

## Лекція 14

### Вольтамперометричний (полярометричний) метод аналізу

---

#### План

1. Принцип методу вольтамперометрії
2. Поляризація
3. Концентраційна і дифузійна поляризації
4. Активаційна поляризація (перенапруга)
5. Полязовані і неполяризовані електроди
6. Метод вольтамперометрії
7. Полярографія і ртутний капаючий електрод
8. Полярографія – суть процесу
9. Полярографія (якісне визначення)
10. Полярографія (кількісне визначення)
11. Полярографія – особливості методики та типи.



## Принцип методу вольтамперометрії

**Вольтамперометричні методи** базуються на залежності величини струму, який проходить через електрохімічну комірку від значення потенціалу, прикладеного до електродів. *При лінійному зростанні потенціалу напруга на комірці набуває значення за якого починається електрохімічна реакція відновлення чи окиснення речовини на електродах, внаслідок чого відбувається зростання сили струму.*

Метод аналізу, який базується на цій залежності, називається **полярографією**.

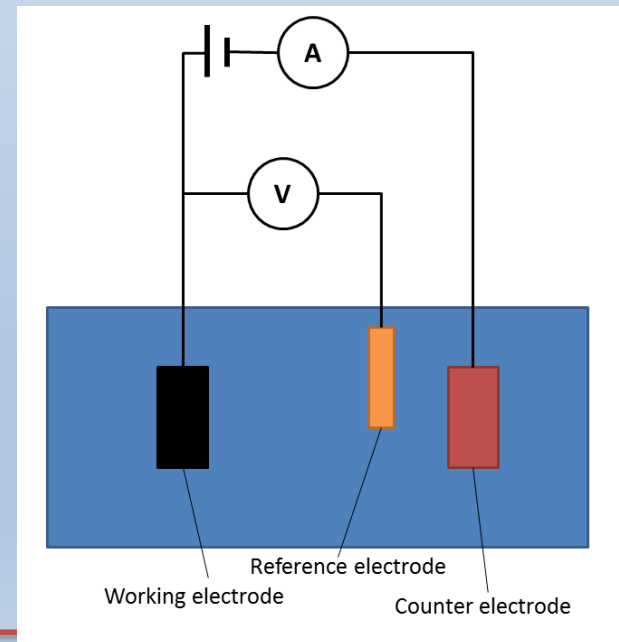
В класичній полярографії на електроди подається напруга, яка лінійно зростає в часі.

Класичний полярографічний аналіз проводять на спеціальних приладах – **полярографіях**

### Триелектродна комірка

Сила струму вимірюється між робочим електродом і протиелектродом

Напруга між вимірюється між робочим електродом і електродом порівняння

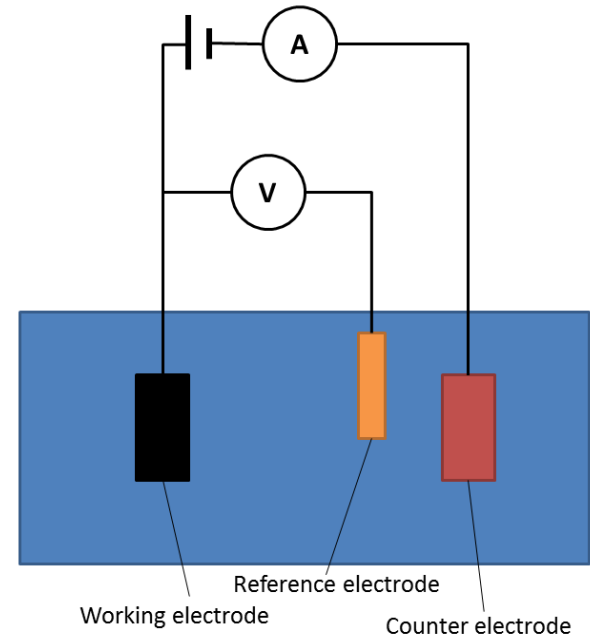


Якщо  $E$  – потенціал електрода, через який протікає електричний струм,  $E_{i=0}$  – потенціал того ж електрода при  $I = 0$ , тоді  $E - E_{i=0} = P$  – **поляризація електрода**

**Поляризований, поляризуємий і неполяризуємий** електроди – терміни використовуються незалежно від того, яка причина викликає відхилення  $E$  від  $E_{i=0}$   
*Виникнення поляризації обумовлено хімічними або фізичними змінами електрода, викликаними проходженням через нього струму*

*Поляризація типово пов'язана з різними стадіями електродного процесу.*

Сумарна величина поляризації є сумою вкладів різних її видів **катодна – негативна, анодна – позитивна**



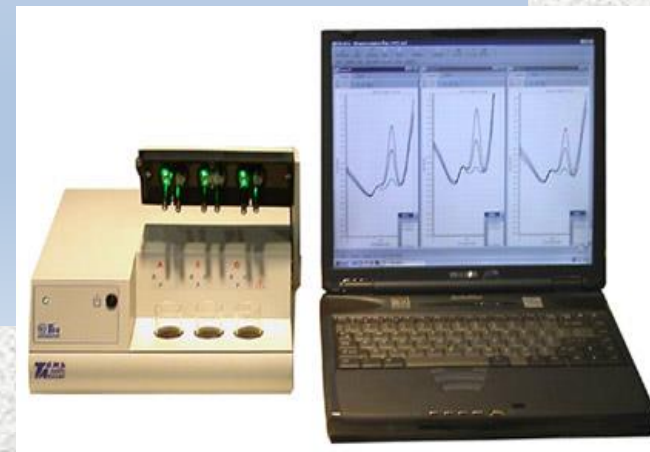
## Концентраційна і дифузійна поляризації

**Концентраційна поляризація** виникає, коли реакція на електроді протікає **швидко і оборотно**, а швидкість подачі речовини в приелектродний простір (масоперенос) недостатня, щоб підтримувати постійну величину струму; як результат **виникає відмінність в концентраціях**

*Для підтримки електрохімічної реакції із заданою швидкістю, та при постійній силі струму, на робочий електрод накладають додатковий зовнішній потенціал – поляризуюча напруга*

Якщо перенесення речовини відбувається шляхом дифузії - **дифузійна поляризація**  
Залежить від

- концентрації електроактивної речовини і електроліту :**  
*збільшується концентрація - зменшується поляризація*
- швидкості перемішування –**  
*росте швидкість перемішування - зменшується поляризація*
- розмірів електрода – збільшуються розміри - зменшується густина струму і зменшується поляризація**



## Концентраційна і дифузійна поляризація

### Концентраційна поляризація

виникає, коли реакція на електроді протікає швидко і оборотно, а швидкість подачі речовини в приелектродний простір (масоперенос) недостатня, щоб підтримувати постійну величину струму – як результат виникає відмінність в концентраціях.

Для підтримки електрохімічної реакції із заданою швидкістю, а значить і постійної сили струму в колі на робочий електрод накладають додатковий зовнішній потенціал – **поляризуючу напругу**.

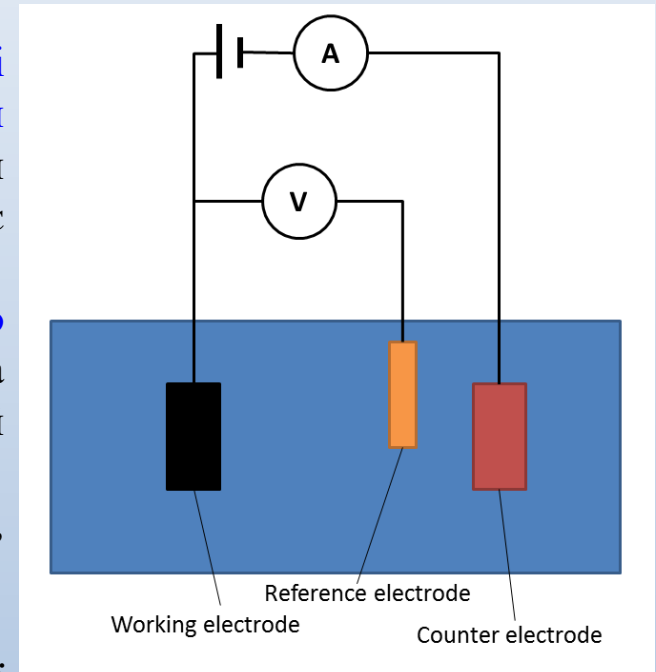
Якщо перенесення речовини відбувається шляхом дифузії, то концентраційна поляризація називається дифузійною

**Концентраційна поляризація залежить від** концентрації електроактивної речовини і електроліту

( *при зростанні концентрації поляризація зменшується* )

швидкості перемішування ( *при зростанні швидкості перемішування поляризація зменшується* )

розмірів електрода ( *при зростанні розмірів електрода густина струму зменшується і поляризація зменшується* )



## Активаційна поляризація (перенапруга)

### Умова активаційної поляризації

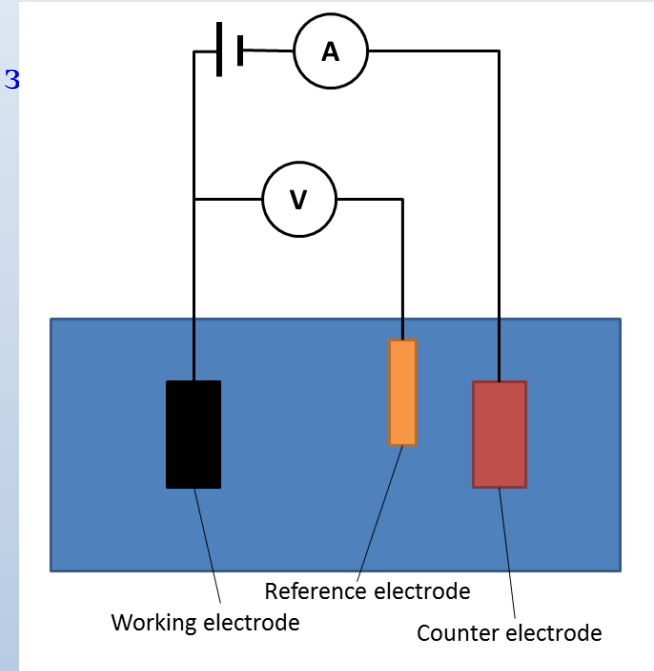
швидкість реакції недостатня, тобто перехід частинок з однієї форми в іншу вимагає певної енергії активації

### Типи активаційної поляризації

- перенапруга переносу заряду
- реакційна перенапруга
- перенапруга кристалізації

### Активаційна поляризація залежить від

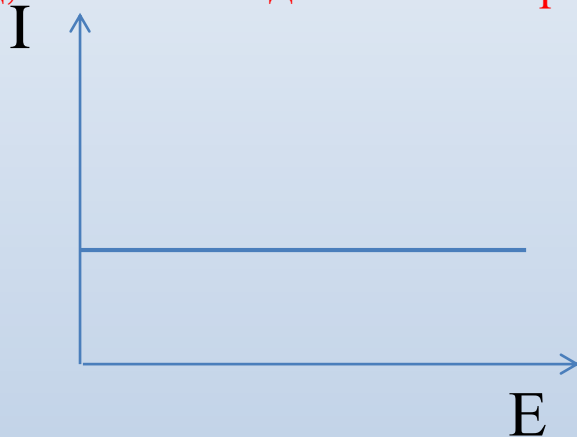
- Густини струму  
(при зменшенні густини струму зменшується поляризація)
- Температури  
(при збільшенні температури зменшується поляризація)
- матеріалу електрода (велика для Pb, Zn, максимальна для Hg)
- процесів з утворенням газоподібних продуктів  
(поляризація збільшується при виділенні газоподібних продуктів реакції)
- від опору розчину (спостерігається падіння потенціалу при проходженні струму через розчин)



## Полязовані і неполяризовані електроди

---

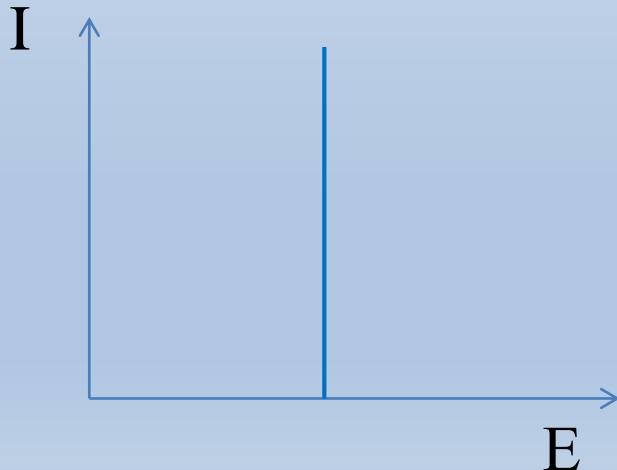
Електрод, який може ідеально поляризуватися



$$E = E_K - E_A - IR$$

струм не залежить від потенціалу системи

Електрод, який не здатний поляризуватися



$$E = \text{const}$$

потенціал електрода не залежить від струму

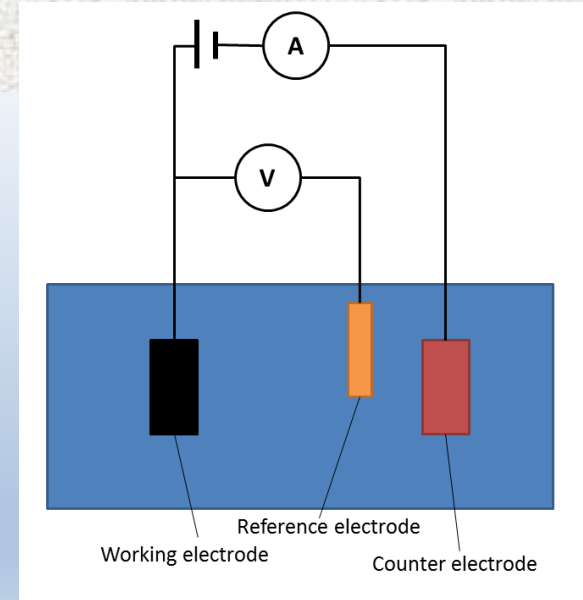
---

## Метод вольтамперометрії

Концентраційна поляризація лежить  
в основі вольтамперометричного методу

Створюються умови для максимальної поляризації:

- висока густина струму на робочому електроді;
- комірка містить робочий електрод у багато (сотні) разів більший по площі в порівнянні з допоміжним протиелектродом;
- густина струму на допоміжному електроді дуже мала;
- потенція допоміжного електрода можна вважати постійним, тобто він не поляризується;
- робочий електрод - майже ідеально поляризується;
- розбавлені розчини;
- відсутність перемішування рух тільки за рахунок дифузії.



**Вольтамперометрія** - метод, заснований на реєстрації і розшифровці кривих залежності величини струму, що протікає через комірку, від поляризуючої напруги, прикладеної до електродів

Криві залежності – вольтамперограми, полярограмми

**Види електродів для вольтамперометрії**

Стационарні з постійною площею робочої поверхні - мікроелектроди з Hg, Pt і струмопровідних вуглецевих матеріалів (графіт, скловуглець)

Нестационарні - площа поверхні змінюється в процесі отримання вольтамперограм - ртутний капаючий електрод (РКЕ)



## Полярографія і ртутний капаючий електрод

Метод розроблено и запропоновано чеським електрохіміком Ярославом Гейровским і названо **полярографією**.

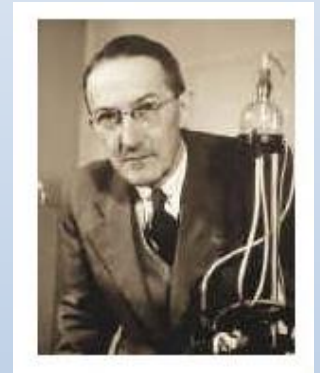
На сьогодні **полярографія** - розділ вольтамперометрії, де індикаторним електродом є ртутний капаючий електрод



### Характеристики РКЕ

$m$  – швидкість витікання, мг/с

$\tau$  – час життя краплі, с (період капання)



### Переваги ртутного крапаючого електрода:

1. постійно оновлювана поверхня;
2. широка область використовуваних потенціалів (від  $-2.5$  В до  $+0,2$  В);
3. площа електрода мала, а струми великі, тому потенціал ртутного крапаючого електрода відрізняється від рівноважного потенціалу, необхідного для проведення електрохімічної реакції.

## Полярографія і ртутний капаючий електрод

Робочий електрод - РКЕ

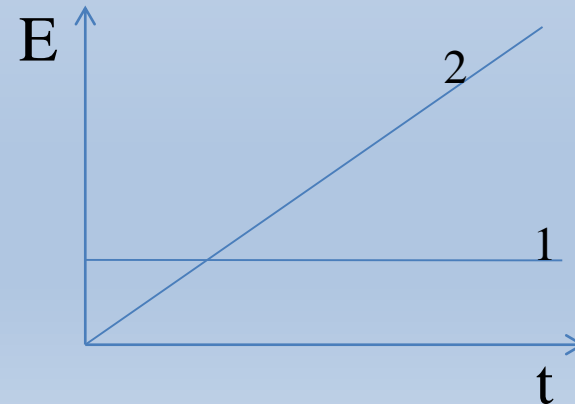
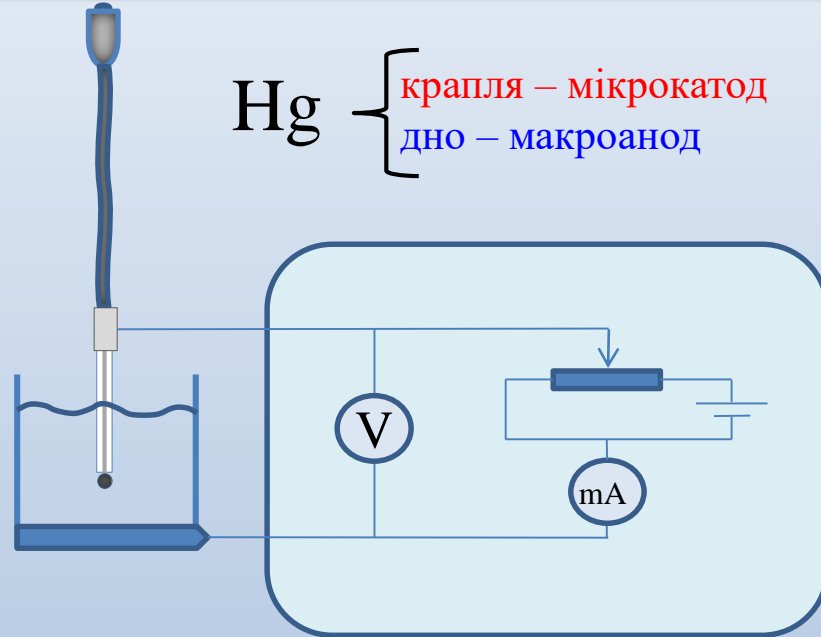
Анод (протиелектрод) – ртутне дно (велика поверхня, щоб не проходила поляризація).

Класично є ще один електрод – електрод порівняння (для вимірювання прикладеного потенціалу). Він може бути хлорсрібним чи насиченим каломелевим електродом.

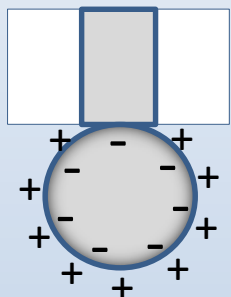
В комірку наливається **фоновий електроліт**, який потрібен для:

1. створення електропровідності розчину;
2. для усунення електростатичного притягання іонів металів-деполяризаторів (іони-деполяризатори повинні підходити до поляризованого електрода не внаслідок електростатичного притягання, а за рахунок дифузії!!!).

На комірку подається напруга, яка є сумою постійної (1) і лінійно змінної (2) напруги (швидкість зміни 2-5 мВ/с)



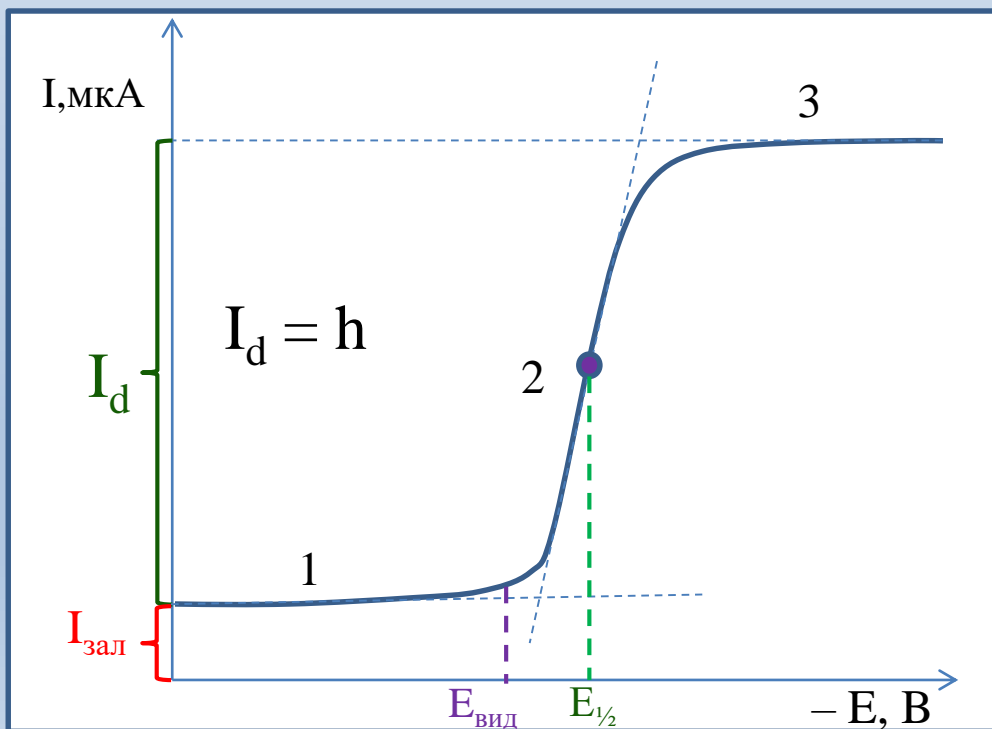
## Етап 1



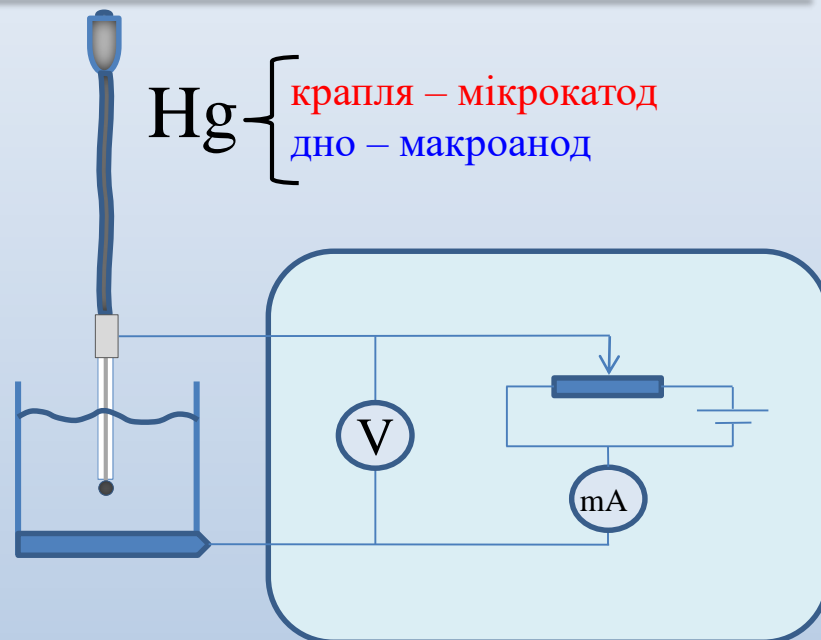
при подачі напруги поверхня ртутної краплі заряджається «-»

Формується подвійний електричний шар

Струм змінюється дуже мало – ідеальна поляризація



## Полярографія – суть процесу



$I_{\text{зал}}$  – залишковий струм  $I_{\text{зал.}} = I_{\text{с}} + I_{\text{дом}}$

процес формування подвійного шару повторюється на кожній краплі, в результаті протікає невеликий струм заряджання  $I_{\text{с}}$  – емнісний струм

$I_{\text{дом}}$  – домішковий струм, обумовлений відновленням електроактивних домішок, найчастіше кисню

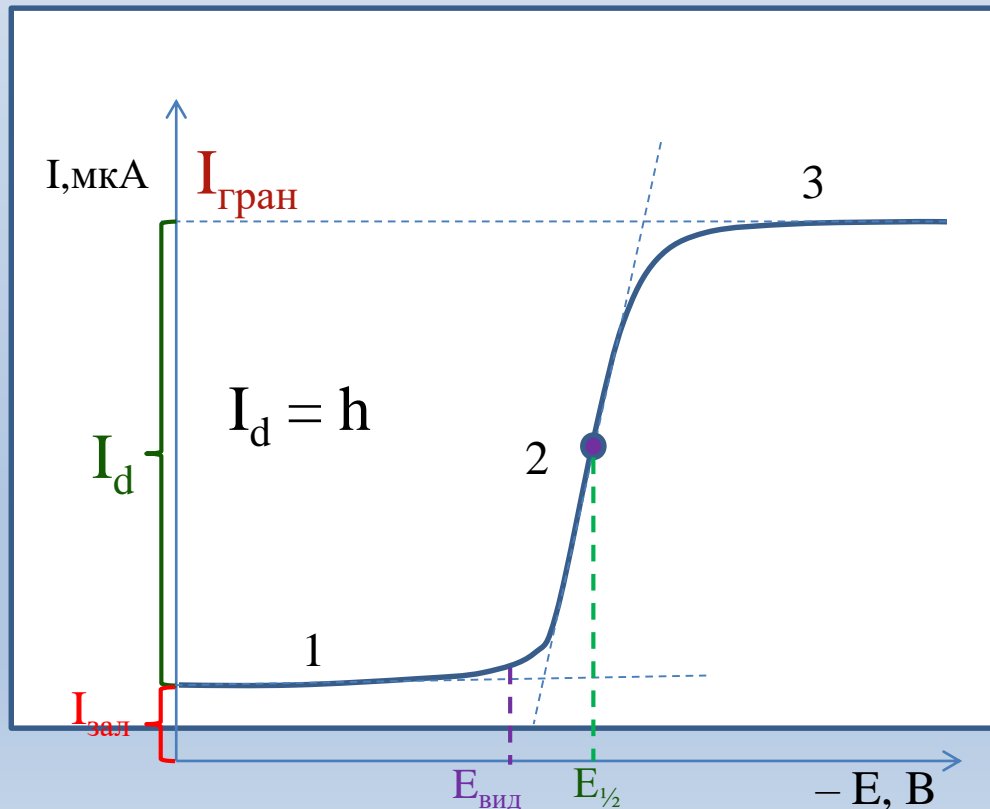
Етап 2

При зростанні  $E$  до  $E$  виділення - починається електрохімічна реакція відновлення



Зростання струму випереджає зростання потенціалу електрода, в результаті чого електрод деполаризується, речовина що визначається (досліджується) - **деполаризатор**

Струм зростає до відновлення всіх іонів приелектродному шару



Етап 3

Починається дифузія іонів з розчину - струм стає стабільним і визначається швидкістю дифузії - досягається  $I_{\text{граничне}}$

$$I_{\text{д}} = I_{\text{диф}} = I_{\text{гран}} - I_{\text{ост}}$$

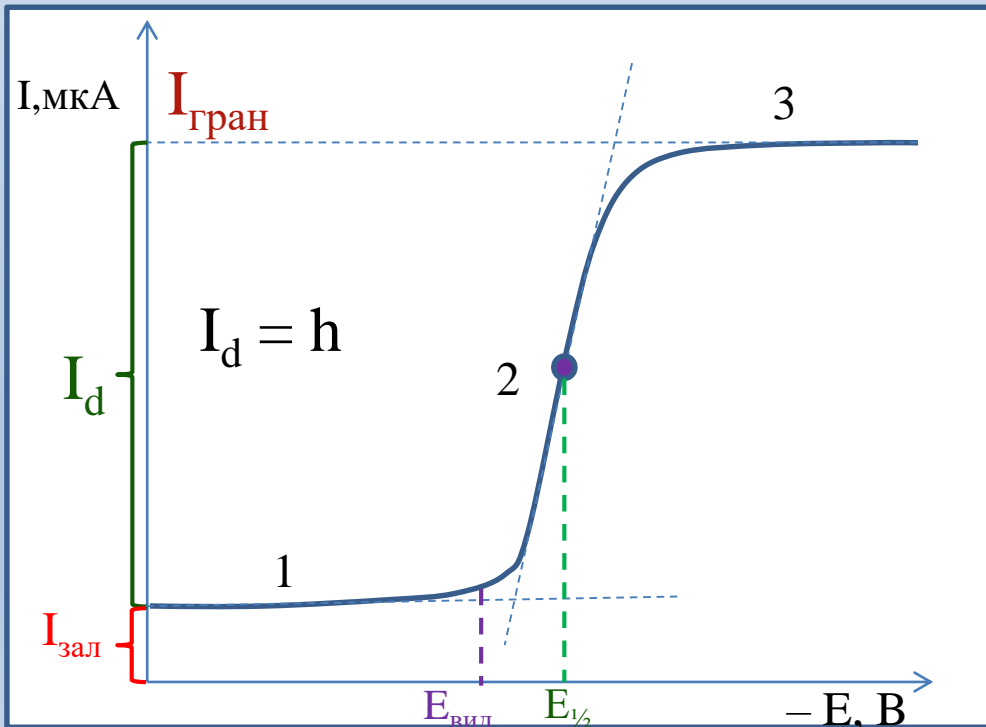
Речовина, відновлюється на катоді називають **поляррографічно активною**  
Кількість катіонів, що відновлюються на РКЕ незначна і практично не позначається на концентрації речовини в розчині

## Вольтамперограма або полярографічна хвиля

дозволяє одночасно отримати якісну і кількісну інформацію про речовину, а також про характер електродного процесу (оцінити оборотність)

### Якісне визначення

$E_{1/2}$  - потенціал напівхвилі (потенціал не середині хвилі) - якісна характеристика речовини  
-кожна речовина відновлюється при певному значенні  $E$ , яке змінюється в залежності від фонового електроліту і рН середовища.



У разі присутності в розчині декількох полярографічно активних компонентів  
- хвилі накладаються  $\Delta E_{1/2} < 0,2$  В  
- хвилі дозволені, якщо  $\Delta E_{1/2} > 0,2$  В

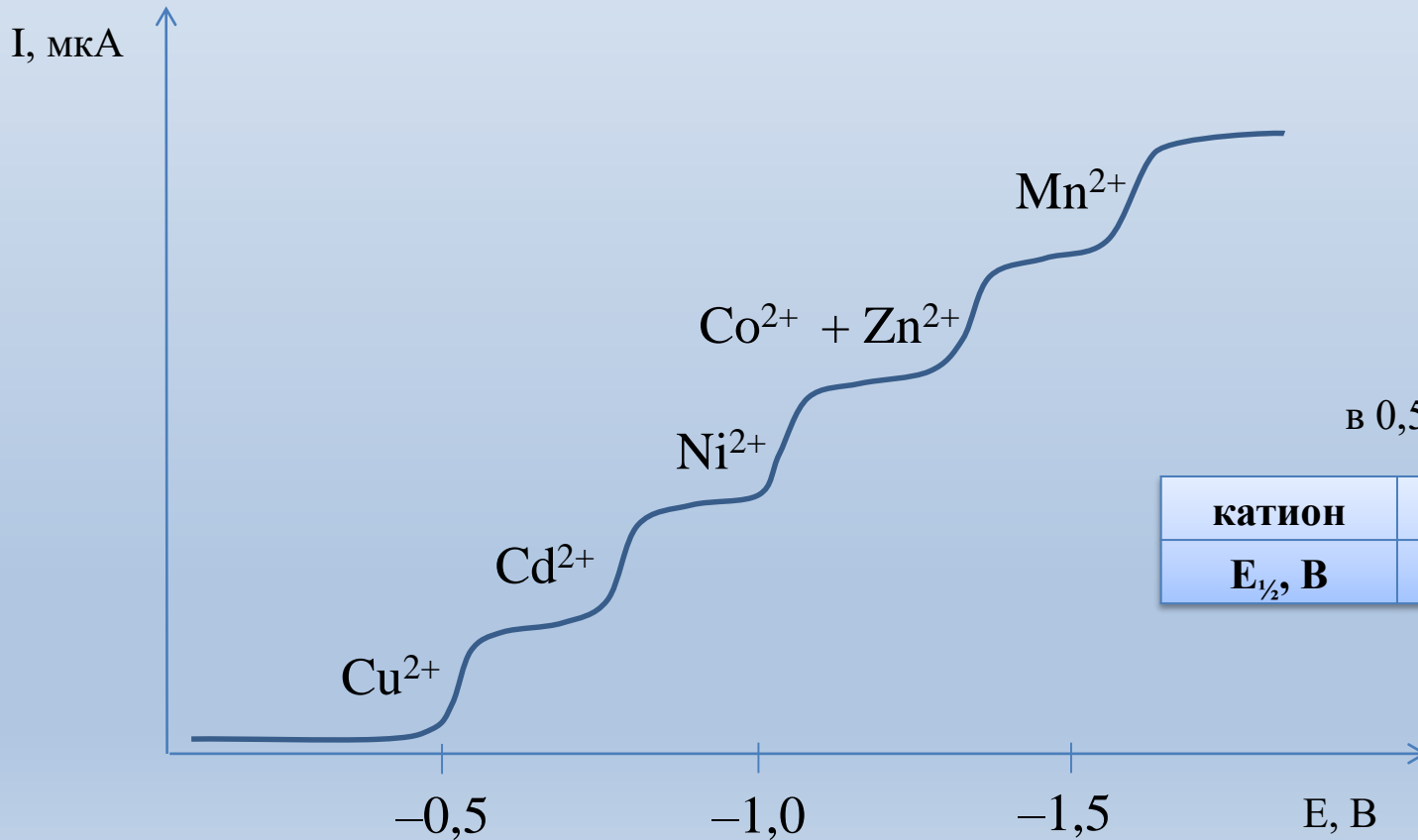
В області полярографічної хвилі потенціал електрода пов'язаний з потенціалом півхвилі і величиною вимірюваного струму  $I$  та  $I_d$  виразом:

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}$$

## Полярографія (якісне визначення)

**Приклад** аналіз суміші катіонів в аміачному буфері  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$

катіон	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
$E_{1/2}, \text{В}$	-0,54	-0,81	-1,09	-1,32	-1,36	-1,65



в 0,5 моль/л  $\text{KCl}$

катіон	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$E_{1/2}, \text{В}$	-1,20	-1,02

## Полярографія (кількісне визначення)

В основу кількісного аналізу покладено залежність між силою струму (висотою полярографічної хвилі) і концентрацією іонів деполяризатора у розчині.

Сила струму (висота полярографічної хвилі) залежить від концентрації іонів в розчині і описується рівнянням Ільковича:

кількісна характеристика

$$I_{\text{диф}} = I_{\text{пр}} - I_{\text{зал}}$$

$$I_{\text{диф}} = k C(X)$$

Чим більша концентрація  $C(X)$ , тим більша швидкість дифузії, що зумовлюватиме ріст граничного струму  $I_{\text{гран}}$ , тобто ріст  $I_{\text{диф}} = h$  – висоти хвилі

$$I_{\text{диф}} = \underbrace{607 \cdot n \cdot D^{1/2}}_{K_{\text{диф}}} \cdot \underbrace{m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}_{\text{Константа електроду}} \cdot C(X)$$

[мкА] [ммоль/л]

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2/\text{с}$   
залежить від природи деполяризатора, його величина змінюється в інтервалі  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$

$m$  – кількість ртуті, що витікає з капіляра,  $\text{мг}/\text{с}$ ;  
 $t$  – час утворення (життя) однієї краплі,  $\text{с}$ ;  
 $m^{2/3}t^{1/6}$  – характеристика капіляра (у ртутному крапаючому електроді).

Методи кількісного визначення:

1. **Метод градувального графіка** ( $I$ , мкА –  $C$ , моль/л).
2. **Метод добавок**

Зміні концентрації на  $\Delta C$  відповідатиме зростання висоти хвилі на величину  $\Delta I$  або через висоти хвиль на полярограмах розчину з добавкою і розчину без добавки на значення  $\Delta h$ .

$$\Delta I = I_{dx+добавка} - I_{dx} \quad \Delta h = h_{x+добавка} - h_x$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta C} = \frac{h_x}{C_x} \quad C_x = \frac{\Delta C \cdot h_x}{\Delta h}$$

### 3. Метод порівняння

$$\frac{h_x}{h_{cm}} = \frac{C_x}{C_{cm}} \quad C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}}$$

4. **Розрахунковий спосіб** – за рівнянням Ільковича:

$$I = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$$

$$C_x = \frac{I_x}{607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}}$$

*Кількісний полярографічний аналіз можна проводити тільки для речовин, які відновлюються на ртутному крапельному електроді або окиснюються на платиновому електроді.*



## Поляррографія – особливості методики та види

---

### Методика проведення поляррографічного аналізу

1. Перед проведенням аналізу вибирають фоновий електроліт, щоб усунути міграційний струм та, щоб різниця потенціалів півхвиль іонів в суміші була максимальною.
2. До досліджуваного розчину додають ПАР (поверхнево-активні речовини), щоб усунути максимуми на поляррограмах (агар-агар, желатин).
3. З поляррографованих розчинів видаляють кисень (до лужних розчинів додають натрій сульфід, а кислі розчини продувають – водень, азот, інертні гази).
4. Знімають поляррограму.
5. Проводять графічну обробку поляррограми.
6. Розраховують вміст визначуваної речовини.

### Сучасні методи поляррографічного (вольтамперометричного) аналізу:

1. змінно струмова поляррографія
2. інверсійна поляррографія з нагромадженням (плівкова і амальгамна)
3. осцилографічна

### Переваги вольтамперометрії

1. Висока чутливість методу – до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л або до  $10^{-3}$  % в твердих зразках.
2. Достатньо висока точність (похибка  $\sim 3$  % відносних).
3. Можливість визначення суміші іонів.
4. Можливість використання неводних і змішаних розчинників.
5. Експресність.

Застосування: якісний і кількісний аналіз.

---