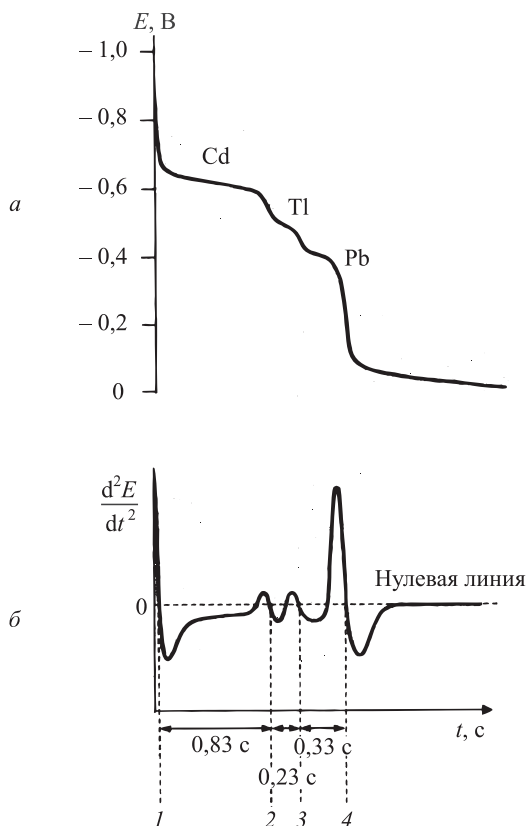


Рис. 5.37. Одновременное определение Cd ($5 \cdot 10^{-7}$ М), Tl ($2 \cdot 10^{-7}$ М) и Pb ($3 \cdot 10^{-7}$ М) на фоне 0,05 М HCl + 0,5 М NaCl + 100 мг/л Hg (II) методом ИХП на тонкопленочном ртутном электроде (режим «in situ», время электролиза 10 мин, ток растворения 10 мкА). *a* — $E - t$; *б* — d^2E/dt^2 [104]

следуемых растворах окислителей, таких как кислород или ионы ртути(II). Поэтому из растворов удаляют кислород и при определении с использованием ртутных пленочных электродов формирование ртутной пленки проводят в другом растворе (формирование покрытия в режиме «ex situ»). Оба условия выполняются, когда анодное растворение проводят путем химического окисления. Тогда метод называется методом *потенциометрического инверсионного анализа* (ПТИА; англ. *potentiometric stripping analysis* — PSA). В качестве окислителей наиболее часто используют ионы ртути(II) или растворенный кислород [107, 109].

В методе ПТИА определяемое вещество концентрируется в основном в виде металла в ртутной пленке (получаемой в режиме «ex situ» или «in situ») при постоянном напряжении на катоде и после размыкания цепи растворяется путем химического окисления [105]. Если выделяют несколько металлов, то растворение протекает в соответствии с их электрохимическими потенциалами. Для определения можно использовать и анодно выделяемые осадки, например оксид марганца(IV), который растворяют путем химической реакции с гидрохиноном [106]. Переходное время на кривых потенциал–время во всех случаях зависит от концентрации определяемого вещества в растворе, от концентрации металла в амальгаме или количества осаждаемого вещества на поверхности электрода.

Схема установки для определения методом ПТИА была предложена в 1976 г. Ягнером [107, 108]. Установка (рис. 5.38) состоит из потенциостата и высокоомного потенциометра (например, pH-метра); а для регистрации кривых потенциал–время необходим самописец, осциллограф или иной регистратор. Расчеты выполняют графическим методом с помощью касательных.

Расчет упрощается, если вместо E используют производную dE/dt как функцию от t . Этот метод измерения называется *производным потенциометрическим инверсионным анализом* (ППТИА или англ. *deriv. PSA*) и переходное время изме-

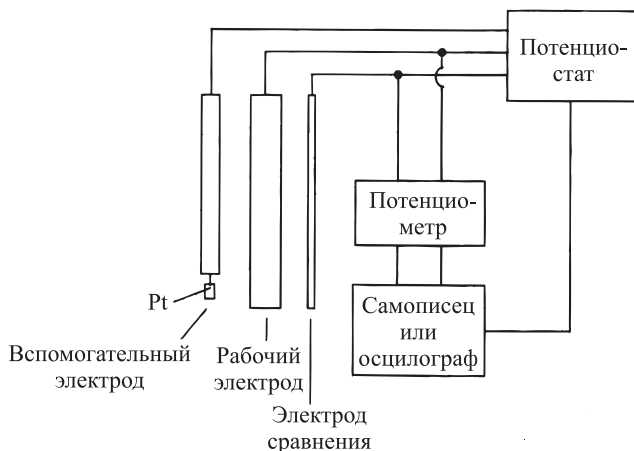


Рис. 5.38. Установка для потенциометрического инверсионного анализа [108]

ряют между двумя максимумами. Дальнейшее развитие метода привело к дифференциальному *потенциометрическому инверсионному анализу* (ДПТИА или *англ. dif. PSA*)^{*} — наиболее важный хронопотенциометрический метод [110]. Расчеты по $dt/dE - E$ -кривым (высота пиков и площади под ними) осуществляется более просто с использованием компьютера [111].

На рис. 5.39 сопоставлены нормальная кривая потенциал–время и дифференциальные кривые при определении цинка, кадмия, свинца и меди.

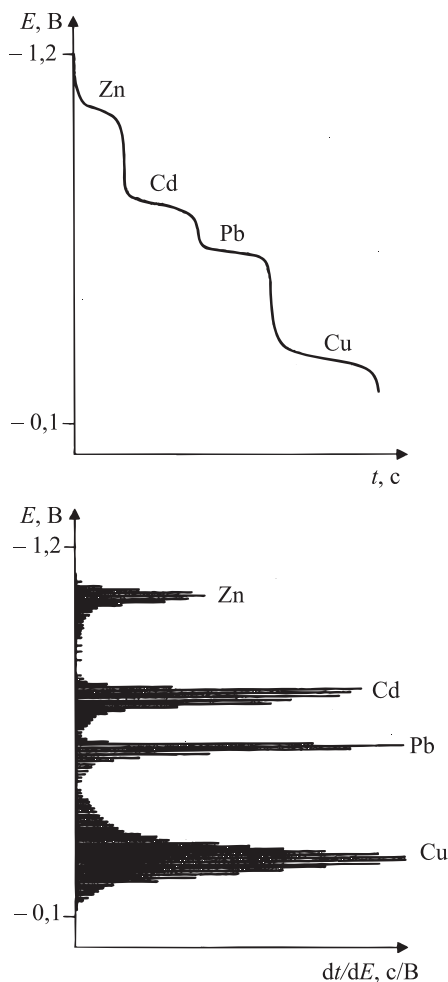


Рис. 5.39. Кривая потенциал–время и дифференциальные кривые при определении цинка, кадмия, свинца и меди методом ПТИА с компьютерной регистрацией (По Ягнеру [111])

^{*} При электрохимическом окислении метод называется дифференциальной инверсионной хронопотенциометрией (ДИХП, или *англ. dif. SCP*) [110].

Так как мешающее влияние органических загрязнителей на определение следов элементов методом ИХП меньше, чем при определениях методом ИВ, не всегда необходима УФ- или микроволновая пробоподготовка водных проб. Часто достаточно разбавить исследуемые пробы сильнозагрязненных вод. Кроме того, не требуется удаления кислорода, так как растворенный кислород необходим для окисления концентрата.

Наиболее часто методом ИХП на ртутном пленочном электроде определяют кадмий и свинец, а в некоторых случаях также медь и цинк. Определение проводят в природных водах и стоках [112, 114], в моче [113], в различных биологических материалах [115, 116], крови [117], молоке [118], меде [119], а также пиве и вине [120–124].

Пример 30. Определение кадмия и свинца в жидких пробах, загрязненных органическими веществами, методом дифференциальной ИХП [125]

Определение кадмия и свинца проводят отдельно. Для концентрирования определяемых металлов используют ртутный пленочный электрод, полученный в режиме «in situ» на графитовой подложке ультратрейс-электрода. На стадии определения окислителями являются ионы ртути(II) и растворенный кислород. Кривые потенциал–время регистрируются и рассчитываются вольтамперометрическим процессором фирмы Metrohm AG.

Объекты

Сточные воды, напитки (вино, яблочный сок и т.д.), моча, кровь.

Подготовка ультратрейс-электрода

Срезают верхний слой поверхности электрода и полируют порошком оксида алюминия. Как правило, электрод можно использовать затем многократно. На недостаточно хорошо подготовленном электроде получают искаженные и плохо воспроизводимые кривые.

Растворение проб

К 10 мл пробы (или 10 мл разбавленного раствора) прибавляют 1 мл 30%-ной HCl, 80 мкл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1 г/л Hg^{2+}) и, в зависимости от степени загрязнения пробы органическими компонентами, 100 мкл ЦТАБ (СТАВ) или 500 мкл раствора Тритона. Раствор ЦТАБ: 600 мг N-цетил-N,N,N-триметиламмония бромид в 1 л особо чистой воды.

Раствор тритона: 500 мг тритона X 100 в 1 л особо чистой воды.

Определение

- В поверхностных водах и напитках (яблочный сок, белое и красное вина) свинец и кадмий определяют в неразбавленных растворах проб, содержащих ЦТАБ.
- Пробы мочи и крови разбавляют особо чистой водой в соотношении 1:1 и 1:10 соответственно и смешивают с тритоном X 100.

Накопление амальгамы проводят при перемешивании раствора пробы. Кадмий выделяют на тонкопленочном ртутном электроде при $-1,2$ В; свинец — при $-0,9$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl). В зависимости от концентрации определяемого вещества время накопления составляет 60–300 с.

Расчет ведут методом добавок, стандартные растворы содержат 1 мг/л Cd или Pb (см. рис. 5.40). Пределы обнаружения свинца и кадмия составляют $\sim 0,4$ мкг/л (накопление 5 мин). При накоплении 60 с линейность графика соблюдается до 100 мкг/л.

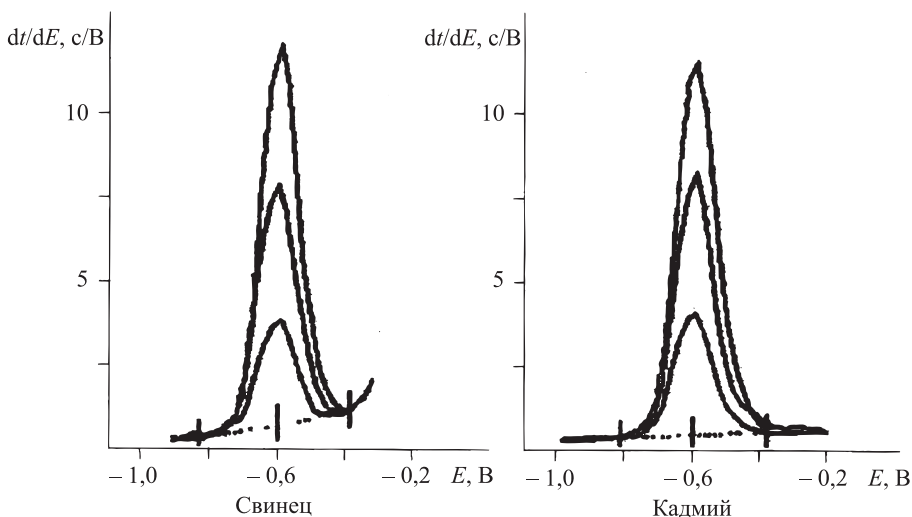


Рис. 5.40. Определение свинца и кадмия в моче (NBS-standard) методом дифференциальной ПтИА. Было определено 7,52 мкг/л свинца и 8,28 мкг/л кадмия

Метод ПтИА с ртутным пленочным электродом использовался также при определениях висмута [126], таллия [127] и сурьмы [128] в объектах окружающей среды, олова и свинца в напитках [129], германия в биологических объектах и минеральных водах [130], а также марганца в морской и сточных водах [131]. В основе всех этих методик лежат окислительные процессы, а вот при определении селена в биологических пробах (кровь, сухое молоко) происходило восстановление [132, 133]. Наряду с определением отдельных элементов методом ПтИА можно определять также органические соединения, например инсулин и другие пептиды или белки, которые адсорбируются на угольных пастовых электродах и содержат в своем составе группы, способные к окислению [134].

5.5. Инверсионная вольтамперометрия на модифицированных электродах

Модифицирование рабочих электродов для вольтамперометрии основано на закреплении (иммобилизации) реагента на поверхности электрода. Чаще всего в роли носителя — графитовый порошок угольно-пастовых и толстопленочных графитовых электродов, в том числе изготовленных путем трафаретной печати (см. разд. 3.5). Реагент (модификатор) служит для связывания определяемого вещества и обеспечивает его концентрирование. С развитием вольтамперометрии модифицированные электроды должны заменить ртутнопленочные.

Методы модификации электродов весьма различаются и основаны на следующих процессах:

- Адсорбция реагента на поверхности электрода
- Ковалентное связывание реагента с функциональными группами на поверхности электрода (наличие определенных функциональных групп, например карбоновых или карбоксильных)
- Закрепление реагента на поверхности электрода, покрытого полимерной пленкой
- Смешивание реагента с угольной пастой.

Угольно-пастовые электроды обладают тем преимуществом, что обновление поверхности происходит без проблем путем снятия верхнего слоя. В качестве модификаторов используют органические реагенты и ионообменники, а также в некоторых случаях биологически активные вещества. Важно, чтобы реагент был труднорастворим в растворе пробы и в предполагаемой рабочей области потенциалов не восстанавливался и не окислялся.

Типичными примерами комплексообразующих реагентов (лигандов) являются диметилглиоксим для определения никеля и дитизон для определения золота. Угольно-пастовые электроды, модифицированные краун-эфирами, служат для определения Hg(II) и Pb(II) . Катионо- или анионообменники в качестве модификаторов используются в твердой и жидкой формах и позволяют проводить инверсионное вольтамперометрическое определение следов тяжелых металлов и различных анионов. Биологическими модификаторами могут быть ферменты или микроорганизмы, например глюкозооксидаза для определения глюкозы, пероксидаза хрена для определения пероксида водорода, альген для определения Cu(II) и Au(III) . Пределы обнаружения для модифицированных угольно-пастовых электродов лежат в области концентраций от мг/л до мкг/л [135–137].

Для электродов, изготовленных методом трафаретной печати, условия их модификации отличаются: модификатор или смешивается с углеродсодержащими «чернилами», или закрепляется на поверхности электрода. На электролитически обновляемой ртутной пленке можно концентрировать не только растворимые в ртути металлы, но также комплексы, например комплекс урана с купфером [138].

Поверхность толстопленочного графитового электрода модифицируют подобно тому, как это делают в случае электродов, изготовленных методом трафаретной печати. После модификации они называются *толстопленочными модифицированными графитовыми электродами* (ТПМГЭ; или *англ.* TFMGE).

В толстопленочном графитовом электроде (ТПГЭ, или *англ.* TFGE) электродным материалом служит смесь графита с эпоксидной смолой; активная поверхность электрода $\sim 3,6 \times 0,2$ см; площадь подложки из ПВХ $4 \times 0,5$ см (см. рис. 5.41). Электроды сушат в сушильном шкафу при ~ 100 °С, а затем для изоляции покрывают лаком таким образом, чтобы в начале и в конце графитово-эпоксидные полосы оставались непокрытыми ($\sim 3 \times 1$ мм); в этих местах крепятся электрические контакты. ТПГЭ применяют как вольтамперометрические сменные (одноразовыми) электроды. Эти



Рис. 5.41. Общий вид толстопленочного графитового электрода

электроды были разработаны в Уральском государственном университете (г. Екатеринбург, Россия) и в настоящее время изготавливаются в «ИВАЦ» при этом университете [139]. После модификации эти электроды можно использовать для инверсионно-вольтамперометрических определений многих тяжелых металлов [140, 141].

Методы модификации ТПМГЭ и возможности этих электродов при определении следов элементов методом ИВА представлены на рис. 5.42.

Модификации в режиме *in situ* происходит, если или ртуть, или лиганд как составная часть фонового электролита выделяются на поверхности электрода при электролизе, т. е. путем электросорбции. ТПМГЭ, на которых была выделена ртуть, пригодны для определения таких металлов, которые образуют амальгамы и могут быть определены методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Пределы обнаружения на этих электродах находятся на уровне 1 мкг/л для Cu, 0,5 мкг/л для Pb, 0,3 мкг/л для Cd и 1 мкг/л для Bi. В случае ТПМГЭ ПАВ мешают меньше, чем на обычных ртутно-пленочных электродах. Поверхностные воды и пробы крови могут быть исследованы на содержание тяжелых металлов без пробоподготовки [142].

Для модификации электродов органическими соединениями в режиме *in situ* выбирают лиганды, которые образуют с определяемым веществом труднорастворимое соединение. Определения проводят методом адсорбционной инверсионной

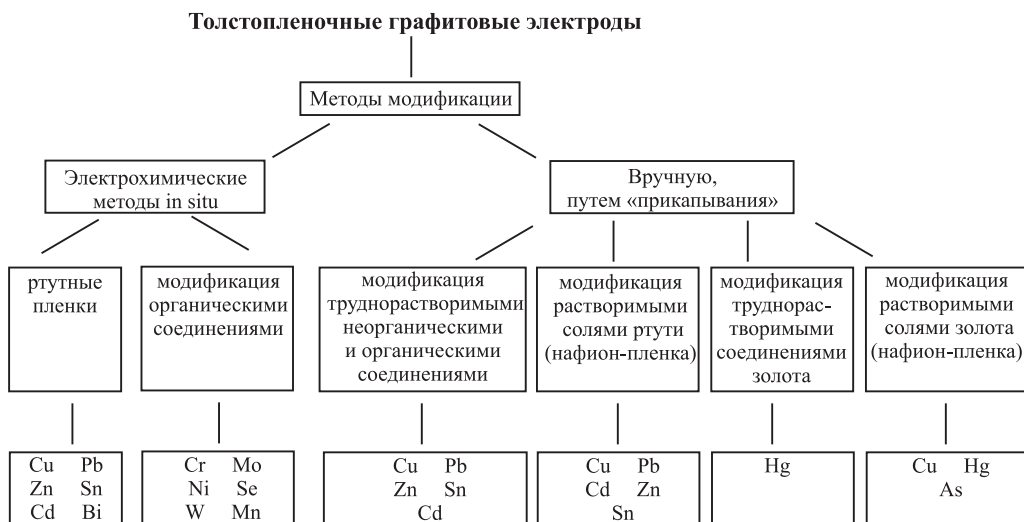


Рис. 5.42. Модификация толстопленочных графитовых электродов для определения следов элементов методом инверсионной вольтамперометрии

вольтамперометрии, что обеспечивает получение селективных и очень чувствительных сигналов. Комплекс образуется или в растворе, или при адсорбции лиганда — на поверхности электрода. Таким образом, используя различные лиганды, можно определять Mo, W, Mn, Cr, Ni и Se в области нг/л-концентраций.

В отличие от модификации электродов методом *in situ* при «ручной» модификации поверхности электрода используют раствор или эмульсию реагента (соединение ртути или золота) (см. рис. 5.42). Растворитель испаряется и модификатор восстанавливается при последующем электрохимическом кондиционировании (повторяющиеся развертки потенциала между $-1,30$ и $+0,3$ В со скоростью 1 В/с). В некоторых случаях для стабилизации растворимых солей поверхность электрода покрывают пленкой нафiona.

Согласно исследованиям методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронно-лучевого микроанализа (ЭСМА), поверхность ультрамикроэлектрода имеет характерную шероховатость и частицы графита диаметром $20\text{--}50$ мкм равномерно распределены в эпоксидной смоле. Этим поверхность ТПГЭ сравнима со структурой «РАМ»-электродов (см. разд. 3.5).

ТПГЭ являются более производительными при эксплуатации по сравнению с ВРКЭ и ТПРЭ. К преимуществам этих электродов, которые объясняются характерным транспортом вещества к микроэлектроду, относятся лучшее отношение сигнал–помеха при измерениях кривых «ток–потенциал», очень малые инверсионные пики и возможность их использования для определений в потоке. Кроме того, уменьшается трудоемкость, так как определению не мешают ни растворенный кислород, ни органические загрязнители в растворе пробы. Следовательно, отпадает необходимость «продувания» раствора пробы азотом и длительной пробоподготовки, которая при работе с ВРКЭ и ТПРЭ включает окислительное разрушение органических соединений с помощью УФ-фотолиза или микроволнового облучения.

Малое мешающее влияние органических соединений при вольтамперометрическом определении на ТПГЭ связано со структурой поверхности электрода. При модификации ртутью или золотом металл на поверхности электрода выделяется в форме малых капелек или частиц разного размера (см. рис. 5.43). В вольтамперометрическом эксперименте на этих участках возникают большие плотности тока, и это приводит к тому, что на поверхности электрода в этих местах эффективные электродные потенциалы становятся существенно более отрицательными. Это изменение потенциалов более благоприятно для концентрирования определяемого вещества по сравнению с адсорбцией органических соединений, так как в этих местах электродный потенциал находится за пределами области потенциалов адсорбции (см. разд. 2.7).

ТПГЭ, которые вручную модифицированы золотом, служат для инверсионно-вольтамперометрического определения следов ртути. Пригодным реагентом, который образует устойчивые комплексы с золотом(III), является пирролидин-дитиокарбаминат [144].

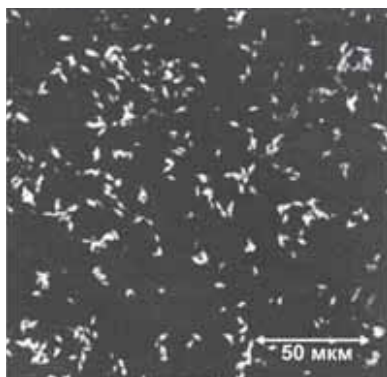


Рис. 5.43. Фотография поверхности ТПГЭ, модифицированного золотом, полученная методом растровой электронной микроскопии [143]

Для модификации электрода на его поверхность наносят 5 мкл раствора пирролидиндителиокарбамина (ПДТК) (0,1 г/л) и 5 мкл раствора золота(III) (0,05 г/л). Высушивают поверхность электрода при комнатной температуре (20 °С) и электрод кондиционируют в кислом растворе электрохимически (50 циклов между $-1,30$ и $+0,30$ В со скоростью 10 В/с). Концентрирование ртути на модифицированном электроде проводят при $-1,0$ В. Вольт-амперограммы регистрируют от $+0,3$ до $+0,7$ В. Потенциал пика составляет приблизительно $+0,50$ В (отн. х. с. э., 3 М КСl).

Концентрацию определяют методом стандартных добавок по анодным инверсионным вольт-амперограммам (рис. 5.44).

Линейная область для определения Hg(II) при времени концентрирования 60 с находится в интервале 0–10 мкг/л, а при 120 с — между 0 и 1000 нг/л. Предел обнаружения составляет 5 нг/л ртути(II) (3σ) при времени концентрирования 300 с.

Органические вещества мешают определению только в том случае, когда их доля по сравнению с определяемым веществом очень велика, например при более чем 1000-кратном избытке Тритона X 100 или гуминовых кислот. В то же время на сигнал ртути влияют различные даже незначительные избытки Cu(II), Se(IV) и Ag(I). Методика применяется для определения следов ртути в поверхностных водах и позволяет определить ртуть(II) в присутствии элементной ртути [145].

При использовании электродов, которые модифицированы труднорастворимыми органическими соединениями ртути — Hg-диэтилдителиокарбаминатом или с Hg-пирролидиндителиокарбаминатом, пределы обнаружения для кадмия и свинца составляют около мкг/л [140]. Медь нельзя определить на этих электродах, так как анодное растворение ее концентрата затруднено вследствие образования устойчивых комплексов меди с этими органическими соединениями. Напротив, определение олова и свинца при совместном присутствии или индивидуально является успешным [146].

На электродах, модифицированных вручную пирролидиндителиокарбаминатом и Hg₂Cl₂, Sn(IV) и Pb(II) концентрируются в виде металлов при $-1,2$ В (отн. х. с. э., 3 М КСl). Например, при определении методом анодной инверсионной вольтамперометрии в фоновом

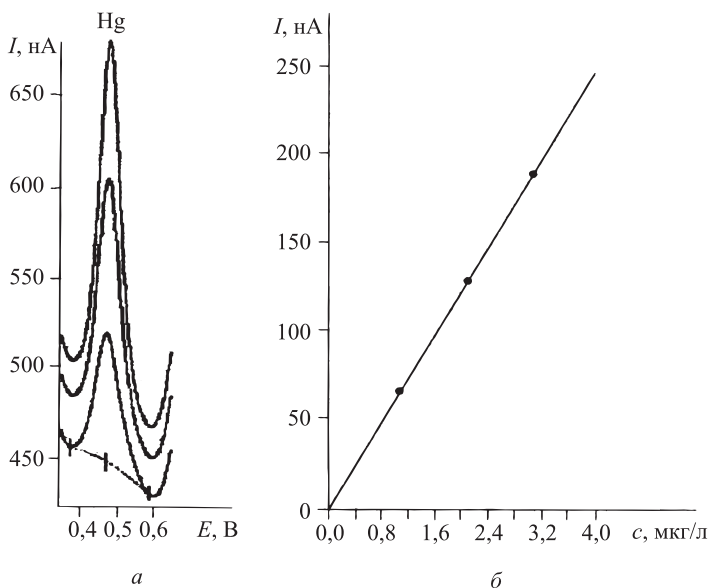


Рис. 5.44. Дифференциально-импульсные вольт-амперограммы ртути(II) с использованием ТПГЭ, модифицированного Au-ПДТК. Растворы пробы: 0,1 М H_2SO_4 + 0,004 М HCl + x мкг/л Hg(II) ($x = 1, 2, 3$); $E_3 = -1,0$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl), $t_3 = 120$ с

электролите состава 4,6 г/л NH_4Cl + 9,6 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 9,4 г/л ($\rho = 0.3$) HCl + 10 мг/л метиленового голубого получают хорошо выраженные сигналы токов Sn и Pb (см. рис. 5.45).

При определении олова(IV) область линейности после 120 с концентрирования при $-1,1$ В находится между 1 и 100 мкг/л. Предел обнаружения составляет около 0,9 мкг/л.

Поверхностно-активные вещества мало влияют на результаты измерений, поэтому методика используется для прямого определения Sn(IV) в фруктовых соках, расфасованных в металлических (луженых) банках. Определение проводят после разведения пробы разбавленной HCl , при этом мешают только Cu(II) и Ti(I) [146].

При определении следов элементов методом инверсионной вольтамперометрии обычно используемые ртутно-капельные и ртутно-пленочные электроды можно заменить на модифицированные толстопленочные графитовые электроды. В полевых условиях эти электроды имеют то преимущество, что при анализе водных объектов окружающей среды определению не мешают ни ПАВ, ни растворенный кислород. Продолжительность эксплуатации модифицированных ТПГЭ различна и зависит от способа изготовления. Особенно устойчивы электроды, модифицированные вручную пирролидиндитиокарбаминатом и Hg(II) или Au(III) и хорошо функционирующие после одного года эксплуатации. Кроме того, такие электроды можно использовать многократно, каждый раз электрохимически регенерируя. В настоящее время изготовление и модификация электродов вручную нерентабельны, несмотря на то что по воспроизводимости измерений они отвечают общепринятым требованиям. Совершенствование способов изготовления электродов повлечет за собой расширение их применения в практической аналитике.

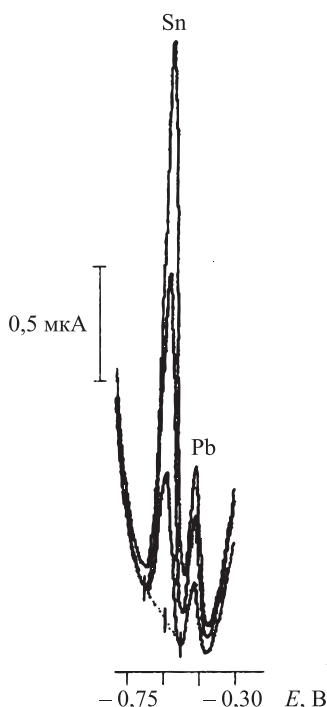


Рис. 5.45. Дифференциально-импульсные инверсионные вольт-амперограммы Sn и Pb, полученные с использованием электрода, модифицированного Hg-ПДТК. Фоновый электролит: 4,6 г/л NH_4Cl + 9,6 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 9,4 г/л HCl + 10 мг/л метиленового голубого + x мкг/л Sn(IV) + y мкг/л Pb(II) ($x = 10, 20, 30$; $y = 2, 4, 6$). $E_3 = -1,2$ В (отн. х. с. э., 3 М KCl), $t_3 = 60$ с

Литература

1. Neeb R (1969) *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim
2. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. — М.: Химия, 1972. 192 с.
3. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. — М.: Химия, 1982. 264 с.
4. Wang J (1985) *Stripping Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim
5. Smyth MR, Vos JG (1992) *Analytical Voltammetry*, Elsevier, Amsterdam
6. Haase H-J (1996) *Elektrochemische Stripping-Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim
7. Buchberger W (1998) *Elektrochemische Analyseverfahren*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
8. Hickling A, Maxwell J, Shennan JV (1956) *Anal Chim Acta* 14: 287
9. Zbinden C (1931) *Bull soc chim biol* 13: 35
10. Marple TL, Rogers LB (1954) *Anal Chim Acta* 11: 574
11. Barker GC (1957) *AERE Report C/R 1563*
12. Kemula W, Kublik K (1958) *Anal Chim Acta* 18:104
13. Monien, H, Specker H, Zinke K (1967) *Fresenius J Anal Chem* 225: 342
14. Florence TM (1970) *J Electroanal Chem* 27: 273
15. Wahdat F, Neeb R (1977) *Fresenius J Anal Chem* 288: 32
16. Copeland TR, Osteryoung RA, Skogerboe RK (1974) *Anal Chem* 46: 2093
17. Wang J, Farias PA, Den-Bai Luo M (1984) *Anal Chem* 56: 2379

18. Kolb M, Rach P, Schäfer J, Wild A (1992) *Fresenius J Anal Chem* 342: 341
19. Nürnberg HW (1983) Investigations on Heavy Metal Speciation in Natural Waters by Voltammetric Procedures, *Fresenius J Anal Chem* 316: 557
20. Florence TM (1980) Electrochemical approaches to trace element speciation in waters, *Analyst* 1986, 111: 489, und Chemical speciation in natural waters, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 9: 219
21. Henze G (1990) Application of Polarographie and Voltammetric Techniques in Environmental Analysis, in *Metal Speciation in the Environment*, Nato ASI Series, Vol. G 23 (Hrsg. Broekaert JAC, Gücer S, Adams F) Springer-Verlag, Berlin
22. Metrohm Application Bulletin Nr. 231/1 d
23. Tschöpel P, Tölg G (1978) *Vom Wasser* 50: 89
24. Meyer A, de la Chevallier-Haaf U, Henze G (1987) *Fresenius J Anal Chem* 328: 565
25. Metrohm Application Bulletin Nr. 241/Id
26. Nirmaier H-P, Lauer M, Henze G (1998) *Electroanalysis* 10: 326
27. Henze J (1993) *Angew Chem* 105: 1327
28. Daniele S, Mazzocchin GA (1993) *Anal Chim Acta* 273: 3
29. Schiewe J, Bond AM, Henze G (1999) Voltammetrische Spurenanalyse mit Mikroelektroden, in *Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen*, Henze G, Köhler M, Lay JP (Hrsg), Wiley-VCH, Weinheim
30. Bard AJ, Faulkner LR (1980) *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York
31. Metrohm Applikation Bulletin Nr. 74/2 d
32. Metrohm Application Bulletin No. 96/4 d
33. Kolb M, Rach P, Schäfer J Wild A (1992) *Fresenius J Anal Chem* 344: 283
34. Metrohm: VA Application Note Nr. V-36
35. Metrohm: VA Application Note Nr. V-42
36. Geyer R, Henze G, Henze J (1966) *Wiss Z TH Merseburg* 8: 98
37. Metrohm Applikation Bulletin Nr. 192/1 d
38. Stará V, Kopanica M (1984) *Anal Chim Acta* 159: 105
39. Henze G (1981) *Mikrochimica Acta [Wien]* II: 343
40. Henze G, Joshi AP, Neeb R (1980) *Fresenius J Anal Chem* 300: 267
41. Metrohm Application Bulletin Nr. 226/1 d
42. Greulach U, Henze G (1995) *Analytica Chimica Acta* 306: 317
43. Henze G, Wagner W, Sander S (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 714
44. Henze G, Monks P, Tölg G, Umland F, Weßling E (1979) *Fresenius J Anal Chem* 295: 1
45. Metrohm Application Bulletin Nr. 117/2d
46. Kalvoda R (1982) Adsorptive Accumulation in Stripping Voltammetry, *Anal Chim Acta* 138:11
47. Kalvoda R, Kopanica M (1989) Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl Chem* 61: 97
48. Kalvoda R (1994) Review of adsorptive stripping voltammetry assessment and prospects, *Fresenius J Anal Chem* 349: 565
49. Fogg AG (1994) *Anal Proc* 31: 313
50. van den Berg CMG (1991) Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters, *Anal Chim Acta* 250: 265
51. Abu Zuhri AZ, Voelter W (1998) Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis metals, pharmaceuticals and biomolecules, *Fresenius J Anal Chem* 360: 1
52. Paneli MG Voulgaropoulos A (1993) *Electroanalysis* 5: 355
53. Bersier PM (1998) Voltammetrische, polarographische und tensammetrische Analytik organischer und metallorganischer Verbindungen, *Analytiker Taschenbuch*, Bd 17, Springer-Verlag, Berlin
54. Henze G (1994) Analytical Voltammetry and Polarography in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol B5, Verlag Chemie, Weinheim

55. Miranda Ordieres AJ, Garcia Gutierrez MJ, Costa Garcia A, Tunon Blanco P, Smyth WF (1987) *Analyst* 112: 243
56. van den Berg CMG (1989) Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Sea Water, *Analyst* 114: 1527
57. van den Berg CMG, Jacinto GS (1988) *Anal Chim Acta* 211: 129
58. Lam NK, Kalvoda R, Kopanica M (1983) *Anal Chim Acta* 154: 79
59. van den Berg CMG, Huang ZQ (1984) *Anal Chim Acta* 164: 209
60. van den Berg CMG, Mimmo M (1987) *Anal Chem* 59: 924
61. Sander S, Henze G (1994) *Fresenius J Anal Chem* 349: 654
62. Yokoi K, van den Berg CMG (1991) *Anal Chim Acta* 245: 167
63. van den Berg CMG, Khan SH, Riley JP (1989) *Anal Chim Acta* 222: 43
64. Heppler F, Sander S, Henze G (1996) *Anal Chim Acta* 319: 19
65. van den Berg CMG, Murphy K, Riley JP (1986) *Anal Chim Acta* 188: 177
66. Karakaplan M, Gücer S, Henze G (1992) *Fresenius J Anal Chem* 342: 186
67. Wang J, Zadeii JM (1986) *Anal Chim Acta* 185: 229
68. Wang J, Zadeii JM (1986) *Anal Chim Acta* 188: 187
69. van den Berg CMG, Huang ZQ (1984) *Anal Chem* 56: 2383
70. Wagner W, Sander S, Henze G (1996) *Fresenius J Anal Chem* 354: 11
71. Pihlar B, Valenta P, Nürnberg HW (1981) *Fresenius J Anal Chem* 307: 337
72. Meyer A, Neeb R (1983) *Fresenius J Anal Chem* 315: 118
73. Zhang H, Vire J-C, Patriarche GJ, Wollast R (1988) *Anal Lett* 21: 1409
74. van den Berg CMG (1984) *Talanta* 31: 1069
75. van den Berg CMG, Huang ZQ (1984) *J Electroanal Chem* 177: 269
76. Metrohm Application Bulletin Nr. 123/2 d
77. Metrohm Applikation Bulletin Nr. 220/2 d
78. Sander S, Wagner W, Henze G (1995) *Anal Chim Acta* 305: 154
79. Sander S (1995) Dissertation, Universität Kaiserslautern
80. Sander S, Henze G (1996) *GIT Lab Fachz* 40: 1232
81. Sander S, Henze G (1996) *Fresenius J Anal Chem* 356: 259
82. Sander S, Wagner W, Henze G (1997) *Anal Chim Acta* 349: 93
83. Wagner W, Henze G (1997) *GIT Lab Fachz* 41: 287
84. Golimowski J, Valenta P, Nürnberg HW (1985) *Fresenius J Anal Chem* 322: 315
85. Boussemart M, van den Berg CMG, Ghaddaf M (1992) *Anal Chim Acta* 262: 103
86. Metrohm Applikation Bulletin Nr. 116/2 d
87. Malakhova NA, Chernysheva AV, Brainina Kh Z (1991) *Electroanalysis* 3: 803
88. Metrohm Application Bulletin Nr. 243/ld
89. Schwarz J, Henze G, Thomas FG (1995) *Fresenius J Anal Chem* 352: 474 und 479
90. Metrohm Application Bulletin Nr. 186/1 d
91. Zhang Z, Chen S, Lin H, Zhang H (1993) *Anal Chim Acta* 272: 227
92. Colombo C, van den Berg CMG (1997) *Anal Chim Acta* 337: 29
93. Kalvoda R (1984) *Anal Chim Acta* 162: 197
94. Barek J, Fogg AG, Moreira JC, Zandoni MVB, Zima J (1996) *Anal Chim Acta* 320: 31
95. Hernandez L, Zapardiel A, Lopez JAP, Bermejo E (1987) *Analyst* 112: 1149
96. Hernandez L, Zapardiel A, Lopez JAP, Bermejo E (1988) *Talanta* 35: 287
97. Wang J, Peng T, Lin MS (1986) *Bioelectrochem Bioenerg* 15: 147
98. Zoulis NE, Nicolelis DP, Efsthathiou CE (1990) *Analyst* 115: 291
99. Meyer A, Henze G (1995) *GIT Lab Fachz* 39: 1051
100. Myer A, Henze G (1994) *Fresenius J Anal Chem* 350: 150
101. Bersier PM (1991) Polarographische voltammetrische und tensammetrische Analyse, in Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis
101. Economou A, Fielden PR (1995) *Electroanalysis* 7: 447
102. Захаров М. С., Пнёв В. В., Баканова В. И. (1970) Заводск. лаборатория, **36**, 643
103. Neeb R (1962) *Fresenius J Anal Chem* 190: 98

104. Henze G (1983) *Fresenius J Anal Chem* 315: 438
105. Bruckenstein S, Nagai T (1961) *Anal Chem* 33: 1201
106. Christensen JK, Kryger L, Mortensen J, Rasmussen J (1980) *Anal Chim Acta* 121: 71
107. Jagner D, Graneli A (1976) *Anal Chim Acta* 83: 19
108. Jagner D (1978) *Anal Chem* 50: 1924
109. Garai T, Mészáros L, Bartalits L, Locatelli C, Fagioli F (1991) *Electroanalysis* 3: 955
110. Garai T, Nagy Z, Meszaros L, Bartalits L, Locatelli C, Fagioli F (1992) *Electroanalysis* 4: 899
111. Graneli A, Jagner D, Josefson M (1980) *Anal Chem* 52: 2220
112. Jagner D, Josefson M, Westerlund S (1981) *Anal Chim Acta* 129: 153
113. Jagner D, Josefson M, Westerlund S (1981) *Anal Chim Acta* 128: 155
114. Scollary GR, Cardwell TJ, Cattrall WR, Chen GN, Vicente-Beckett VA, Hamilton IC, Roden S (1993) *Electroanalysis* 5: 685
115. Danielsson LG, Jagner D, Josefson M, Westerlund S (1981) *Anal Chim Acta* 127: 147
116. Rozali bin Othman M, Hill JO, Magee RJ (1987) *Fresenius J Anal Chem* 326: 350
117. Jagner D, Renman L, Wang Y (1994) *Electroanalysis* 6: 285
118. Almestrand L, Jagner D, Renman L (1986) *Talanta* 33: 991
119. Li Y, Wahdat F, Neeb R (1995) *Fresenius J Anal Chem* 351: 678
120. Jagner D, Westerlund S (1980) *Anal Chim Acta* 117: 159
121. Marin C, Ostapczuk P (1992) *Fresenius J Anal Chem* 343: 881
122. Jagner D, Renman L, Wang Y (1993) *Electroanalysis* 5: 283
123. Chen GN, Scollary GR, Vincente-Beckett VA (1994) *Am J Enol Vitic* 45: 305
124. Green AM, Clark AC, Scollary GR (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 711
125. Metrohm Application Bulletin No. 4-079-1094
126. Eskilsson H, Jagner D (1982) *Anal Chim Acta* 138: 27
127. Švancara I, Ostapczuk P, Arunachalam J, Emons H, Vytras K (1997) *Electroanalysis* 9: 26
128. Adeloju SB, Young TM (1995) *Anal Chim Acta* 302: 225
129. Mannino S (1983) *Analyst* 108: 1257
130. Dexiong F, Peihui Y, Zhaoliang Y (1991) *Talanta* 38: 1493
131. Scollary GR, Chen GN, Cardwell TJ, Vincente-Beckett VA (1995) *Electroanalysis* 7: 386
132. Hua C, Jagner D, Renman L (1987) *Anal Chim Acta* 197: 257
133. Adeloju SB, Jagner D, Renman L (1997) *Anal Chim Acta* 338: 199
134. Wang J, Rivas G, Cai X, Chicharro M, Farias PAM, Palecek E (1996) *Electroanalysis* 8: 902
135. Kalcher K (1990) *Electroanalysis* 2: 419
136. Kalcher K, Kauffmann J-M, Wang J, Švancara, I, Vytrās K, Neuhold C, Yang Z (1995) *Electroanalysis* 7: 5
137. Gorton L (1995) *Electroanalysis* 7: 23
138. Wang J, Baomin T, Setiadji R (1994) *Electroanalysis* 6: 317
139. Brainina Kh Z, Malakhova NA, Ivanova AV (1998) *Solid Carbon Containing Stripping Voltammetry Sensors in Biosensors for Direct Monitoring of Environmental Pollutants in Field*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
140. Brainina Kh Z, Henze G, Stojko N, Malakhova NA, Faller C (1999) *Thick-film graphite electrodes in stripping voltammetry*, *Fresenius J Anal Chem* 364: 285
141. Brainina Kh Z, Stojko N, Faller C, Henze G (1999) *Stripping Voltammetry mit modifizierten «Thickfilm»-Graphitelektroden*, in Henze G, Kábler M, Lay JP (Hrsg) *Umwelt-diagnostik mit Mikrosystemen*, Wiley-VCH, Weinheim
142. Brainina Kh Z, Schäfer H, Ivanova, AV, Khanina R (1996) *Anal Chim Acta* 330: 175
143. Köhler M Institut für physikalische Hochtechnologie, Jena (personliche Mitteilung)
144. Stojko NY, Brainina Kh Z, Faller C, Henze G (1998) *Anal Chim Acta* 371: 145
145. Faller C, Stojko NY, Henze G, Brainina Kh Z (1999) *Anal Chim Acta* 396: 195
146. Faller C, Henze G, Stojko NY, Saraeva S, Brainina Kh Z (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 670

Глава 6

Исследования в потоке

Анализ растворов в потоке позволяет автоматизировать процесс, а в сочетании с методами разделения и концентрирования — улучшить чувствительность и селективность вольтамперометрических определений. Вольтамперометрическое и амперометрическое детектирование в потоке используют в методах высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), высокоэффективном капиллярном электрофорезе (ВЭКЭ), ионной хроматографии (ИХ), вольтамперометрическом проточно-инжекционном анализе (ПИА, *англ.* Flow Injection Analysis — FIA) и инверсионной вольтамперометрии в потоке (*англ.* Electrochemical Flow Through Analysis — EFTA).

Во всех случаях раствор пробы попадает в поток солевого раствора электролита-носителя (подвижная фаза), движущийся с постоянной скоростью через проточный канал, который может служить проточной ячейкой, если она оснащена рабочим электродом и электродом сравнения. При использовании трехэлектродной системы в ячейке также должен находиться вспомогательный электрод. Ячейки должны быть сконструированы таким образом, чтобы даже при малых концентрациях определяемого вещества основная его часть попадала на рабочий электрод и принимала участие в электродной реакции. Предпосылкой для этого служит преимущественно ламинарное распределение потоков, с тем чтобы анализируемый раствор, который попадает в поток электролита-носителя, транспортировался через ячейку при незначительном перемешивании как индивидуальный сегмент раствора. Непрерывный поток электролита-носителя, постоянно протекающий через ячейку, очищает ее перед следующим измерением.

На рис. 6.1 схематично показано распределение потоков в проточной ячейке.

Транспорт вещества происходит путем конвекции и диффузии, причем, как показано на рис. 6.1, в проточном канале условия в основном благоприятны для конвекции, а вблизи электрода (в неподвижном диффузионном слое) — для диффузии. Толщина диффузионного слоя δ зависит от поперечного сечения канала ячейки и от скорости потока раствора электролита. Чем выше скорость потока, тем меньше δ , а поскольку $I \sim 1/\delta$, то и больше сила тока. Это соотношение можно не учитывать при очень высоких скоростях потока, когда скорость

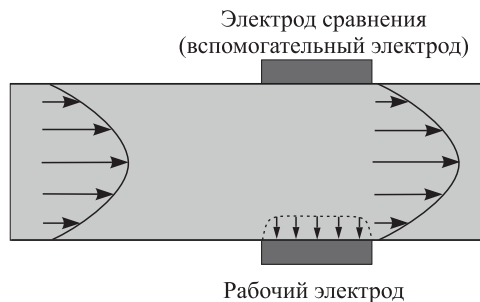


Рис. 6.1. Транспорт вещества в проточной ячейке [8]

движения определяемого вещества в ячейке превышает скорость диффузии в неподвижном слое.

Среди разных конструкций проточных ячеек наиболее часто используют ячейки типа «отражающей стенки» (англ. Wall-Jett), тонкослойные и трубчатые ячейки, схематически представленные на рис. 6.2.

В тонкослойной ячейке определяемое вещество движется в потоке вдоль поверхности плоских электродов, тогда как в ячейке типа отражающей стенки раствор подается в ячейку перпендикулярно к плоской поверхности электрода, а вытекает радиально. В трубчатой ячейке раствор движется по цилиндрическому каналу, в котором установлен электрод трубчатой формы.

В качестве электродных материалов используют различные виды углерода (графит, стеклоуглерод, графитовая паста и т. д.), а также благородные металлы и ртуть. Проточные ячейки с рабочими электродами из углеродных материалов используют в основном для анодного детектирования органических соединений после их разделения методами жидкостной хроматографии или капиллярного электрофореза, а проточные ячейки с ртутными электродами служат скорее для определения следов элементов методом проточной инверсионной вольтамперометрии.

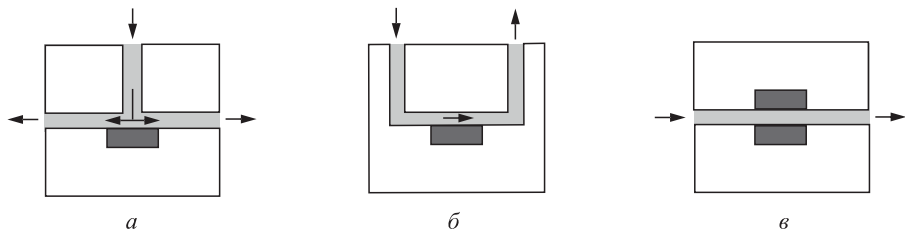


Рис. 6.2. Вольтамперометрические проточные ячейки. а — типа отражающей стенки ($I = 0,898 n F c D^{2/3} v^{-5/12} a^{-1/2} A^{3/8} w^{3/4}$); б — тонкослойная ($I = 1,47 n F c (DA/b)^{2/3} w^{1/3}$); в — трубчатая ($I = 1,61 n F c (DA/r)^{2/3} w^{1/3}$), где I — ток сигнала; v — кинематическая вязкость; F — постоянная Фарадея; D — коэффициент диффузии; r — внутренний радиус канала; b — ширина или толщина прямоугольного канала; A — площадь поверхности электрода; a — диаметр сопла, через которое поступает поток; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; c — концентрация определяемого вещества в потоке пробы; w — средняя скорость потока) [7]

6.1. Амперометрическое и вольтамперометрическое детектирование в потоке [1–10]

Проточные ячейки для вольтамперометрического и амперометрического измерений служат в качестве детекторов в жидкостной хроматографии или капиллярном электрофорезе. Довольно часто их называют «электрохимические детекторы», не учитывая, что это общее название целой группы детекторов. К ним могут относиться также проточные ячейки, в основу работы которых положены принципы измерений диэлектриметрии (DK-Metrie), потенциометрии, кондуктометрии или кулонометрии. Из вышеуказанных вариантов наиболее частое применение находит амперометрическое детектирование.

Амперометрические детекторы представляют собой трехэлектродные системы (см. разд. 3.4). Измеряемым сигналом является ток, протекающий при постоянном напряжении между рабочим и вспомогательным электродами. Потенциал рабочего электрода измеряют относительно электрода сравнения, а перепады напряжения между рабочим и вспомогательным электродами компенсируют с помощью потенциостата. Получаемый сигнал тока, величина которого находится в диапазоне пА–мкА, усиливается и регистрируется в виде зависимости от времени протекания подвижной фазы. Эта зависимость тока от времени регистрируется как хроматограмма, и она отражает изменение (профиль) концентрации определяемого вещества в элюате. На рис. 6.3 в упрощенном виде изображен принцип работы амперометрического детектора.

Для исследований методом ВЭЖХ используются тонкослойные ячейки и ячейки типа отражающей стенки с рабочими электродами из стеклоуглерода или угольной пасты; на поверхности таких электродов преимущественно протекают наиболее часто используемые реакции окисления. Объем ячейки должен быть меньше чем 5 мкл; в противном случае может происходить снижение чувствительности измерений и уширение пиков, причиной которых являются так называемые «мертвые» объемы ячейки. Развитые в настоящее время микротехнологии позволяют конструировать детекторы, объемы ячеек которых находятся в области нанолитров. Следствием этого стало развитие метода микро-ВЭЖХ для анализа проб очень малого объема.

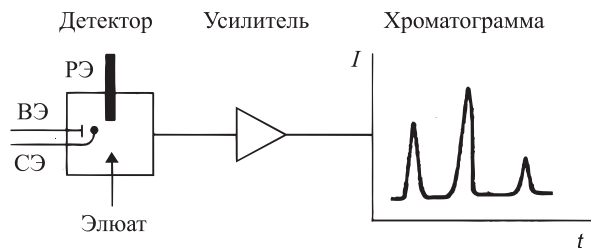


Рис. 6.3. Принцип амперометрического детектирования. Обозначения: РЭ — рабочий электрод, ВЭ — вспомогательный электрод, СЭ — электрод сравнения

Историческая справка

Первая тонкослойная ячейка была предложена Кисинджером в 1973 г. [11]. Принцип ячейки типа отражающей стенки известен с 1967 г., и впервые такой детектор был апробирован в ВЭЖХ [12]. Развитие амперометрических ячеек связано с работами Кемули, который применил в качестве детектирующих устройств в колоночной хроматографии ртутные электроды.

Кемюля, который впервые использовал сочетание колоночной хроматографии и полярографии, названное им хроматополярографией [13], проводил непрерывное определение вытекающих из хроматографической колонки элюатов. Для этого он использовал измерительное устройство, общий вид которого представлен на рис. 6.4. Хроматополярограмма регистрируется при постоянном напряжении и отражает зависимость тока, протекающего на ртутном капающем электроде (РКЭ), от времени. В качестве примера на рис. 6.4 приведена хроматополярограмма определения органического нитропроизводного.

Дальнейшие разработки привели к созданию различных типов РКЭ и уменьшению размеров ячеек, которые наиболее интересны для использования в вольтамперометрическом проточно-инжекционном анализе и в проточной вольтамперометрии в сочетании с методом хроматографического разделения [14]. В ВЭЖХ и ВЭКЭ используется принцип измерений Кемули с электродами из угольной пасты и стеклогуглерода, названный электрохимическим детектированием (более точно, амперометрическое или вольтамперометрическое детектирование) [11].

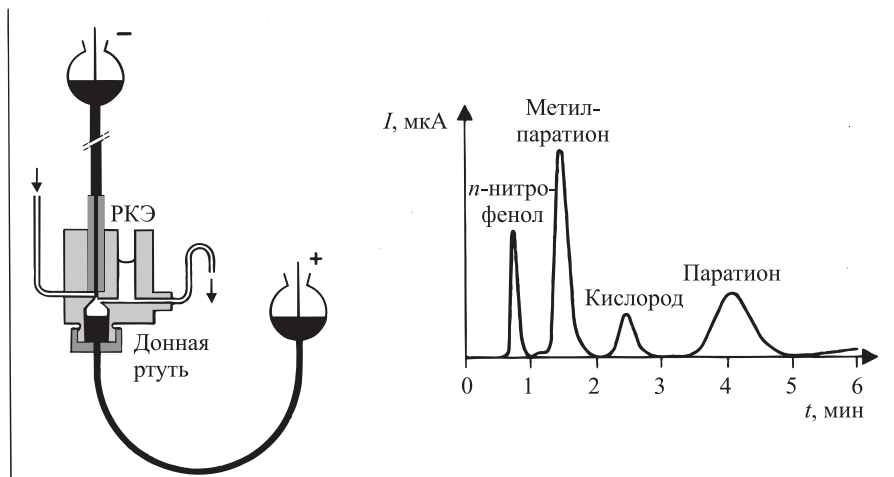


Рис. 6.4. Хроматополярограмма (по Кемюле). Измерительное устройство и определение органического нитросоединения на примере инсектицидов. Напряжение при детектировании $-1,1$ В (отн. донной ртути), предел обнаружения примерно 10^{-8} моль/л

Основными преимуществами амперометрических детекторов по сравнению с другими являются хорошие гидродинамические характеристики, быстрый отклик и относительно высокая чувствительность измеряемых сигналов.

При восстановлении или окислении протекающий ток, согласно закону Фарадея, пропорционален концентрации определяемого вещества в элюате. Конечно, может оказаться, что только часть определяемого вещества, которая достигает поверхности рабочего электрода путем диффузии, реагирует там, что зависит от гидродинамических условий в потоке элюата. Поэтому увеличение поверхности электрода обеспечивает повышение чувствительности. Разумеется, этот способ повышения чувствительности имеет ограничение, так как с ростом поверхности рабочего электрода повышается уровень шумов и, кроме того, соотношение *сигнал–шум* зависит от материала электрода и структуры его поверхности.

В случае амперометрической проточной ячейки определяемое вещество переносится вместе с потоком элюата (конвективно) и путем диффузии подходит к поверхности рабочего электрода. При этом миграцией можно пренебречь, так как подвижная фаза содержит фоновый электролит. Как указано выше, величина тока зависит от толщины диффузионного слоя δ . Профиль диффузионного слоя в случае использования ячейки типа отражающей стенки представлен на рис. 6.5.

В проточной ячейке перпендикулярное направление потока к поверхности электрода принципиально более благоприятно, чем параллельное. Но при перпендикулярном направлении потока возникает опасность завихрений, которые могут привести к уширению пиков и несимметричности. В то же время тонкослойные ячейки с объемом $< 0,1$ мл имеют то преимущество по сравнению с ячейками типа отражающей стенки, что удастся избежать уширения пиков, связанного с наличием «мертвого объема». Кроме того, в случае тонкослойной ячейки возможно использование двухэлектродной схемы, когда электроды в проточном канале могут быть расположены или последовательно, или параллельно (двухэлектродное устройство, см. рис. 6.6). Если на эти электроды подавать меняющееся напряжение, то определяемое вещество может восстанавливаться (или окисляться) на одном электроде, а затем окисляться (или восстанавливаться) на другом. При равенстве напряжений на обоих электродах будет наблюдаться больший измеряемый сигнал, но увеличится и шум.

Аналогично тонкослойным ячейкам устроены кулонометрические детекторы. Они отличаются от амперометрических ячеек только намного большей поверхностью рабочего электрода, при этом должен быть 100%-ный выход по току. В трубчатой ячейке электродный материал наносится как внутренний

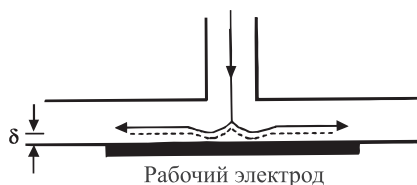


Рис. 6.5. Профиль диффузионного слоя ячейки типа отражающей стенки [9]

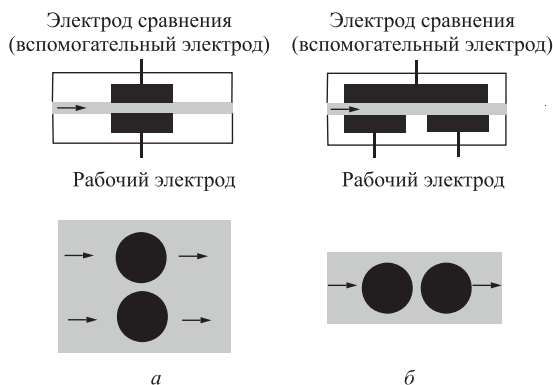


Рис. 6.6. Тонкослойная ячейка с параллельно (а) и последовательно (б) расположенными рабочими электродами

слой (*англ.* open tubular cell — открытая трубчатая ячейка) или пористого наполнителя (металла или графита) (*англ.* packed-bed-tubular cell — трубчатая ячейка с твердым наполнителем).

Уменьшение отношения сигнал–шум при увеличении поверхности электродов приводит к тому, что чувствительность измерения кулонометрическими детекторами становится соизмеримой с амперометрическим детектированием. Кроме того, регенерация пассивированных электродов (механическая или электрохимическая) в кулонометрических трубчатых ячейках затруднена по сравнению с плоскими электродами. Эти проблемы менее важны, если кулонометрическая ячейка используется не для детектирования, а как электролитический фильтр для отделения мешающих веществ или для электрохимической дериватизации плохо детектируемых веществ [8].

Особым преимуществом амперометрических и кулонометрических проточных ячеек при их применении в ВЭЖХ по сравнению с другими детекторами (спектрофотометрические и УФ-детекторы) является селективность и высокая чувствительность определения.

При симметричной форме хроматографических пиков (гауссова кривая, см. рис. 6.7) можно определить массу детектируемого вещества по закону Фарадея. Количество электричества, затраченное на электролиз, высчитывают по площади пика

$$Q = I(t) \cdot dt = k \cdot h \cdot B \quad (\text{где } k = 0,1137)$$

и находят массу вещества по формуле

$$m = 0,1137 \frac{M \cdot h \cdot B}{n \cdot F}$$

Если молярная масса определяемого вещества $M = 200$, число участвующих в электродной реакции электронов $n = 2$, высота пика $h = 100$ пА и ширина пика $B = 100$ с, то $m = 1$ пг. Теоретически при использовании кулонометрического детектора, масса определяемого вещества должна соответствовать массе вещества, поступающего в ко-

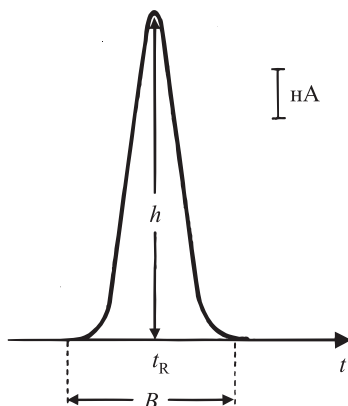


Рис. 6.7. Хроматографический пик имеет вид гауссовой кривой (t_R — время удерживания, h — высота пика, B — ширина пика)

лонку. Для амперометрических детекторов степень превращения составляет 1–5%, т. е. предел обнаружения 20–100 пг. Таким образом, для обоих детекторов пределы обнаружения находятся в пикограммовой области [9].

Важнейшие факторы, определяющие чувствительность амперометрического и кулонометрического детектирования:

- Геометрия ячейки
- Площадь поверхности и материал рабочего электрода
- Скорость потока
- Состав элюента
- Потенциал детектирования

В качестве материала рабочих электродов для амперометрического и кулонометрического детектирования предпочтителен углерод в виде стеклоуглерода, пористого графита или угольной пасты. Электрохимические свойства стеклоуглерода позволяют проводить исследования в области потенциалов порядка 2 В (примерно от –0,8 до 1,2 В); при этом возможное расширение катодной области зависит от pH элюента. Стеклоуглерод более стойкий материал, чем угольная паста (по отношению к органическим растворителям). Используются также смеси порошка графита и высших углеводов (например, вазелиновое масло). Химически устойчивы угольные пасты, в которых в качестве связующего вещества используются такие полимеры, как полиэтилен, ПВХ, хлоропреновый каучук, кель F и т. д. [7]. Угольная паста, по сравнению со стеклоуглеродом, имеет такое практическое преимущество, как малые значения остаточного тока, что повышает соотношение сигнал–помеха.

В особых случаях в детекторах используют электроды из благородных металлов (Au, Pt), для анализов, основанных на реакции восстановления, — электроды из ртути или амальгамированного золота [14–18]. Реже используют ме-

таллические электроды, например для определения соответствующих органических пероксидов и гидроксиламинов — электроды из кобальта и железа, поверхность которых модифицирована фталоцианином [19, 20].

Воспроизводимость и чувствительность измерений с использованием таких электродных материалов, как стеклоуглерод, графит и благородные металлы, зависят от предварительной обработки поверхности электродов. Электроды из стеклоуглерода полируют суспензией оксида алюминия (размер зерен <1 мкм). Проще всего осуществляется регенерация (обновление) поверхности электродов из угольной пасты, где поверхностный слой может быть удален механически. Для электрохимической очистки поверхности электродов (удаление продуктов электрохимической реакции) предлагают осуществлять многократное изменение напряжения между рабочим электродом и электродом сравнения; очистку проводят прямо в измерительной ячейке (*импульсное амперометрическое детектирование* — ИАД; *англ.* PAD), что часто улучшает воспроизводимость измерений [21, 22].

Сочетание ВЭЖХ с амперометрическим детектированием является наиболее производительным, так как рабочие условия для обоих процессов хорошо согласуются между собой. Для наполнителей колонок в «обращенно-фазовой» хроматографии требуется, чтобы они позволяли использовать водно-органический растворитель, в котором растворим фоновый электролит (буферная смесь); при этом в качестве органического компонента растворителя часто используют метанол или ацетонитрил.

Установка для ВЭЖХ с амперометрическим детектированием схематически изображена на рис. 6.8.

Удаление кислорода из раствора происходит в дегазаторе, расположенном между резервуаром для элюента и насосом. Насос создает постоянный поток элюента, на который не должны оказывать влияние ни обратное давление в колонке, ни вязкость растворителя. Чтобы уменьшить шумы базовой линии, для особо чувствительных измерений должен использоваться слабопульсирующий поток. Для этого между насосом и краном инжектора располагают глушитель пульсаций. Колонка для предварительного разделения, расположенная перед основной (разделяющей) колонкой, должна удерживать твердые частицы и другие примеси, что очень важно для продления «жизни» основной колонки; предварительная и основная колонки содержат в общем те же самые наполнители.

На рис. 6.9 приведена конструкция амперометрической ячейки, которая работает по принципу «отражающей стенки» и изготовлена из полихлортрифторэтилена. Чтобы предотвратить ошибки измерения, связанные с колебаниями температуры, ячейку можно термостатировать. В качестве материала рабочего электрода в равной мере подходят стеклоуглерод и угольная паста. Сигнал тока в трехэлектродной ячейке измеряется между рабочим и вспомогательным электродами. Задаваемое рабочее напряжение контролируется от-

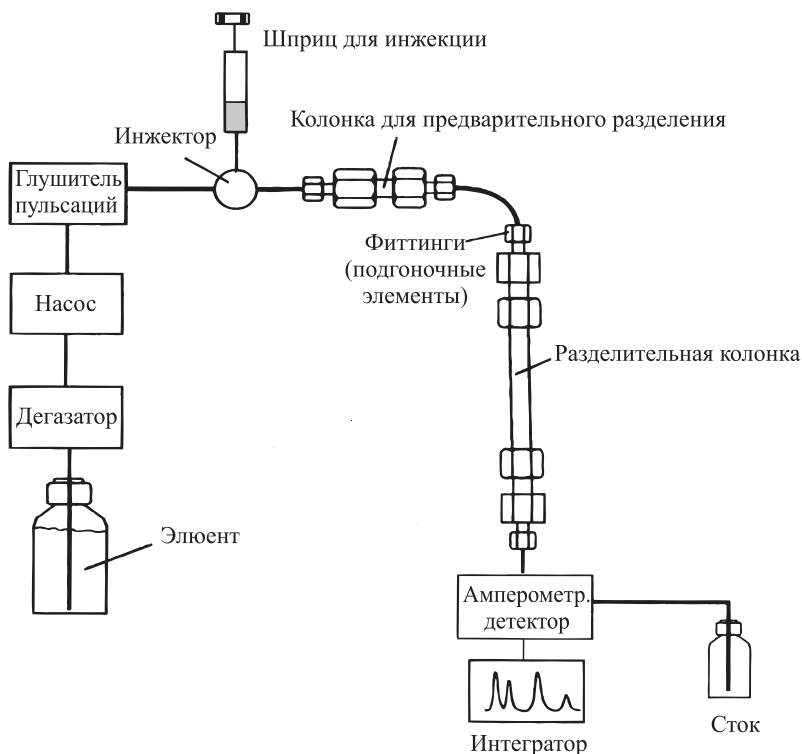


Рис. 6.8. Установка для ВЭЖХ с амперометрическим детектированием

носителем электрода сравнения и поддерживается потенциостатом. Подача и отвод элюента происходят с учетом нормированной доли выделяемого соединения, так что этот детектор может быть использован при любых анализах методом ВЭЖХ.

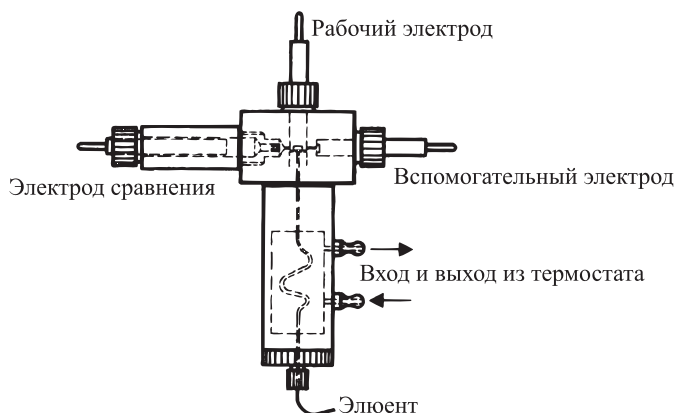


Рис. 6.9. Ячейка амперометрического анализатора фирмы Metrohm AG (объем ячейки <1 мкл)

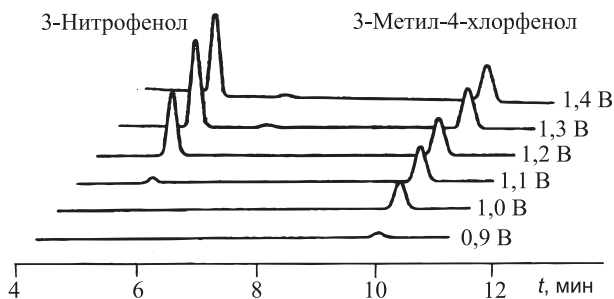


Рис. 6.10. Селективность амперометрического определения в зависимости от напряжения [23]

Селективность амперометрического детектирования основывается по существу на том, что только соединения с функциональными группами, которые при определенном потенциале способны к окислению или восстановлению, дают пригодные аналитические сигналы. Связь селективности, чувствительности и измеряемого напряжения показана на примере определения 3-нитрофенола и 3-метил-4-хлорфенола при совместном присутствии (рис. 6.10). Оба соединения определяются на аноде, поскольку содержат гидроксил. При +1,0 В регистрируется пик только 3-метил-4-хлорфенола, а при +1,2 В хорошо разрешены пики обоих веществ.

Встречается много примеров, когда определения тем более селективны и чувствительны, чем менее положительно (при анодном детектировании) или отрицательно (при катодном) приложенное напряжение. Оптимальное напряжение для детектирования следует экспериментально находить по «циклической вольт-амперограмме» или по так называемой «гидродинамической» вольт-амперограмме определяемого компонента.

Гидродинамическая вольт-амперограмма регистрируется в координатах ток–напряжение и показывает зависимость высоты хроматографических пиков от напряжения детектирования. В экспериментальной установке ее детектирование сочетается с вольтамперометрическим проточным инъекционным анализом; при этом анализируемое вещество, растворенное в элюенте, впрыскивается в хроматографическую систему между колонкой и детектором. Процесс многократно повторяется, и рабочее напряжение после каждой инъекции повышается до тех пор, пока кривая ток–напряжение не выйдет на плато (рис. 6.11, б) или измеряемая величина не достигнет максимума (рис. 6.11, а).

Для индено(1,2,3-с,д)пирена, бензо(г,х,и)перилена, бензо(к)фторантена и бензо(а)пирена максимумы сигналов детектируются уже при напряжениях в области от +1,30 до 1,35 В (рис. 6.11, а), а для аценафтилена, аценафтена, фторантена и бензо(б)фторантена сигналы не достигают максимума даже при +1,45 В (рис. 6.11, б).

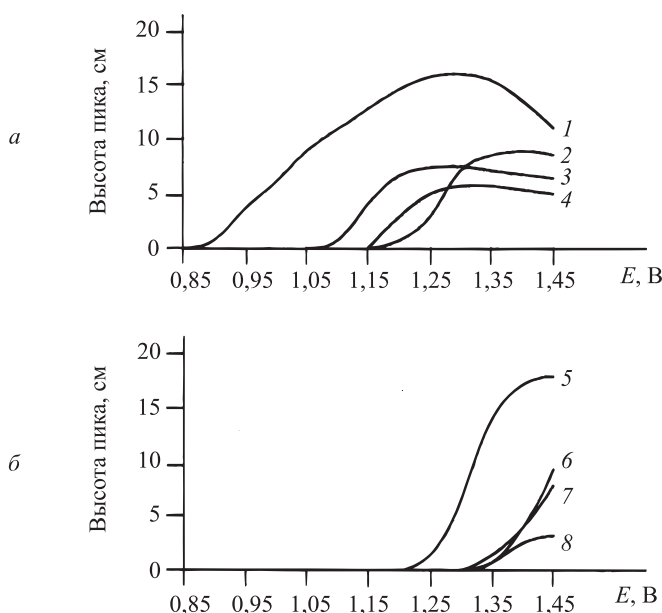


Рис. 6.11. Гидродинамические вольт-амперограммы полициклических ароматических углеводородов (элюент — метанол/вода = 85 : 15) [24, 25]: бензо(а)пирен (1), бензо(к)фторантен (2), бензо(г,х,и)перилен (3), индено(1,2,3-с,д)пирен (4), аценафтен (5), фторантен (6), аценафтилен (7), бензо(б)фторантен (8)

Для аценафтилена, бензо(б)фторантена и фторантена получают подходящие для измерения сигналы при +1,35 В, другие полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) уже при меньших положительных напряжениях окисляются. Поэтому можно селективно определить бензо(а)пирен в смеси различных ПАУ, если установить рабочее напряжение +1,0 В. При более положительных напряжениях на хроматограмме появляются новые пики, и наконец при +1,45 В могут быть зарегистрированы сигналы всех ПАУ (хроматограммы приведены на рис. 6.12).

При амперометрическом детектировании состав элюента должен по возможности не изменяться (изократическое элюирование). Применение градиентного элюирования, что способствует сокращению продолжительности анализа с рабочими электродами из стеклоуглерода, приводит к изменению положения базовой линии (к ее дрейфу) и к потере чувствительности. Причиной этого является большое время отклика, т. е. медленное установление электрохимического равновесия у электродов при изменении состава элюента. Напротив, на графитовых ультратрейс-электродах установление равновесия происходит значительно быстрее (см. разд. 3.5); условия представлены на рис. 6.13.

Быстрый отклик графитовых ультратрейс-электродов (ультрамикроэлектродов) обусловлен микроструктурой их поверхности, которая была исследована

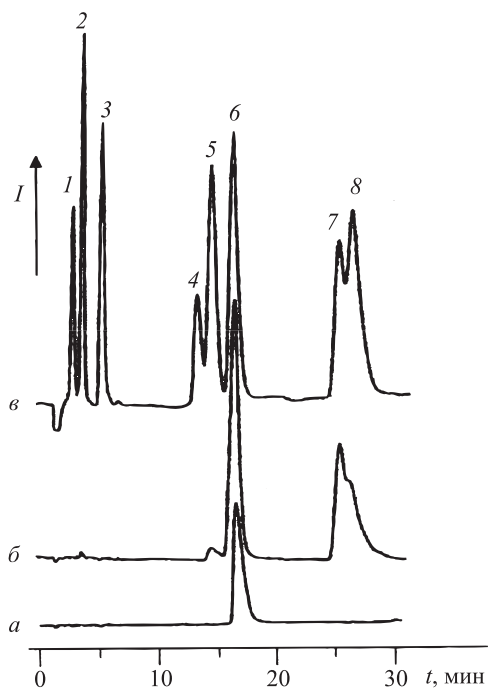


Рис. 6.12. Хроматограммы ПАУ. *а* — рабочее напряжение +1,0 В для селективного определения 10 нг бензо(а)пирена (6); *б* — рабочее напряжение +1,20 В для определения 10 нг бензо(а)пирена (6) и 10,5 нг бензо(г,х,и)перилена (7); *в* — рабочее напряжение +1,45 В для определения 8,6 нг аценафтилена (1), 11,4 нг аценафтена (2), 51,5 нг фторантена (3), 9,5 нг бензо(б)фторантена (4), 10,5 нг бензо(к)фторантена (5), 10 нг бензо(а)пирена (6), 10,5 нг бензо(г,х,и)перилена (7), 10 нг индено(1,2,3-с,д)пирена (8) (состав элюента : метанол/вода = 85 : 15 + 2 г/л трихлоруксусной кислоты в качестве фонового электролита; рабочий электрод: стеклоуглеродный; электрод сравнения: х. с. э., заполненный раствором KCl в метаноле. Пределы обнаружения и определения 100–300 пг на инъекцию) [24, 25]

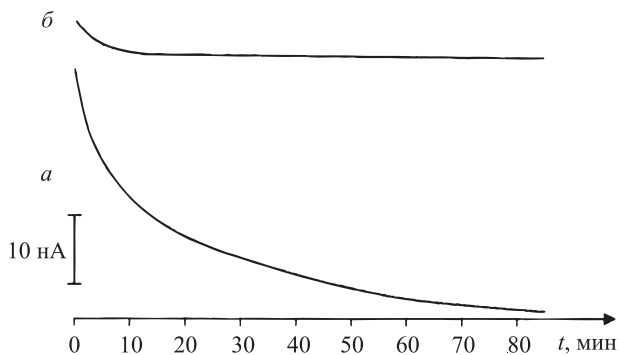


Рис. 6.13. Установление электрохимического равновесия (время протекания процесса) на электроде из стеклоуглерода (*а*) и на графитовом ультратрейс-электроде (*б*). Состав раствора: метанол : вода (70 : 30) + 1 г/л LiClO₄ и 0,5 г/л H₂SO₄; рабочее напряжение +1,35 В (отн. х. с. э., 3 М KCl) [26]

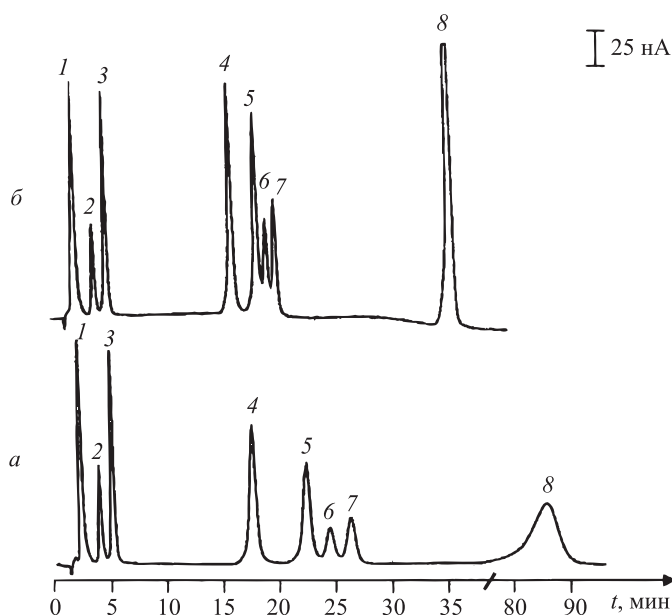


Рис. 6.14. Хроматограмма метаболитов БаП (каждого соединения по 90 нг). Амперометрическое детектирование при +1,35 В (отн. х. с. э., 3 М КСl) на ультратрейс-электроде. *а* — подвижная фаза для изократического элюирования: метанол/вода (1 г/л LiClO₄ + 0,5 г/л H₂SO₄) (70 : 30); *б* — подвижная фаза для градиентного элюирования: метанол/вода (0,5 г/л H₂SO₄) (70 : 30) и метанол/вода (0,5 г/л H₂SO₄) (90 : 10). Программа градиентного элюирования: 5 мин элюент — 100% *а*; 5 мин при линейном градиенте состава элюента до достижения 50% *а*; и 10 мин до достижения 50% *б*; 5 мин при линейном изменении до 100% *б*; 15 мин при 100% *б*. Бензо(а)пирен-транс-9,10-дигидродиол (1); бензо(а)пирен-транс-4,5-дигидродиол (2); бензо(а)пирен-транс-7,8-дигидродиол (3); 9-гидроксibenzo(а)пирен (4); 7-гидроксibenzo(а)пирен (5); 1-гидроксibenzo(а)пирен (6); 3-гидроксibenzo(а)пирен (7); бензо(а)пирен (8) [26]

методом циклической вольтамперометрии. Для амперометрического анализа с градиентным элюированием, например при определении бензо(а)пирена (БаП) и его метаболитов*, быстрое установление стационарных условий — важная предпосылка для получения хроматограмм с устойчивой базовой линией (см. рис. 6.14, *б*). Для сравнения на рис. 6.14, *а* представлена хроматограмма бензо(а)пирена, полученная в изократическом режиме при относительно большом времени удерживания.

Пределы обнаружения бензо(а)пирена и метаболитов БаП находятся в диапазоне 0,2–0,4 нг, а пределы определения составляют 0,3–0,6 нг; при использовании стеклоуглеродного и графитового ультратрейс-электрода эти характеристики близки [26].

Быстрое установление стационарного состояния на микроэлектродах при изменяющемся составе растворителей важно не только для ВЭЖХ с амперометрическим детектированием, но и для проточной вольтамперометрии [27].

* При попадании ПАУ (с пищей или при вдохе) в организм человека или животных в метаболизме этих соединений участвуют ферменты.

В отличие от амперометрического анализа при постоянном потенциале измерения на *вольтамперометрических детекторах* проводят при быстром изменении напряжения. Измерения можно проводить методом квадратно-волновой, импульсной или переменноточковой вольтамперометрии. По сравнению со стационарным режимом, измерения в нестационарных условиях с наложением импульсного напряжения разной амплитуды часто приводят к более высокой селективности и чувствительности и уменьшают адсорбцию примесей или продуктов реакции на поверхности электродов [3, 4].

Особенно интересно вольтамперометрическое детектирование веществ, которые в одинаковых или схожих условиях удерживания разделяются в хроматографической колонке. Так как соединения должны обладать различными окислительно-восстановительными свойствами, то при очень быстрой смене напряжения они по очереди могут быть обнаружены и определены на трехмерной *I-E-t*-хроматограмме. Из методов «*быстрого сканирования*» (англ. fast scan) для этого наиболее пригодна квадратно-волновая вольтамперометрия. Например, с помощью вольтамперометрического квадратно-волнового детектора с быстрой разверткой напряжения проводят измерения со скоростью развертки 0,25 В/с, амплитудой прямоугольного напряжения $\Delta E = 0,01$ В и частотами от 100 Гц [28, 29]. Вид трехмерной хроматограммы представлен на рис. 6.15.

Амперометрического и вольтамперометрического детектирование сопровождало разделение методом ВЭЖХ, например, при определении легкоокисляемых

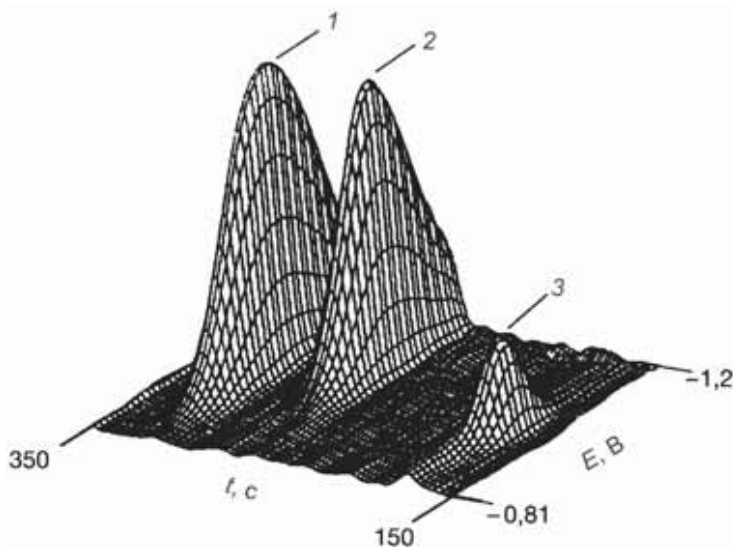


Рис. 6.15. Трехмерная хроматограмма, полученная на РКЭ, при определении $1,20 \cdot 10^{-5}$ М N-нитропролина (1) и $1,34 \cdot 10^{-4}$ М N-нитрозодиэтанолamina (2) в присутствии примесей неизвестного состава с использованием квадратно-волнового вольтамперометрического детектора с быстрой разверткой напряжения. Подвижная фаза: 1%-ный фосфатный буфер, pH 3,5; амплитуда прямоугольного напряжения $\Delta E_A = 0,025$ В; частота 100 Гц [28].

фенолов, ароматических аминов, индолов, фенотиазинов, тиолов и полициклических ароматических углеводородов (см. табл. 6.1), а также и легковосстанавливаемых органических нитросоединений, хинонов и стероидных гормонов. Эти методы имеют большое значение при контроле состояния окружающей среды, анализе фармацевтических препаратов, для биохимических анализов, анализов продуктов питания и особенно биологически активных веществ в почвах, пробах воды, растительных и животных тканях [3, 4, 30–32, 52].

Несомненно, основным объектом метода ВЭЖХ с амперометрическим детектированием является определение ароматических аминов и фенолов. Представителями этих соединений являются катехоламин и его метильные производные, которые в пикограммовых количествах могут присутствовать в биологических пробах и жидкостях организма (см. рис. 6.16) [3]. С помощью электродов, полученных методом трафаретной печати в виде ансамблей — *так называемых «вложенных»* структур (бинарные электродные системы, изготовленные методом фотолитографии), при многократном повторении процессов окисления — восстановления можно определять дигидроксифенилэтиламин (допамин) даже в области фемтограммовых количеств [35].

Определение адреналина, норадреналина и допамина используется в диагностике феохромоцитомы, гипертонии и неврологических заболеваниях (например, болезни Паркинсона). Обнаружение в моче одного из метаболитов норадреналина — метоксигидроксифенилгликоля имеет важное значение для оценки состояния депрессии.

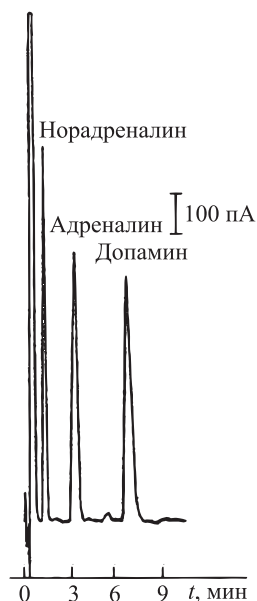


Рис. 6.16. Хроматограмма норадреналина, адреналина и допамина (по 200 пг), определяемых на угольном пастовом электроде при +0,9 В (по данным фирмы Metrohm AG)

Таблица 6.1. Примеры определения органических соединений методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием

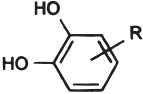
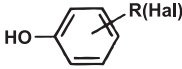
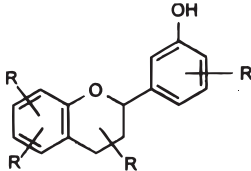
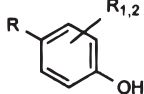
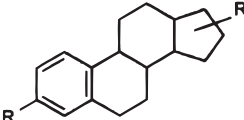
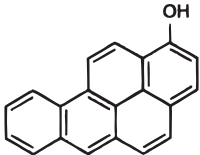
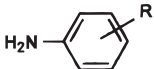
Соединения	Потенциал детектирования E , В (отн. х. с. э., 3 М KCl)	Литература
<i>Ароматические гидроксисоединения</i>		
 Катехоламин	$\sim +0,8$	[33–35]
 Фенолы (галогенпроизводные)	$+0,8 \div +1,2$	[36–39]
 Флавоны	$\sim +1,1$	[40]
 Антиоксиданты	$\sim +1,0$	[41, 42]
 Эстрогены	$\sim +1,2$	[43, 44]
 Гидроксибензо(а)пирен и другие гидропроизводные ПАУ (продукты расщепления лигнина)	$\sim +1,35$	[24–26, 81]
<i>Ароматические амины</i>		
 Анилины	$+0,8 \div +1,0$	[46, 47]

Таблица 6.1 (продолжение)

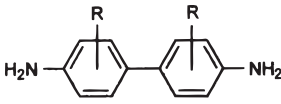
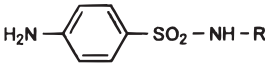
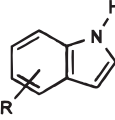
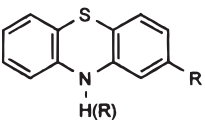
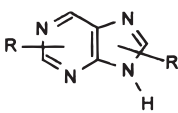
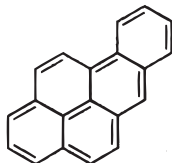
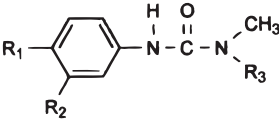
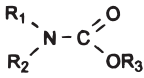
Соединения	Потенциал детектирования E , В (отн. х. с. э., 3 М KCl)	Литература
 Бензидин и другие диамины	+0,8÷+1,0	[48]
 Сульфонамиды	+1,2	[49]
<i>Индолы</i>  Индолил-3-соединения, 5-гидроксииндолы	+0,8÷+1,2	[50, 51]
<i>Фенотиазины</i>  Хлорпромазин, левомепромазин и другие фармацевтические препараты	~ +1,2	[52, 53]
<i>Тиолы</i> R-SH Цистеин, глутатион, пеницилламин	+0,6÷+0,8	[54, 55]
<i>Пурины</i> Мочевая кислота	~ +1,0	
 Аденин, кофеин, теofilлин, теобромин	+1,4	[56]
<i>Углеводороды</i>  Бензо(а)пирен и другие ПАУ	+1,45	[24, 25]

Таблица 6.1 (продолжение)

Соединения	Потенциал детектирования E , В (отн. х. с. э., 3 М КСl)	Литература
<i>Витамины</i>		
Витамины С, А и Е	+0,8÷+1,1	[57, 58]
Витамины D ₂ , D ₃	+1,3	[59]
<i>Наркотики, галлюциногены</i>		
Героин, кокаин, морфин, этилморфин, ацетилморфин, диацетилморфин, галлюциногены, антидепрессанты и т. д.	+0,7÷+1,2	[60, 61]
<i>Средства защиты растений</i>		
	+0,8÷+1,3	[62–64]
<i>Фенилмочевины</i>		
	+0,9÷+1,3	[63, 65–67]
<i>Карбаминаты</i>		
Бентазон, феноксикарбоновые кислоты	+1,25	[68]
Пентахлорфенол, бромоксинил, иоксинил (биологически активные вещества фенольного ряда)	+1,0÷+1,3	[69–72]
Метомил, метомил оксим (N-метилвый эфир карбаминовой кислоты)	+1,3	[73]
Дитианон (производные бензохинона)	–0,05	[74]

Особенно важен метод ВЭЖХ с амперометрическим детектированием при определении наркотиков — алкалоидов типа морфия. Для контроля продуктов питания разработаны методики определения антибиотиков и эстрогенов в мясе [43, 44], различных фенольных соединений, аскорбиновой кислоты и некоторых флавоноидов в напитках и пищевых продуктах, левомецетина в рыбной гастрономии [75], а также пенициллина в молоке и говядине [77].

К фенольным антиоксидантам, которые используются в качестве стабилизаторов продуктов питания, относятся *трет*-бутилгидрокситолуол, *трет*-бутилгидроксианизол, пропилгаллат и *трет*-бутилгидрохинон. Для амперометрического детектирования этих соединений после ВЭЖХ-разделения используется модифицированный никелевый электрод при +0,7 В (отн. х. с. э., 3 М КСl). Пределы определения находятся в диапазоне 0,1–0,6 мкг/мл [76]. Детектирование с использованием модифицированного фталоцианином кобальтового элект-

трода служит для определения различных гидроксиламинов после разделения методом ВЭЖХ [20].

Амперометрическое или вольтамперометрическое детектирование, особенно дополненное микроколоночной хроматографией, часто оказывается более чувствительным методом анализа, чем масс-спектрометрия; электроанализ проще в аппаратном исполнении, прежде всего, он более экономичный. При анализе объектов окружающей среды эти критерии особенно полезны, что подтверждено многочисленными работами по определению фенолов [37, 39, 78–80], средств защиты растений (см. табл. 6.1) и полициклических ароматических углеводородов [24–26, 81].

Подготовка твердой или жидкой пробы производится с помощью жидкостной или твердофазной экстракции. В большинстве случаев пестициды и метаболиты из водных растворов проб отделяются от остальных компонентов методом твердофазной экстракции полярными или неполярными веществами и одновременно концентрируются (см. разд. 3.2) [82, 83]. Даже ПАУ и метаболиты БаП перед определением выделяют с помощью твердофазной экстракции, например при анализе поверхностных вод или проб мочи; пределы определения находятся в области мкг/л; условия приведены в табл. 6.2 [81].

Таблица 6.2. Пробоподготовка методом твердофазной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов и гидроксibenzo[a]пирена

Стадии аналитической процедуры	ПАУ в пробах воды	Метаболиты БаП в пробах воды	Метаболиты БаП в пробах мочи
Пробоподготовка	75 мл пропанола-2 в 500 мл воды	15 мл пропанола-2 и 300 мкл НАс в 50 мл воды	3 мл пропанола-2, 18 мл НАс-буфера (pH 5) и 2 мл мочи; ферментативный гидролиз
Состав твердой фазы	1 г C ₁₈	1 г C ₁₈	1 г C ₁₈
Предварительное кондиционирование	5 мл метанола 5 мл дихлорметана 5 мл пропанола-2 10 мл вода/пропанол-2 (20:3)	10 мл метанола 10 мл вода/пропанол-2 (50:15)	10 мл метанола 10 мл вода/пропанол-2 (20:3)
Промывка	10 мл воды	10 мл воды	10 мл метанол/вода (10:90)
Элюирование	2 × 1 мл дихлорметана	2 × 1 мл этилацетата	2 × 1 мл ацетонитрила
Найдено	77–98%	60–88%	62–96%

В качестве примера на рис. 6.17 представлена хроматограмма определения полициклических ароматических углеводородов в поверхностных вод. Разделение проводили на колонке BAS-C₁₈ (100 × 3,2 мм, 3 мкм), элюент — смесь метанол/вода (85 : 15) + 2 г/л трихлоруксусной кислоты (фоновый электролит); электрод из стеклоуглерода [25].

Амперометрическое детектирование ПАУ в 5–10 раз более чувствительно, чем УФ-детектирование; то же самое и для анализа пестицидов [17]. В случае гидрокси-ПАУ амперометрическое детектирование оказывается уже в 25 раз более чувствительным, чем в случае обычно применяемых флуоресцентных детекторов. После твердофазной экстракции пределы определения гидроксипау находятся в диапазоне 3–8 нг/л.

При определении следовых количеств электрохимически активных органических соединений амперометрическое детектирование после разделения методом ВЭЖХ является полезным дополнением методов УФ- и флуоресцентного анализа. Электрохимически активными веществами, как уже было указано, являются ПАУ, которые окисляются на углеродных электродах до кетонных и хиноидных соединений, все фенолы и ароматические амины, а также молекулы с тио-, амидо- и метоксигруппами [84–86]. На стеклоуглеродных и графитовых электродах также могут определяться легковосстанавливаемые хиноны и соединения с нитро- и нитрозогруппами [87–89].

Электрохимически неактивные органические соединения после химической обработки могут превратиться в окисляемые (или восстанавливаемые) соединения. Таким образом число амперометрически детектируемых соединений может быть увеличено.

Химические превращения с целью перевода определяемого вещества в производное, которое можно определить электрохимически, проводят или перед введением пробы в ВЭЖХ-колонку (*англ.* pre-column, предколоночная или предварительная дериватизация) или в потоке между колонкой и детектором

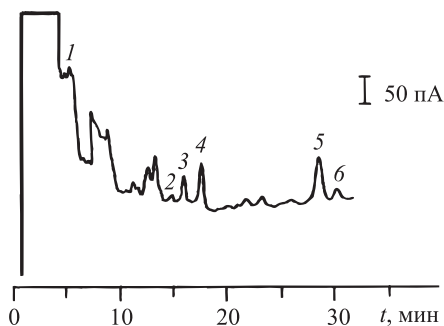


Рис. 6.17. Определение ПАУ в поверхностных водах после твердофазной экстракции методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием. Условия опытов: рабочее напряжение +1,35 В; скорость потока 0,5 мл; кран-дозатор с дозирующей петлей на 20 мкл. Найдено по градуировочной кривой: 7,8 нг/л фторантена (1); 5,4 нг/л бензо(б)фторантена (2); 1,9 нг/л бензо(к)фторантена (3); 4,4 нг/л бензо(а)пирена (4); 9,7 нг/л бензо(г,х,и)перилена (5); 2,5 нг/л индено(1,2,3-с,д)пирена (6) [25]

(англ. post-column, послеколоночная или последующая дериватизация). Так как наиболее часто используемые реагенты сами электрохимически активны (например, 2,4-динитрофенилгидразин, применяемый для дериватизации альдегидов [90, 91]), во многих случаях химическую обработку проводят перед хроматографическим разделением [30].

После вышеуказанной процедуры дериватизации также можно проводить *определение тяжелых металлов методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием*. При этом дериватизацию всегда проводят перед ВЭЖХ-разделением. Следовые количества металлов концентрируют с помощью твердофазной экстракции и затем отделяют методом *хроматографии с обращенной фазой*. Разработаны методики для анодного определения комплексов меди, никеля, кобальта, хрома(VI) и (III) с дитиокарбаминатом, а также кадмия, свинца и ртути на стеклоуглеродных электродах [92, 93]. Из других лигандов были использованы 4-(2-пиридилазо)резорцин для определения меди, кобальта, никеля и железа [94], а также N,N-диэтил-N'-4-гидроксibenзоилтиомочевина для определения палладия [95].

При быстром установлении равновесия комплексообразования дериватизация может быть проведена при *вольтамперометрическом проточно-инжекционном анализе in situ*. Для этого в поток элюента (с пробой) вводится раствор лиганда либо, что более рационально, в поток раствора лиганда вводят определенный объем раствора пробы. Затем проводят амперометрическое, вольтамперометрическое или после концентрирования на рабочем электроде комплекса определяемого вещества инверсионное вольтамперометрическое определение (см. разд. 6.2).

Первоначально амперометрическое детектирование использовалось только для ВЭЖХ, но оно также играет важную роль в ионной хроматографии и капиллярном электрофорезе.

В *ионной хроматографии (ИХ) амперометрическое детектирование* является полезным дополнением к традиционному и универсальному методу детектирования по электропроводности. Амперометрическим методом с ИХ-разделением могут определяться, например, легкоокисляемые анионы: хлорит, нитрит, тиоцианат, тиосульфат и иодид; анализ проводят на электродах из стеклоуглерода или угольной пасты приблизительно при +1,1÷+1,2 В (отн. х. с. э., 3 М KCl). Следовые количества тиосульфата, иодида, бромиды, сульфида и цианида могут быть определены при потенциалах от 0 до +0,5 В также на серебряных электродах. Пределы определения находятся, как правило, в интервале 0,5–5 мкг/л. На селективность влияют условия работы: электроды, потенциалы детектирования и pH элюента [97]. На рис. 6.18 представлены результаты определения сульфида в присутствии цианида в пробе воды [96], а также бромиды в снеге [98] и иода в сыворотке [99].

Капиллярный электрофорез с амперометрическим детектированием (очень удачное сочетание методов) был использован для разделения и определения электрохимически активных соединений; *высокоэффективный капиллярный*

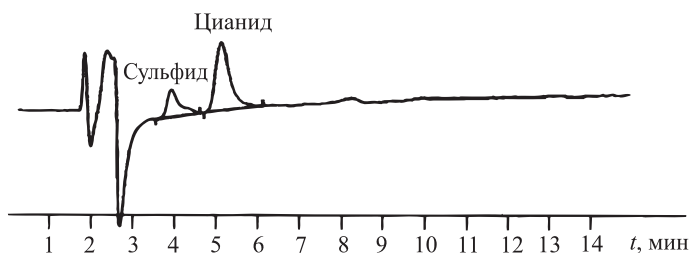


Рис. 6.18. Прямое определение сульфида и цианида в дренажных водах методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием (элюент 0,4 мМ NaOH, 2 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10% ацетона; детектирование при 0 В (отн. х. с. э., 3 М KCl) на серебряном электроде; хроматографическая колонка PRP-X100; проба разбавлена в соотношении 1 : 100, добавки по 10 мкг/л сульфида и цианида; пределы определения при использовании 100 мкл пробы для обоих ионов составляют ~3 мкг/л) [96]

электрофорез (ВЭКЭ) в сочетании с высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографией пополнил ряд комбинированных методов [100–103].

Разделение, проводимое в капиллярах из кварцевого стекла, происходит благодаря различным скоростям миграции анализируемого вещества в электрическом поле. Дополнительное действие оказывает электроосмотический поток фонового электролита, причиной образования которого служит поверхностный заряд на внутренних стенках капилляра. Капилляры с внутренним диаметром от 25 до 100 мкм и длиной примерно 50–100 см были связаны с блоком постоянного тока, который может вырабатывать до 20–30 кВ. При миниатюризации отдельных структурных элементов вводимый в капилляр объем пробы может быть не более 1–10 нл. Необходимыми условиями проведения амперометрического детектирования являются использование очень маленьких рабочих электродов, тщательная настройка их положения и учет влияния поля высокого напряжения.

Как показано на рис. 6.19, измерения проводят, как правило, в трехэлектродной ячейке; потенциал детектирования получают по результатам гидродинамической циклической вольт-амперограммы определяемого вещества.

Рабочие электроды из углеволокна или металлов (Au, Pt, Cu, Ni) размещаются в колонке или в конце колонки (*англ.* on- и end-column position), для чего используют микроманипулятор или специальный держатель (рис. 6.19). Оптимальное геометрическое расположение электродов в кварцевых капиллярах обеспечивается, если используются микроэлектроды (микроволоконные электроды), сигналы на которых, обусловленные особенностями транспорта вещества к этим электродам, почти не зависят от скорости потока; таким образом можно проводить высокочувствительные измерения.

Особая проблема амперометрического детектирования в сочетании с капиллярным электрофорезом состоит в том, что на измерения фарадеевских токов влияет поле высокого напряжения на рабочем электроде. Для изоляции электродов между детектором и колонкой устанавливают диафрагму из пористого

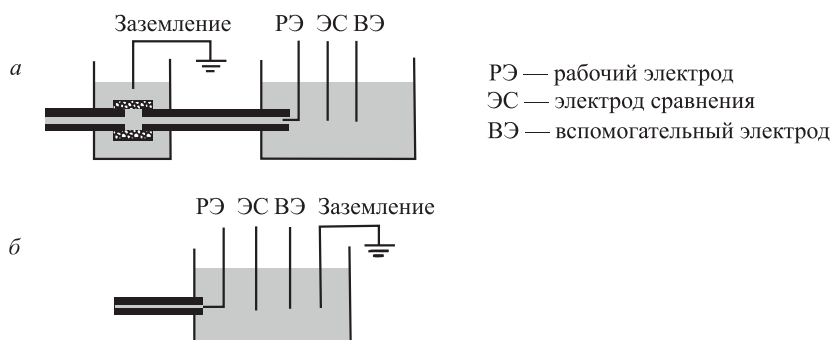


Рис. 6.19. Амперометрическое детектирование в сочетании с капиллярным электрофорезом. *а* — детектирование «on-column» (в колонке); *б* — детектирование «end-column» (в конце колонки). Внутренний диаметр капилляра >40 мкм (*а*) и <50 мкм (*б*)

стекла или нафiona (см. рис. 6.19, *а*). От диафрагмы можно отказаться, если работать с очень тонкими (узкими) кварцевыми капиллярами.

Капиллярный электрофорез в сочетании с амперометрическим детектированием применялся при многих анализах: окислительное определение катехоламинов [104], индолов [105] и гетероциклических ароматических аминов [106] на углеродных волоконных электродах; обнаружение олиго- и полисахаридов [107], а также аминокислот [110] на медных электродах; восстановительное определение хинонов на углеродных волоконных электродах [108] и ионов металлов на амальгамированных золотых электродах [109]. Электрофореграмма при определении углеводов приведена на рис. 6.20.

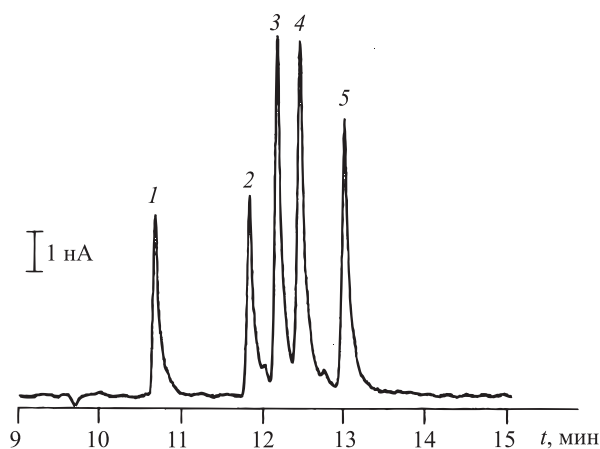


Рис. 6.20. Разделение углеводов методом капиллярного электрофореза в сочетании с амперометрическим детектированием; раствор пробы: по 10^{-3} М сахарозы (1), лактозы (2), галактозы (3), глюкозы (4) и фруктозы (5) в 50 мМ NaOH; капилляры: длина 72 см, внутреннее сечение 25 мкм; Си-электрод: потенциал детектирования +1,10 В (отн. Pt-электрода); напряжение при разделении: +1,5 кВ [111]

6.2. Проточная инверсионная вольтамперометрия

Автоматизация проточной инверсионной вольтамперометрии основана на повторении циклов: поочередный ввод в измерительную ячейку растворов электролита и пробы, как было уже описано, например, при определении урана методом проточно-абсорбционной вольтамперометрии (см. разд. 5.3, рис. 5.26). Этот метод лишь условно пригоден для рутинных анализов, так как его производительность из-за длительных по времени процессов промывки ячейки и удаления кислорода из раствора слишком мала. Поэтому предпочтительнее использовать автоматизацию анализа в проточных ячейках.

Ячейки для проточной инверсионной вольтамперометрии обычно конструируют с рабочими электродами из стеклоуглерода или ртутными пленочными электродами [3]. Для получения воспроизводимых результатов измерений лучше использовать стационарные ртутные капельные электроды [2, 14]. Схема проточной ячейки с тремя электродами, где в качестве рабочего используется ВРКЭ, приведена на рис. 6.21, *а*; поперечный разрез проточных каналов показан на рис. 6.21, *б*.

Проточные ячейки состоят из двух пластмассовых пластин, которые скреплены между собой винтами. На верхней пластине установлены электрод сравнения, рабочий и вспомогательный электроды; на нижней находится полукруглый или эллиптический проточный канал, в центр которого помещен ВРКЭ.

Анализируемое вещество концентрируется с помощью электролиза (АИВ-определение, или *англ.* ASV) или с помощью адсорбции (при АДИВ-определе-

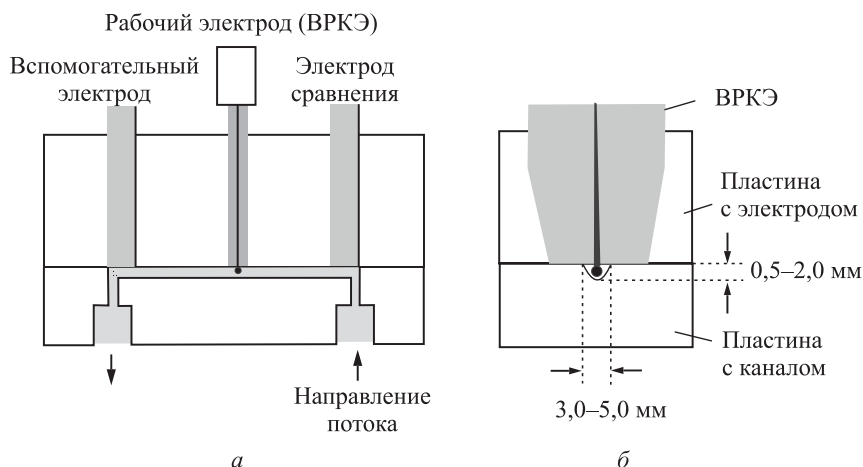


Рис. 6.21. Схема проточной ячейки (*а*) и рабочего ртутного капельного электрода (по данным фирмы Metrohm AG). *а* — схема установки; *б* — поперечное сечение проточного канала

нии, или *англ.* AdSV) из поступающего к рабочему электроду раствора пробы. Для переноса («перекачивания») пробы используются пневматические насосы, которые должны работать, по возможности, с меньшим биением.

Процесс концентрирования протекает при контроле времени или объема раствора. В первом случае отсчет времени концентрирования начинают от начала образования новой ртутной капли и заканчивают, когда поток останавливается при переключении многоходового крана-распределителя. Скорость потока определяется диаметром соединительного шланга. При контроле процесса концентрирования по объему раствора используются соединительные шланги с известными объемами (0,5–5,0 мл), так называемые петли, которые переключают с помощью многоходового крана-распределителя.

Измерительная установка для проточной инверсионной вольтамперометрии приведена на рис. 6.22. Она включает пневматический насос, многоходовой кран-распределитель, проточную ячейку и полярограф с микропроцессором, управляющим ходом анализа и получением измерительных данных.

Перед началом каждого измерения проточная ячейка должна быть промыта раствором фона. После этого формируется рабочий электрод, раствор пробы переносится в ячейку и проводится концентрирование путем электролиза с временным или объемным контролем процесса. Для удаления раствора пробы и очистки ячейки после накопления через ячейку пропускают чистый (с удаленным кислородом) раствор фона или электролита другого состава. Поток раствора пробы по окончании электролиза прерывают и проводят растворение концентрата в покоящемся растворе. Регистрация сигналов и расчет (оценка) вольт-амперограммы, например с использованием метода градуировочной прямой, осуществляется самим прибором. На рис. 6.23 дан пример большого числа определений никеля и кобальта методом АдИВ (*англ.* AdSV) в потоке с использованием комплексообразования с ДМГ.

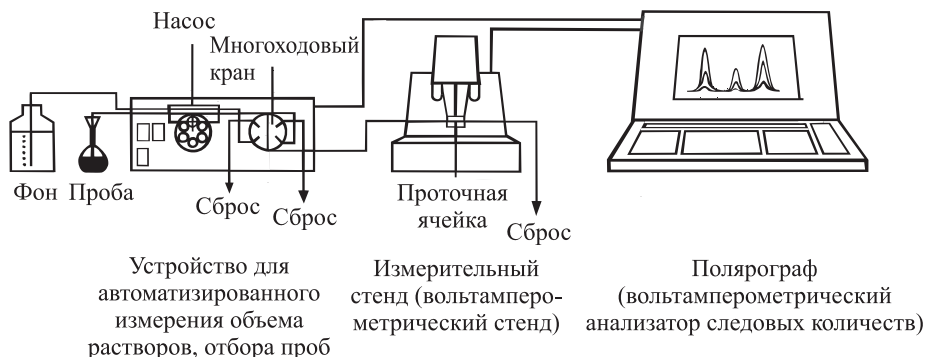


Рис. 6.22. Установка для проточной инверсионной вольтамперометрии с пневматическим насосом и многоходовым краном-распределителем (приборы фирмы Metrohm AG)

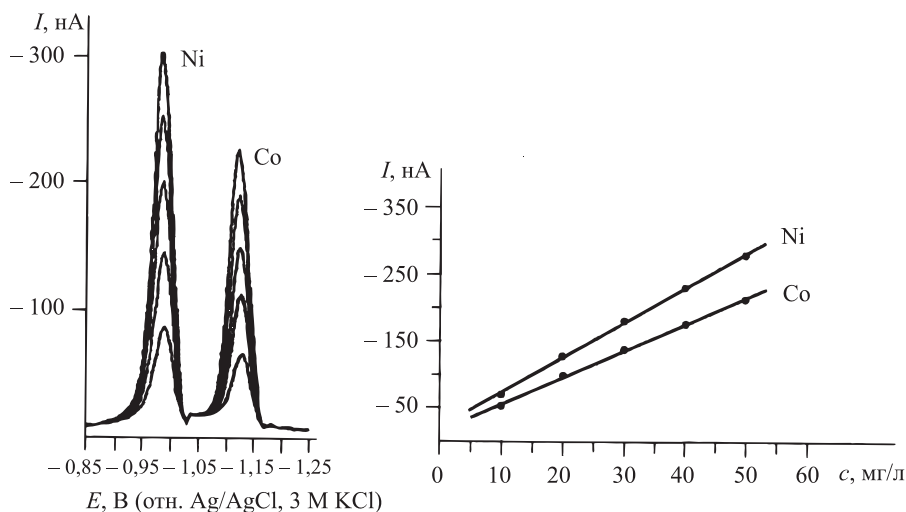


Рис. 6.23. Инверсионная вольт-амперограмма и градуировочные графики для определения никеля и кобальта методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в потоке; концентрирование проводят на фоне $0,03 \text{ M HNO}_3$, а определение — на фоне $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,5); объем пробы для однократного цикла определения 0,5 мл; скорость потока 1,5 мл/мин

В разработанной фирмой Metrohm AG проточной ячейке используется многофункциональный электрод, являющийся составной частью стенда (вольтамперометрический стенд представлен на рис. 6.22 и 6.24). При обновлении ртутного капельного электрода капли сменяют при более высокой скорости потока.

Для переноса растворов пробы и электролита наряду с пневматическими насосами могут быть также использованы автоматизированные бюретки фирмы Metrohm AG (торговые марки «Dosimate» или «Dosino»), которые работают без

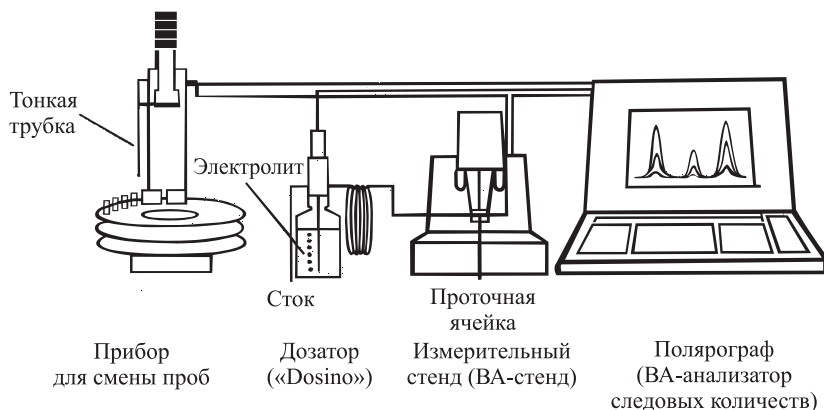


Рис. 6.24. Установка для автоматизированной проточной инверсионной вольтамперометрии с устройством для смены проб (пробоотборником) и автоматизированной бюреткой

пульсаций и с помощью которых скорость потока можно устанавливать непрерывно вплоть до ~ 33 мл/мин. Длительность процедуры концентрирования может определяться и контролироваться скоростью потока, объемом пробы и повторяющимися сменами раствора пробы в ячейке.

Автоматизированная измерительная установка с автоматической бюреткой и устройством для смены проб приведена на рис. 6.24. Указанное устройство позволяет наряду с отбором большого количества проб также варьировать объем добавок равными или пропорциональными долями при наличии еще одной автоматической бюретки.

Программирование времени накопления осуществляется с учетом скорости потока и объема пробы (бюретка Dosimate). Инверсионные вольт-амперограммы регистрируют по окончании накопления в растворе без перемешивания после замены раствора пробы раствором фона. Данные анализа сохраняются в памяти прибора. Автоматизация хода анализа является более полной, когда измерительное устройство дополнено прибором для УФ-пробоподготовки в потоке. Определение в проточных ячейках, как правило, повышает чувствительность измерений, так как в проточных каналах достигается существенно более высокая скорость потока и поэтому большие скорости выделения, чем в обычных ячейках. Преимущество проточной инверсионной вольтамперометрии состоит в том, что для улучшения чувствительности или селективности определения (см., например, инверсионное определение таллия в присутствии свинца и олова на рис. 5.6) накопление и определение можно проводить в разных фоновых электролитах (замена фона) [112]). Если на инверсионной вольт-амперограмме наблюдается более высокий остаточный ток или наложение пиков (при

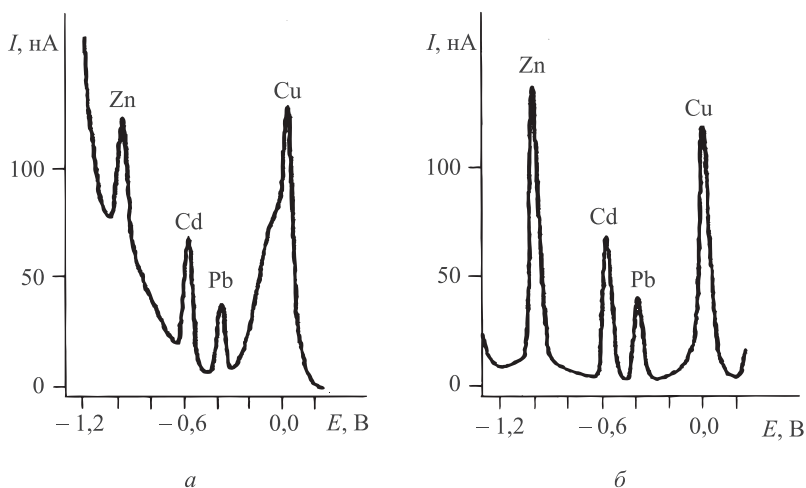


Рис. 6.25. Определение цинка, кадмия, свинца и меди (по 10 мкг/л) методом анодной инверсионной вольтамперометрии в разных фоновых растворах. *а* — накопление и регистрация инверсионных вольт-амперограмм в 0,03 М HNO_3 ; *б* — накопление из раствора 0,03 М HNO_3 , измерение вольт-амперограммы после замены фона на ацетатный буферный раствор (рН 4,6)

определении таллия — пиков олова и свинца), необходимо после стадии накопления заменить фоновый раствор на другой (с другим рН или лигандом). Таким образом получают раздельные сигналы и уменьшают влияние матрицы (например, определение селена методом катодной ИВ в потоке [113]). В вольтамперометрической проточной ячейке происходит непрерывное изменение состава раствора, что по сравнению с обычной практикой, когда производят замену ячейки, приводит к меньшим ошибкам анализа.

Улучшение остаточного тока при замене раствора можно обнаружить при сопоставлении инверсионных вольт-амперограмм цинка, кадмия, свинца и меди (рис. 6.25). Металлы концентрируют на фоне 0,03 М HNO_3 и при анодном растворении концентрата получают вольт-амперограммы (рис. 6.25, а). Если азотнокислый фон используется только для концентрирования, а растворение проводят в ацетатном буферном растворе, то достигается более высокая чувствительность анализа (рис. 6.25, б).

Интересно применение инверсионной проточной вольтамперометрии для изучения механизма процессов при адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Все стадии — комплексообразование, адсорбционное концентрирование и последующее растворение концентрата — протекают в одной и той же ячейке и при работе в потоке можно наблюдать отдельные стадии. Таким образом получают информацию о том, образуется ли комплекс определяемого вещества уже в растворе пробы или же адсорбируется лиганд и комплексообразование происходит на поверхности электрода. Таким образом было установлено, что при определении урана с хлораниловой кислотой (см. методику 26) комплексообразование происходит на поверхности электрода [114].

Литература

1. Ryan TH (1984) *Electrochemical Detectors*, Plenum Press, New York
2. Rucki RJ (1980) *Electrochemical Detectors for Flowing Liquid Systems*, *Talanta* 27: 147
3. Štulík K, Pacáková V (1982) *Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography*, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 14 (Issue 4): 297
4. Štulík K, Pacáková V (1991) *Electrochemical Detection Techniques in High-Performance Liquid Chromatography*, *J Electroanal Chem* 129: 1
5. Johnson DC, Weber SG, Bond AM, Wightman RM, Shoup RE, Krull JS (1986) *Electroanalytical Voltammetry in Flowing Solutions*, *Anal Chim Acta* 180: 187
6. Brunt K (1981) *Electrochemical Detectors in Trace Analysis*, Academic Press, Vol 1, New York
7. Mattusch J, Muller H, Werner G (1991) *Pharmazie* 46: 171
8. Emons H, Jokuszies G (1988) *Z Chem* 28: 197
9. Surmann P (1983) *Fresenius J Anal Chem* 316: 373
10. Henze G (1994) *Electrochemical Detection in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. B5, VCH, Weinheim
11. Kissinger PT, Refshauge C, Dreiling R, Adams RN (1973) *Anal Lett* 6: 465
12. Fleet B, Little CJ (1974) *Design and Evaluation of Electrochemical Detectors for HPLC*, *J Chromatogr Sci* 12: 747

13. Kemula W (1952) *Roczniki Chem* 26: 281
14. Kubiak WW (1989) Use of Mercury Drop Electrodes for Polarographic Measurements in Flowing Solutions, *Electroanalysis* 1: 379
15. Frank J (1981) *Chimia* 35: 24
16. Kissinger PT, Brunett CS, Bratin K, Rice JR (1979) *Nat Bur Stand (US) Spec Publ* 519: 705
17. Yao S, Meyer A, Henze G (1991) *Fresenius J Anal Chem* 339: 207
18. Johnson DC, LaCourse WR (1992) *Electroanalysis* 4: 367
19. Qi X, Baldwin RP (1993) *Electroanalysis* 5: 547
20. Qi X, Baldwin RP (1994) *Electroanalysis* 6: 353
21. Johnson DC, LaCourse WR (1992) Pulsed Electrochemical Detection at Noble Metal Electrodes in Liquid Chromatography, *Electroanalysis* 4: 367
22. Austin-Harrison DS, Johnson DC (1989) Pulsed Amperometric Detection Based on Direct and Indirect Anodic Reactions, *Electroanalysis* 1: 189
23. Ramond D (1990) *Analisis* 18:133
24. Nirmaier HP, Fischer E, Meyer A, Henze G (1996) *J Chromatogr A* 730: 169
25. Nirmaier H-P, Fischer E, Henze G (1998) *GIT Labor-Fachzeitschrift* 42: 12
26. Nirmaier H-P, Fischer E, Henze G (1998) *Electroanalysis* 10: 187
27. Schiewe J, Bond AM, Henze G (1999) Voltammetrische Spurenanalyse mit Mikroelektroden in Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen, Henze G, Köhler M, Lay JP (Hrsg), Wiley-VCH, Weinheim
28. Samuelsson R, O'Dea J, Osteryoung J (1980) *J Anal Chem* 2: 2215
29. Borman SA (1982) *Anal Chem* 54: 698 A
30. Buchberger W (1998) *Elektrochemische Analyseverfahren*; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin
31. Hart JP (1990) *Electroanalysis of Biologically Important Compounds*, Ellis Horwood Limited, Chichester
32. Radzik DM, Lunte SM (1989) Application of Liquid Chromatography/Electrochemistry in Pharmaceutical and Biochemical Analysis, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* 20 (Issue 5): 317
33. Wang J (1988) *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, Verlag Chemie, Weinheim
34. Cheng F, Lin N, Kuo J, Cheng L, Chang F, Chia L (1994) *Electroanalysis* 6: 871
35. Niwa O, Tabei H, Solomon BP, Xie F, Kissinger PT (1995) *J Chromatogr B* 670: 21
36. Pocurull E, Sánchez G, Borrull F, Marcé, RM (1995) *J Chromatogr A* 696: 31
37. Cardellicchio N, Cavalli S, Piangerelli V, Giandomenico S, Ragone P (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 749
38. Paterson B, Cowie CE, Jackson PE (1996) *J Chromatogr A* 731: 95
39. Pocurull E, Marcé RM, Borrull F (1996) *J Chromatogr A* 738: 1
40. Lunte SM, Blankenship KD, Read SA (1988) *Analyst* 113: 99
41. King W, Joseph KT, Kissinger PT (1980) *J Assoc Off Anal Chem* 63: 137
42. Loliger J, Saucy F (1980) *Z Lebensm Unters Forsch* 170: 413
43. Shimada K, Xie F, Nambara T (1982) *J Chromatogr* 232: 13
44. Shimada K, Hara M, Nambara T (1985) *Chem Pharm Bull* 33: 685
45. Bersier PM, Bersier J (1991) In: Galletti GC (Hrsg) Production and Utilization of Lignocelluloses, Elsevier Appl Sci, Scope and limitations of advanced electrochemical and electroanalytical techniques in the field of lignin chemistry, S 131
46. Hennion MC, Subra P, Coquart V, Rosset R (1991) *Fresenius J Anal Chem* 339: 488
47. Varney MS, Preston MR (1985) *J Chromatogr* 348: 265
48. Trippel-Schulte P, Zeiske J, Kettrup A (1986) *Chromatographia* 22: 138
49. Alawi MA, Rüssel HA (1981) *Chromatographia* 14: 704
50. Anderson GM, Young JG, Batter DK, Young SN, Cohen DJ, Shaywitz BA (1981) *J Chromatogr* 223: 315
51. Humbert HJ, Denouel J, Keller HP (1987) *J Chromatogr* 422: 205

52. Musch G, De Smet M, Massart DL (1985) *J Chromatogr* 348: 97
53. Murakami K, Ueno T, Hijikata J, Shirasawa K, Muto T (1982) *J Chromatogr* 227: 103
54. Honegger CG, Langemann H, Krenger W, Kempf A (1989) *J Chromatogr* 487: 463
55. Smith NC, Dunnett M, Mills PC (1995) *J Chromatogr B* 673: 35
56. Meyer A, Ngiruwonsanga T, Henze G (1996) *Fresenius J Anal Chem* 356: 284
57. Murphy ME, Kehr JP (1987) *J Chromatogr* 421: 71
58. Hagen JJ, Washco KA, Monnig CA (1996) *J Chromatogr B* 677: 225
59. Hart JP, Norman MD, Lacey CJ (1992) *Analyst* 117: 1441
60. Schwartz RS, David KO (1985) *Anal Chem* 57: 1362
61. Achilli G, Cellerino GP, Melzi d'Eril GV, Tagliaro F (1996) *J Chromatogr A* 729: 273
62. Nielsen MWF, Koomen G, Frei RW, Brinkman UAT (1985) *J Liq Chromatogr* 8: 315
63. von Nehring QG, Hightower JW, Anderson JL (1986) *Anal Chem* 58: 2777
64. Hausen J, Meyer A, Henze G (1993) *Fresenius J Anal Chem* 346: 761
65. Mayer WJ, Greenberg MS (1981) *J Chromatogr* 208: 295
66. Anderson JL, Chesney DJ (1980) *Anal Chem* 52: 2156
67. Anderson JL, Whiten KK, Brewster JD, Ou T-Y, Nonidez KW (1985) *Anal Chem* 57: 1366
68. Schüssler W (1990) *Chromatographia* 29: 24
69. McMurtrey KD, Holcomb AE, Ekwenchi AU, Fawcett NC (1984) *J Liq Chromatogr* 7: 953
70. Whang Ch (1987) *J Chin Chem Soc* 34: 81
71. Buchberger W, Malissa H, Winsauer K (1984) *Mikrochim Acta I* 53
72. Meyer A, Henze G (1989) *Fresenius J Anal Chem* 332: 898
73. Alawi MA, Rüssel HA (1981) *Fresenius J Anal Chem* 309: 8
74. Buchberger W, Winsauer K (1980) *Mikrochim Acta II* 257
75. Mannino S, Wang J (1992) *Electrochemical Methods for Food and Drink Analysis, Electroanalysis* 4: 835
76. Ruiz MA, Garcia-Moreno E, Barbas C, Pingarrón JM (1999) *Electroanalysis* 11: 470
77. Lihl S, Rehorek A, Petz M (1996) *J Chromatogr A* 729: 229
78. Galceran MT, Jouregui K (1995) *Anal Chim Acta* 304: 75
79. Pocurull E, Marcé RM, Borrull F (1996) *J Chromatogr A* 738: 1
80. Butler ECV, Dal Pont G (1992) *J Chromatogr* 609: 113
81. Fischer E, Henze G, Piatt KL (1998) *Fresenius Anal Chem* 360: 95
82. Di Corcia A, Marchetti M (1991) *Anal Chem* 63: 580
83. Rössner B, Schwedt G (1983) *Fresenius J Anal Chem* 315: 610
84. Kissinger PT (1977) *Anal Chem* 49: 447 A
85. Magnusson O, Nilsson LB, Westerlund D (1980) *J Chromatogr* 221: 237
86. Caudill WL, Novotný MV, Wightman RM (1983) *J Chromatogr* 261: 415
87. MacCrehan WA, May WE, Yang SD (1988) *Anal Chem* 60: 194
88. Shimada K, Tanaka M, Nambara T (1980) *Anal Letters* 13: 1129
89. Ikenoya S, Abe K, Tsuda T, Yamano Y, Hiroshima O, Ohmae M, Kawabe K (1979) *Chem Pharm Bull* 27: 1237
90. Chiavari G, Bergamini C (1985) *J Chromatogr* 318: 427
91. Gromping A, Cammann K (1989) *Fresenius J Anal Chem* 335: 796
92. Bond AM, Wallace GG (1982) *Anal Chem* 54: 1706
93. Bond AM, Wallace GG (1984) *Anal Chem* 56: 2085
94. Roston DA (1984) *Anal Chem* 56: 241
95. Lauer M (2000) *Dissertation TU Clausthal-Zellerfeld*
96. Kolb T, Bogenschütz G, Schäfer J (1998) *LaborPraxis Mai* S 66
97. Steinmann P, Shotyk W (1995) *J Chromatogr A* 706: 287
98. Seefeld S, Baltensperger U (1993) *Anal Chim Acta* 283: 246
99. Michalke B, Schramel P, Hasse S (1996) *Fresenius J Anal Chem* 354: 576
100. Landers JP (1997) *Handbook of Capillary Electrophoresis*, CRC Press, Boca Raton
101. Kappes T, Hauser PC (1999) *Electrochemical detection methods in capillary electrophoresis and applications to inorganic species, J Chromatogr A* 834: 89

102. Buchberger W (1996) Electrochemical detectors tailormade techniques for liquid chromatography and capillary electrophoresis, *Fresenius J Anal Chem* 354: 797
103. Curry PD, Engstrom-Silverman Jr CE, Ewing AG (1991) Electrochemical Detection for Capillary Electrophoresis, *Electroanalysis* 3: 587
104. Hadwiger ME, Torchia SR, Park S, Biggin ME, Lunte CE (1986) *J Chromatogr B* 681: 241
105. Olsson JC, Andersson PE, Karlberg B, Nordstrom A-C (1996) *J Chromatogr A* 755: 289
106. Olsson JC, Dyremark A, Karlberg B (1997) *J Chromatogr A* 765: 329
107. Zhou W, Baldwin RP (1996) *Electrophoresis* 17: 319
108. Malone MA, Weber PL, Smyth MR, Lunte SM (1994) *Anal Chem* 66: 3782
109. Lu W, Cassidy RM (1993) *Anal Chem* 65: 1649
110. Kappes T, Schnierle P, Hauser PC (1999) *Anal Chim Acta* 393: 77
111. Kappes T, Hauser PC (1999) *Analyst* 124: 1035
112. Frank T, Neeb R (1987) *Fresenius J Anal Chem* 327: 670
113. de Charvalho LM, Schwedt G, Henze G, Sander S (1999) *Analyst* 124: 1803
114. Sander S, Privatmitteilung

Предметный указатель

Автоклав 83

Агрохимикаты, определение 148

Адсорбция 22, 25, 72, 73, 74, 78, 79, 127, 212, 236, 268

Азосоединения, определение 154

Азота и фосфора общего определение 82

Амперометрическое титрование 48

Алкалоиды, определение 155, 262

Альдегиды, определение 133, 134, 135

Алюминий, определение 122, 208, 222, 223

Амины, определение 154, 259, 267

Амперометрическое титрование с двумя
поляризованными электродами
(биамперометрическое, «до мертвой точки») 49

Амперометрия 48

– в потоке 48, 56, 245

Анализ автоматический 216, 270

Анионы, определение 265

Аппроксимация базовой линии 108

Аскорбиновая кислота, определение 140, 262

1,4-Бензодиазепины, определение 151, 152, 153, 224

Бериллий, определение 122

Брдички реакция 163

Броматы, определение 119

Быстрое сканирование (в вольтамперометрии) 258

Ванадий, определение 119, 195, 209, 215, 224

Взрывчатые вещества, определение 148

Висмут, определение 192, 235

Витамин В₁, определение 159

Витамин В₂, определение 162, 224

Витамины К, определение 146

Воды по *Фишеру*, определение 51

Волна каталитическая 21

– полярографическая 32, 37, 39, 127, 175

– полярографическая анионная 39

Вольтамметрия 9

Вольт-амперограмма 43

– гидродинамическая 254, 266

– циклическая 254

Вольтамперометрия 9

– гальваностатическая (хронопотенциометрия) 56

– импульсная 100, 179, 258

– инверсионная 31, 42, 47, 78, 79, 81, 82, 87, 95, 104, 128, 172

– адсорбционная 163, 174, 203, 210, 218

– анодная 97, 128, 173, 178, 183, 199

– катодная 163, 166, 174, 195, 199

– проточная 246, 268

– квадратно-волновая 63, 227, 258

– переменноточковая 179, 258

– проточная (в потоке) 14, 99, 100, 246, 257, 268

– прямая с линейной разверткой 43, 175, 177, 178, 179, 206, 227

– циклическая 43, 99, 177, 255

Вольфрам, определение 119, 195

Воспроизводимость 79

Время отклика 52, 255

Галлий, определение 209

Галогениды, определение 120

Гельмгольца слой (плотный) 22

Германий, определение 235

Гетероциклические соединения, определение 155, 158, 160

Гетерополисоединения 121

Гипоксантин, определение 55

Глутамин, определение 55

Глюкоза, определение 53, 55

Градиент концентрации 18, 64

Градуировочная зависимость 108

Гун–Чапмена слой (диффузный) 22

Гуминовые кислоты 185, 239

Двойной электрический слой 22, 57, 60, 70

– – – емкость 23, 25, 26, 73, 128

– – – – удельная 24, 100

Дегидроаскорбиновая кислота 21

Детектирование

– амперометрическое 14, 48, 85, 86, 245, 247, 248, 257, 265

– – импульсное 252

– вольтамперометрическое 14, 32, 85, 245, 247, 248, 258
– кулонометрическое 249
– спектрофотометрическое, УФ 250
Диффузии законы 18
Диффузионный слой 14, 17, 18, 245, 249
– – нестационарное состояние 16, 17
– – стационарное состояние 16
Диффузия 15, 17, 52, 56, 176, 179, 245, 249
– линейная 15
– нестационарная 18
– стационарная 18, 99
– сферическая 15, 99
Дозатор автоматический 108

Железо, определение 123, 210, 224

Золото, определение 123, 126, 193, 236

Измерительный стенд 89
Ильковича уравнение 20, 33, 39
Импеданс 70, 229
Ингибирование электродного процесса 26, 128
Индий, определение 125
Интерметаллические соединения 179, 195
Интерполяция 108
Иодаты, определение 119
Источник напряжения 12

Кадмий, определение 125, 184, 186, 190, 224, 231, 234, 265
Капиллярный электрофорез высокоэффективный (ВЭКЭ) 245, 247, 248, 265
Карбоновые кислоты, определение 137, 138
– – галогензамещенные 133
– – хелатообразующие 141, 142
Кетоны, определение 135, 136, 137
Кетостероиды, определение 131
Кислород, определение 52, 53
Кислород растворенный, удаление 87, 89, 90, 183, 217, 251, 268
Кобальт, 125, 186, 209, 224, 265
Комплексообразование, комплексные соединения 36, 80, 86, 87, 124, 181, 203, 236, 239, 265
Конвекция 14, 16, 40, 51, 174, 176, 191, 245
Константа диффузионного тока 33
– скорости обмена электронами 15, 38, 70
– скорости химической реакции 20
– устойчивости 36
Константа RC- 100, 192
Контрольный опыт 77
Концентрирование 78, 89, 128, 172, 191, 195, 226, 269
Корреляционные зависимости структура– свойство 129

Комтрелла уравнение 19, 32
Коферменты 56
Коэффициент диффузии 18, 34, 35, 79, 87, 177
– переноса 15, 38, 47
Кривая (зависимость) вольт-амперная 9, 10, 13, 16
– титрования 49
Кулонометрия 9
Кумарин, определение 132
Кьельдаля колба 82

Лактаты, определение 55
Лекарственные вещества, определение 148
Лигнины 167

Макроциклические соединения 167
Малеиновая кислота и малеаты, определение 55, 139
Манноза, определение 134
Марганец, определение 235
Маскирование 87
Медь, определение 184, 186, 224, 234, 265
Мембраны газопроницаемые 52
«Мертвый» объем ячейки 247, 249
Металлоорганические соединения, определение 166
Метод внешних стандартов 108
Метод добавок 80, 108, 144
Миграция 15, 86, 249
Микроволновое поле 81, 84, 184, 238
Микроэлектрод 11, 47, 99, 266
Микроэлектроды
– массив (ансамбль) 101, 212
– одноразового использования 102
Мокрое сжигание (разложение) 82
Молибден, определение 21, 119, 209, 215
Мышьяк, определение 199, 200

Накопление (в инверсионной вольтамперометрии) 174, 176
Напряжение поляризации 11
Напряжение ячейки 11
Неорганические вещества, определение 88, 127
Нернста уравнение 33, 34, 35, 56, 175
Никель, определение 125, 186, 209, 224, 236, 265
Никотин, определение 155
Нитрозамины, определение 150
Нитросоединения, определение 148
Нитросоединения, определение 148, 149, 150, 224

Озоление в холодной плазме 84
N-Оксиды, определение 148, 150
Оксимы 154
Олигосахариды 55
Олово, определение 123, 208, 215, 235, 240
Оловоорганические соединения, 221

- Органические вещества, электрохимически неактивные 264
- определение методом катодной инверсионной вольтамперометрии 195
 - окисляющиеся, вольтамперометрическое определение 98, 259
- Органические пероксиды и гидропероксиды 145
- Органические серосодержащие соединения 163, 164, 196, 198
- Определение форм существования элементов селективное («вещественный анализ») 123, 184, 218
- Падение напряжения омическое** 12, 13, 86, 89, 99, 105, 192
- Палладий, определение 265
- Паровая камера 78
- Пептиды, определение 235
- Перенапряжение выделения водорода 21, 93, 96, 210
- Перенос диффузионный 14
- заряда 15, 20
- Переходное время 57, 227
- Периодаты, определение 119
- Пестициды, определение 224, 225, 226, 263
- Платиновые металлы, определение 125
- Платина, определение 208, 211
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 25, 27, 40, 73, 74, 80, 128, 212
- определение 224
- Поверхностное натяжение 27, 29, 73, 79
- Погрешности систематические 77, 172
- статистические (случайные) 79
- Полярограмма 10, 24, 32, 123, 124, 125
- постояннотоковая 18, 26, 39, 126, 175
- Полярограф 10, 13, 91
- Полярографический анализ многоэлементный 123
- Полярографический максимум 40
- Полярография 9
- высокочастотная 31
 - импульсная 31, 32, 37, 42, 89
 - импульсная дифференциальная 34, 59, 65, 120, 123, 124, 125, 131, 134, 148, 152, 157, 163, 166, 217
 - нормальная 59, 64, 65, 67
 - квадратно-волновая 31, 34, 59, 60, 68, 89, 114, 126
 - переменноточковая 25, 31, 32, 34, 37, 60, 68, 73, 89, 114, 128
 - высших гармоник (на обертонах) 71
 - на основной частоте 70
 - постояннотоковая (классическая) 10, 15, 30, 32, 40, 48, 57, 63, 65, 126
 - таст- 32, 42
- Потенциал нулевого заряда 27, 28, 212
- окислительно-восстановительный формальный 34
 - пика 20, 34, 45, 63, 68, 74, 86, 87, 88, 114, 175, 178
 - покоя 11
 - полуволны 12, 20, 21, 34, 40, 45, 57, 63, 67, 68, 86, 87, 88, 114, 116, 129, 175
- Потенциалы, рабочая область 88, 93, 96, 97, 114
- Потенциометрический анализ инверсионный 58, 95, 232
- Потенциостат 13, 229, 253
- Правильность 79, 80, 209
- Предел обнаружения 42, 57, 58, 63, 68, 75, 77, 148, 172, 250, 257
- Пробоотбор 80
- Пробоподготовка 77, 80, 87, 184, 189
- Протеины, определение 235
- Проточно-инжекционный анализ 248, 254, 265
- Процессы электрохимические
- квазиобратимые 15
 - необратимые 15, 33, 38, 63, 69, 114
 - обратимые 15, 33, 34, 38, 63, 67, 69, 114, 175
- Развертка напряжения (потенциала)** 24, 45, 64, 65, 68, 99, 100, 178, 226
- ступенчатая 42, 68, 71
- Разделение 78
- Разложение пробы 80, 84
- Растворение концентрата (в инверсионной вольтамперометрии) 175
- Реакция переноса заряда 14, 22, 38
- Регистратор (регистрирующее устройство) 12, 89
- Рений, определение 126
- Рендла–Шевчика уравнение* 45, 47, 177
- Ртуть, определение 97, 126, 193, 194, 236, 238, 265
- Ртутьорганические соединения, определение 166
- Сахара, определение 135
- Свинец, определение 125, 179, 183, 184, 186, 190, 224, 231, 234, 235, 236, 265
- Сглаживание кривых 108
- Селен, определение 199, 202, 235, 271
- амперометрические 48, 53
 - биохимические (биосенсоры) 53
 - газовые 51
- Серебро, определение 126, 193
- Сероводород, определение 53
- Силикаты, определение 121
- Следы элементов в органических материалах, определение 83
- Смена раствора (в инверсионной вольтамперометрии) 182, 271
- Сорбция (твердофазная экстракция) 85, 226, 263, 265

- Стандартное отклонение 79
Стандартные образцы 80
Степень обратимости электродных процессов 16, 37, 47, 48, 115
Стирол, определение 131
Стрептомицин, определение 134
Сульфамиды, сульфоны, определение 165
Сульфиды, определение 120
Сульфиты, определение 119, 120
Сурьма, определение 192, 209, 215, 221, 235
- Таллий, определение 125, 179, 186, 231, 235
Теллур, определение 199
Тензамметрия 26, 73, 128
Тиокарбаматы 122
Тиомочевина, определение 197
Титан, определение 119, 208
Ток адсорбционный 22, 26, 41
– диффузионный 16, 22, 48
– емкостный 22, 23, 28, 29, 32, 41, 59, 64, 67, 70, 73, 74, 95, 100, 128, 192
– каталитический 20, 21, 118, 119
– – водорода 21, 128
– кинетический 20, 22, 79, 128
– остаточный 41, 72, 73, 88, 93, 98, 107, 108, 178, 271
– предельный 18, 32, 34, 39, 40, 48, 51, 57, 107, 175
– – средний 32
– примесный 41
– фарадеевский 14, 26, 32, 41, 59, 64, 70, 74, 100, 266
Томеши критерий 39
Торий, определение 122, 209
Тяжелые металлы, определение 80, 81, 265
– – «лабильных» и «инертных» форм, определение 185
- Углеводороды, определение 130
– полициклические ароматические, определение 132, 254, 259, 263
– галогензамещенные, определение 132
Ультрамикроэлектрод 15, 47
Уран, определение 119, 208, 212, 214, 215, 224, 271
Успокоение раствора (в инверсионной вольтамперометрии) 174
УФ-фотолиз 81, 82, 184, 214, 238
- Фазовая селекция 70, 72
Фарадея закон 17, 249, 250
Фенолы, определение 147, 259
Ферменты 55
Фика законы 18
Фильтр мембранный 80
Фолиевая кислота, определение 160
- Формальдегид, определение 55, 133, 134
Формиаты, определение 55
Фосфаты, определение 121
5-Фторурацил, определение 206
Фульвокислоты 185
Фумаровая кислота, определение 139
- Хинолин и его производные, определение 156, 157, 158
Хиноны, определение 145, 147, 259, 267
Хлорид-ионы, определение 51
Холин, определение 55
Хром, определение 115, 118, 123, 195, 218, 219, 265
Хроматография жидкостная высокоэффективная (ВЭЖХ) 14, 85, 86, 147, 245, 247, 248, 252, 257, 258, 259, 265
– ионная 245, 265
– с обращенной фазой 265
Хроматополюрография 248
Хронопотенциограмма 56
Хронопотенциометрия 56
– инверсионная 58, 172, 227
– производная 58
- Цианиды, определение 120, 121
Цинк, определение 179, 184, 186, 209, 234
Цирконий, определение 122
Цистеин и цистин, определение 165
- Экстракционно-полярографический (экстракционно-вольтамперометрический) анализ 89, 122
Экстракция жидкость-жидкостная 85, 122, 224, 263
– твердофазная, см. *Сорбция*
Электрод
– вращающийся 14, 97
– – дисковый 193
– – пленочный 176
– вспомогательный 12, 89, 90, 103, 245, 253
– графитовый 92, 126, 172, 251
– – «ультратрейс» 190, 219, 255, 257
– золотой 92, 97, 126, 194, 199, 251
– *Кемпи* 173
– металлический 92, 97, 251
– многоцелевой (многофункциональный) 95, 178, 269
– модифицированный 11, 98, 235, 240, 251, 262
– одноразовый 102, 237
– платиновый 88, 92, 251
– рабочий 10, 89, 90, 91, 105, 245, 253
– ртутный 88, 93
– – капающий 9, 10, 11, 24, 27, 29, 32, 39, 40, 49, 60, 61, 92, 93

- капельный висящий 11, 24, 43, 92, 93, 172, 173, 268
- капельный статический 9, 11, 24, 40, 42, 61, 66, 70, 92, 93, 95
- пленочный 10, 92, 93, 95, 97, 172, 173, 232, 268
- тонкопленочный 11, 183, 190
- серебряный 92
- сравнения 10, 35, 89, 91, 103, 105, 245, 253
- донная ртуть 105
- хлоридсеребряный 105, 106
- каломельный 105, 106
- ртутно-сульфатный 106
- амальгамно-таллиевый 106
- таламидный 106
- стационарный 10, 23, 24, 43, 48, 56, 60, 65, 75, 93, 97
- стеклоуглеродный 11, 92, 97, 126, 247, 257, 265, 268
- твердый 10, 43, 49, 60, 97
- толстопленочный 99, 104, 183, 235, 240
- трафаретная печать 99, 235, 259
- углеродный 88, 92, 97, 147, 154, 267

- угольно-пастовый 11, 92, 97, 235, 236, 247, 251
- RAM 104, 191
- Электрокапиллярная кривая 27
- Электролит (раствор) фоновый 10, 15, 25, 34, 35, 36, 39, 40, 73, 77, 80, 86, 87, 99, 101, 107, 114
- Электромтр капиллярный 29
- Электросорбционный анализ 73
- Электросорбция 25
- Элюирование изократическое, градиентное 255
- Этанол, определение 55

Ячейка

- двухэлектродная 12, 48, 51, 99, 105, 249
- *Кларка* 52
- проточная 90, 176, 216, 245
- – «отражающая стенка» 246, 247, 248, 249, 252
- – тонкослойная 246, 247, 248, 249
- – трубчатая 249
- – для инверсионной вольтамперометрии 268
- трехэлектродная 13, 51, 57, 89, 99, 105, 253, 266
- электрохимическая 9, 10, 12, 89

Оглавление

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	7
 Глава 1. Основы теории	9
1.1. Определения	9
1.2. Измерительная ячейка	10
1.3. Принцип измерения	12
1.4. Электродные процессы	13
1.5. Измеряемый сигнал	16
1.5.1. Диффузионный ток	16
1.5.2. Кинетические и каталитические токи	20
1.5.3. Емкостный и адсорбционный токи	22
Литература	30
 Глава 2. Методы	31
2.1. Постояннотоковая полярография	32
2.2. Прямая и циклическая вольтамперометрия	43
2.3. Амперометрия	48
2.4. Хронопотенциометрия	56
2.5. Импульсные методы	59
2.6. Переменнотоковая полярография	68
2.7. Тензаметрия	73
Литература	75
 Глава 3. Техника эксперимента	77
3.1. Источники погрешностей	77
3.2. Пробоподготовка	80
3.3. Фоновые растворы	86

3.4.	Измерительные устройства	89
3.5.	Рабочие электроды	90
3.6.	Электроды сравнения	105
3.7.	Обработка данных и вычисления	107
	Литература	112
Глава 4.	Полярографический анализ	114
4.1.	Определение элементов	114
Пример 1.	Полярографическое определение хрома	118
Пример 2.	Полярографическое определение сульфидов и сульфитов	120
Пример 3.	Полярографическое определение цианид-ионов	121
4.2.	Определение органических соединений	127
Пример 4.	Полярографическое определение стирола в образцах полистирола и сополимеров	131
Пример 5.	Полярографическое определение формальдегида	134
Пример 6.	Полярографическое определение малеиновой и фумаровой кислот	139
Пример 7.	Полярографическое определение аскорбиновой кислоты (витамина С)	140
Пример 8.	Полярографическое определение нитрилтриуксусной (NTA) и этилендиаминтетрауксусной (EDTA) кислот	142
Пример 9.	Полярографическое определение диазепама в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах	153
Пример 10.	Полярографическое определение никотина	155
Пример 11.	Полярографическое определение цинхокаина в лекарственных препаратах	157
Пример 12.	Полярографическое определение хинина	158
Пример 13.	Полярографическое определение тиамина (витамина В1)	159
Пример 14.	Полярографическое определение фолиевой кислоты	160
Пример 15.	Полярографическое определение рибофлавина (витамина В2)	162
	Литература	169

Глава 5. Инверсионные методы вольтамперометрии	172
5.1. Анодная инверсионная вольтамперометрия	174
Пример 16. Определение цинка, кадмия, свинца и меди в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии после УФ-обработки	184
Пример 17. Определение цинка, кадмия, свинца, меди, таллия, никеля, кобальта методом инверсионной вольтамперометрии	186
Пример 18. Анодное инверсионное вольтамперометрическое определение кадмия и свинца на графитовом электроде ультратрейс	190
Пример 19. Определение сурьмы и висмута методом анодной инверсионной вольтамперометрии ...	192
Пример 20. Анодное инверсионное вольтамперометрическое определение ртути на вращающемся золотом электроде (Au-ВДЭ)	194
5.2. Катодная инверсионная вольтамперометрия	195
Пример 21. Определение тиомочевины методом катодной инверсионной вольтамперометрии	197
Пример 22. Определение мышьяка(III) и мышьяка(V) методом катодной инверсионной вольтамперометрии	200
Пример 23. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии	202
5.3. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	203
Пример 24. Определение железа методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии	210
Пример 25. Определение платины методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии	211
Пример 26. Определение урана методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с хлораниловой кислотой в качестве лиганда	214
Пример 27. Определение хрома методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с использованием комплексообразования с ДТПА	218
Пример 28. Определение хрома методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на графитовом ультратрейс-электроде	219
Пример 29. Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое определение алюминия с ализариновым красным S в качестве лиганда	223

5.4. Инверсионная хронопотенциометрия	227
Пример 30. Определение кадмия и свинца в жидких пробах, загрязненных органическими веществами, методом дифференциальной ИХП	234
5.5. Инверсионная вольтамперометрия на модифицированных электродах	235
Литература	241
Глава 6. Исследования в потоке	245
6.1. Амперометрическое и вольтамперометрическое детектирование в потоке	247
6.2. Проточная инверсионная вольтамперометрия	268
Литература	272
Предметный указатель	276