

ЛЕКЦИЯ 7. Вольтамперометрические методы

1. Вольтамперометрические измерения
2. Количественные и качественные аспекты вольтамперометрии
3. Многокомпонентный анализ
4. Кулонометрия

В потенциометрическом методе анализа мы определяем концентрацию аналита путем измерения потенциала электрохимической ячейки в статических условиях. Динамические методы, в которых ток проходит через электрохимическую ячейку, также являются важными электрохимическими методами анализа. К ним относят *вольтамперометрия*, а также *кулонометрию* и *амперометрия*.

В вольтамперометрии мы применяем зависящий от времени потенциал и измеряем результирующий ток электрохимической ячейки как функцию этого потенциала. Полученный график зависимости тока от приложенного потенциала мы называем *вольтамперограммой*, и он является электрохимическим эквивалентом спектра в спектроскопии, предоставляя количественную и качественную информацию о видах, участвующих в реакции окисления или восстановления.

Самым ранним вольтамперометрическим методом является полярография разработанная Ярославом Гейровским в начале 1920-х годов - достижение, за которое он был удостоен Нобелевской премии по химии в 1959 году. С тех пор было разработано много различных форм вольтамперометрии. Прежде чем исследовать эти методы и их применения более подробно, мы должны сначала рассмотреть базовые приборы и факторы, влияющие на форму полученной вольтамперограммы.

1. Вольтамперометрические измерения. Хотя в ранних вольтамперометрических методах использовались только два электрода, современный вольтамперметр использует трехэлектродный потенциостат. В вольтамперометрии мы применяем зависящий от времени потенциальный сигнал возбуждения к рабочему электроду, изменяя его потенциал относительно фиксированного потенциала электрода сравнения, и измеряем ток, который течет между рабочим и вспомогательным электродами. Вспомогательный электрод обычно представляет собой платиновую проволоку, а электрод сравнения обычно представляет собой электрод SCE или Ag / AgCl .

Для рабочего электрода мы можем выбирать из нескольких различных материалов, включая ртуть, платину, золото, серебро и углерод. Самые ранние вольтамперометрические методы, включая полярографию, использовали ртутный рабочий электрод. Поскольку ртуть является жидкостью, рабочий электрод часто представляет собой каплю,

подвешенную на конце капиллярной трубки. В подвесном ртутном капельном электроде, или HMDE, мы выдавливаем каплю ртути, вращая винт микрометра, который выталкивает ртуть из резервуара через узкую капиллярную трубку (рис. 1а).

В ртутном электроде сбрасывания, или ДМЭ, капли ртути образуются на конце капиллярной трубки под действием силы тяжести (рис. 1б). В отличие от HMDE, капля ртути в DME постоянно растет - поскольку ртуть вытекает из резервуара под действием силы тяжести - и имеет конечное время жизни, составляющее несколько секунд. В конце срока службы капля ртути удаляется вручную или самостоятельно и заменяется новой каплей.

В статическом ртутном капельном электроде, или SMDE, используется поршень с электромагнитным управлением для управления потоком ртути (Рисунок 1с). Активация соленоида на мгновение поднимает поршень, позволяя ртути течь через капилляр и образуя единую висящую каплю ртути. Повторная активация соленоида приводит к серии капель ртути. Таким образом, SMDE может использоваться как HMDE или DME.

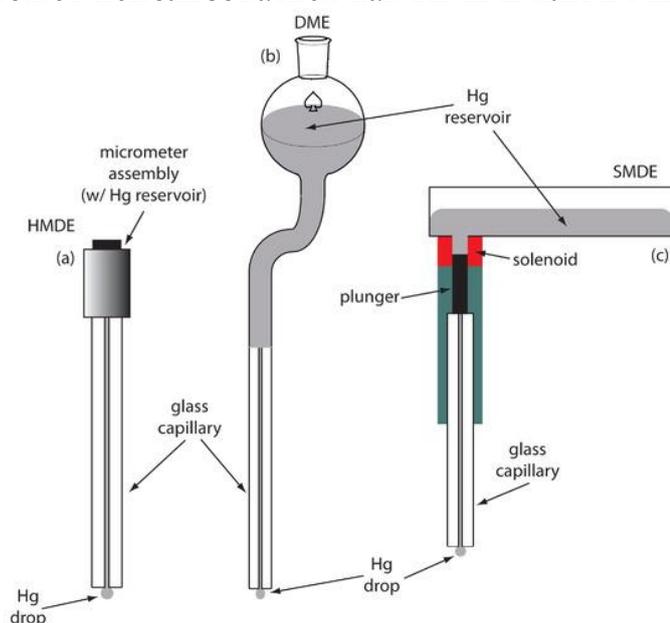


Рисунок 1 – Три примера ртутных электродов: (а) подвесной ртутный капельный электрод или HMDE; (б) капающий ртутный электрод или ДМЭ; и (с) статический ртутный капельный электрод или SMDE.

Существует еще один тип ртутного электрода: ртутный пленочный электрод. Твердый электрод - обычно углерод, платина или золото - помещают в раствор Hg^{2+} и удерживают на потенциале, где восстановление Hg^{2+} до Hg является благоприятным, образуя тонкую ртутную пленку на поверхности твердого электрода.

Ртуть имеет несколько преимуществ в качестве рабочего электрода. Возможно, наиболее важным преимуществом является его высокий перенапряжение для восстановления H_3O^+ до H_2 , что делает

доступные потенциалы такими отрицательными, как -1 В по сравнению с SCE в кислых растворах и -2 В по сравнению с SCE в основных растворах. Такая разновидность, как Zn^{2+} , которую трудно восстановить на других электродах без одновременного восстановления H_3O^+ , легко восстанавливается на ртутном рабочем электроде. Другие преимущества включают способность металлов растворяться в ртути, что приводит к образованию амальгамы, и способность легко обновлять поверхность электрода путем выдавливания новой капли. Одним из ограничений использования ртути в качестве рабочего электрода является легкость ее окисления. В зависимости от растворителя, ртутный электрод нельзя использовать при потенциалах более положительных, чем приблизительно от $-0,3$ В до $+0,4$ В по сравнению с SCE (рисунок 2).

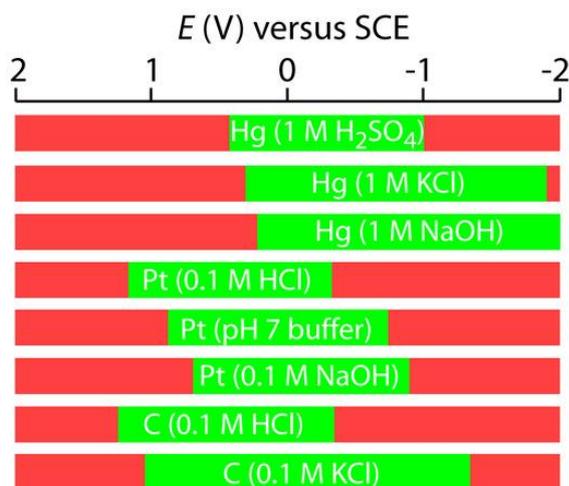


Рисунок 2 – Примерные потенциальные окна для ртутных, платиновых и углеродных (графитовых) электродов в кислых, нейтральных и основных водных растворителях. Полезные потенциальные окна показаны зеленым цветом; потенциалы красного цвета приводят к окислению или восстановлению растворителя или электрода.

Твердые электроды, сконструированные с использованием платины, золота, серебра или углерода, могут использоваться в диапазоне потенциалов, включая потенциалы, которые являются отрицательными и положительными по отношению к SCE (рисунок 3). Например, потенциальное окно для Pt-электрода простирается от примерно $+1,2$ В до $-0,2$ В по сравнению с SCE в кислых растворах и от $+0,7$ В до -1 В по сравнению с SCE в основных растворах. Твердый электрод может заменить ртутный электрод для многих вольтамперометрических анализов, которые требуют отрицательных потенциалов, и является электродом выбора при более положительных потенциалах. За исключением электрода из углеродной пасты, твердый электрод формируется в диск и герметизируется в конце инертной опоры с помощью электрического провода (рисунок 2). Углеродный пастообразный электрод изготавливают путем заполнения

полости на конце инертной подложки пастой, состоящей из частиц углерода и вязкого масла. Твердые электроды отличаются легкостью изменения поверхности электрода в результате адсорбции частиц раствора или образования оксидного слоя. По этой причине твердый электрод нуждается в частом восстановлении, либо путем применения соответствующего потенциала, либо путем полировки.

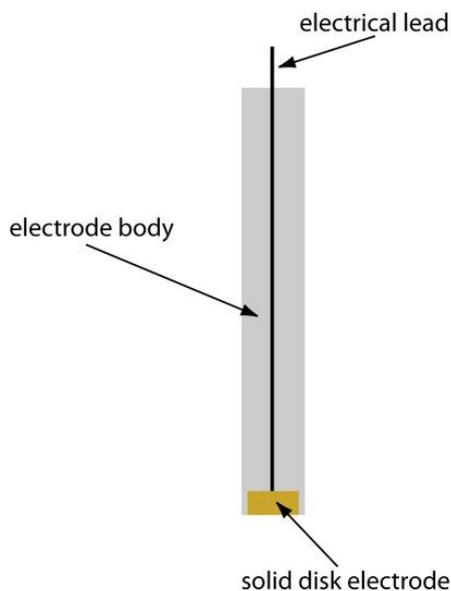


Рисунок 3 – Схематическое изображение сплошного электрода. Электрод выполнен в виде диска и запечатан в конце инертной полимерной опоры вместе с электрическим проводом

Типичное расположение вольтамперометрической электрохимической ячейки показано на рисунке 4.

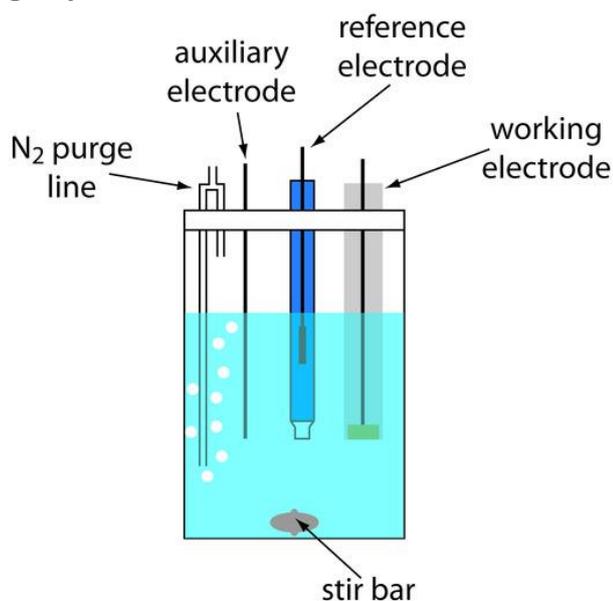


Рисунок 4 – Типичная электрохимическая ячейка для вольтамперометрии

В дополнение к рабочему электроду, контрольному электроду и вспомогательному электроду ячейка также включает в себя линию продувки N_2 для удаления растворенного O_2 и необязательную мешалку. Электрохимические ячейки доступны в различных размерах, что позволяет анализировать объемы раствора в диапазоне от более 100 мл до 50 мкл.

Ток в вольтамперометрии

Когда мы окисляем аналит на рабочем электроде, полученные электроны проходят через потенциостат на вспомогательный электрод, восстанавливая растворитель или какой-либо другой компонент матрицы раствора. Если уменьшить аналит на рабочем электроде, ток течет от вспомогательного электрода к катоду. В любом случае ток от окислительно-восстановительных реакций на рабочем электроде и вспомогательных электродах называется током Фарадея. В этом разделе мы рассмотрим факторы, влияющие на величину фарадеевского тока, а также источники любых нефарадеевских токов.

Поскольку интересующая реакция происходит на рабочем электроде, мы описываем фарадеевский ток, используя эту реакцию. Ток Фарадея из-за сокращения аналита является катодным током, и его знак положительный. Анодный ток обусловлен реакцией окисления на рабочем электроде, и его знак отрицателен.

Влияние кинетики переноса электрона на фарадеевский ток

Скорость массопереноса является одним из факторов, влияющих на ток в вольтамперометрии. Легкость, с которой электроны перемещаются между электродом и веществами, реагирующими на электроде, также влияет на ток. Когда кинетика переноса электрона быстрая, окислительно-восстановительная реакция находится в равновесии. В этих условиях окислительно-восстановительная реакция является электрохимически обратимой, и применяется уравнение Нернста. Если кинетика переноса электрона достаточно медленная, концентрация реагентов и продуктов на поверхности электрода не та, которая предсказывается уравнением Нернста, то в этом случае система является электрохимически необратимой.

В дополнение к току, возникающему в результате окислительно-восстановительных реакций (то, что мы называем фарадеевским током) ток в электрохимической ячейке включает и другие нефарадеевские источники. Предположим, что заряд на электроде равен нулю, и мы неожиданно изменили его потенциал, чтобы поверхность электрода приобрела положительный заряд. Катионы вблизи поверхности электрода реагируют на этот положительный заряд, мигрируя от электрода; анионы, с другой стороны, мигрируют к электроду. Эта миграция ионов происходит до тех пор, пока положительный поверхностный заряд электрода и отрицательный заряд раствора вблизи электрода не станут равными. Поскольку движение ионов и движение электронов неразличимы, в результате получается

небольшой недолговечный нефарадеевский ток, который мы называем зарядным током. Каждый раз, когда мы меняем потенциал электрода, течет переходный зарядный ток.

Миграция ионов в ответ на поверхностный заряд электрода приводит к образованию структурированной границы раздела электрод-раствор, которую мы называем *двойным электрическим слоем*, или *EDL*. Когда мы меняем потенциал электрода, зарядный ток является результатом реструктуризации EDL. Точная структура электрического двойного слоя не важна в контексте этой лекции, но вы можете обратиться к дополнительным ресурсам для получения дополнительной информации.

Остаточный ток

Даже в отсутствие аналита через электрохимическую ячейку протекает небольшой измеряемый ток. Этот остаточный ток имеет две составляющие: фарадеевский ток из-за окисления или восстановления следовых примесей и зарядный ток. Способы различения фарадеевского тока аналита и остаточного тока обсуждаются далее.

Форма вольтамперограмм

Форма вольтамперограммы определяется несколькими экспериментальными факторами, наиболее важными из которых являются то, как мы измеряем ток и включена ли конвекция как средство переноса массы. Как показано на рисунке 5, несмотря на обилие различных вольтамперометрических методов, некоторые из которых обсуждаются в этой главе, для вольтамперограмм существует только три распространенных формы.

Для вольтамперограммы на рисунке 5a ток увеличивается от фонового остаточного тока до предельного тока. Для вольтамперограмм на рисунках 5a и 5b мы измеряем ток как функцию приложенного потенциала. Мы также можем отслеживать изменение тока, Δi , после изменения потенциала. Результирующая вольтамперограмма, показанная на рисунке 5c, также имеет пиковый ток.

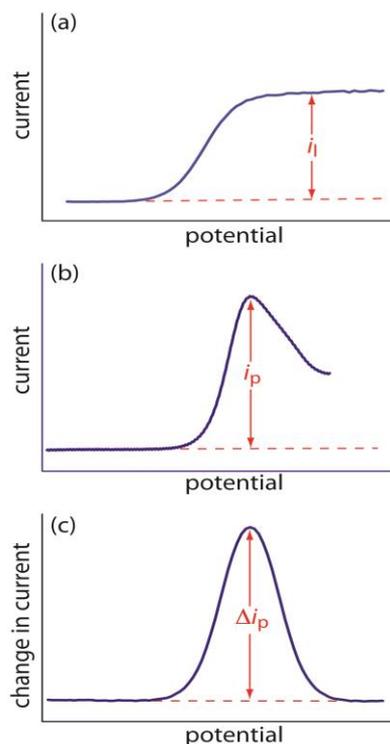


Рисунок 5 – Три общие формы для вольтамперограмм. Пунктирная красная линия показывает остаточный ток.

2. Количественные и качественные аспекты вольтамперометрии

Ранее мы описывали вольтамперограмму как электрохимический эквивалент спектра в спектроскопии. В этом разделе мы рассмотрим, как мы можем извлечь количественную и качественную информацию из вольтамперограммы. Для простоты мы ограничимся нашим лечением вольтамперограммами, подобными рисунку 5а.

Определение концентрации

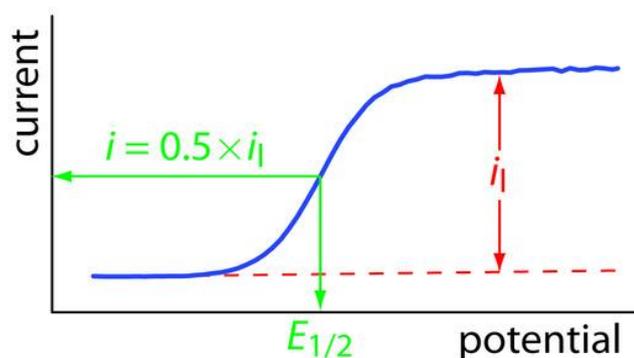


Рисунок 6 – Определение предельного тока i_l и полуволнового потенциала $E_{1/2}$ для вольтамперограммы на рисунке 5а.

В *вольтамперометрии* под нашим контролем находятся три важных экспериментальных параметра: как мы меняем потенциал, который мы прикладываем к рабочему электроду, когда мы решаем измерять ток, и выбираем ли мы перемешивать раствор. Не удивительно, что существует много различных вольтамперометрических методов. В этом разделе мы рассмотрим несколько важных примеров.

Полярография. Первая важная вольтамперометрическая технология, которая должна быть разработана, - полярография - использует ртутный капающий электрод. Как показано на рисунке 7, ток, протекающий через электрохимическую ячейку, измеряется при применении линейного линейного изменения потенциала.

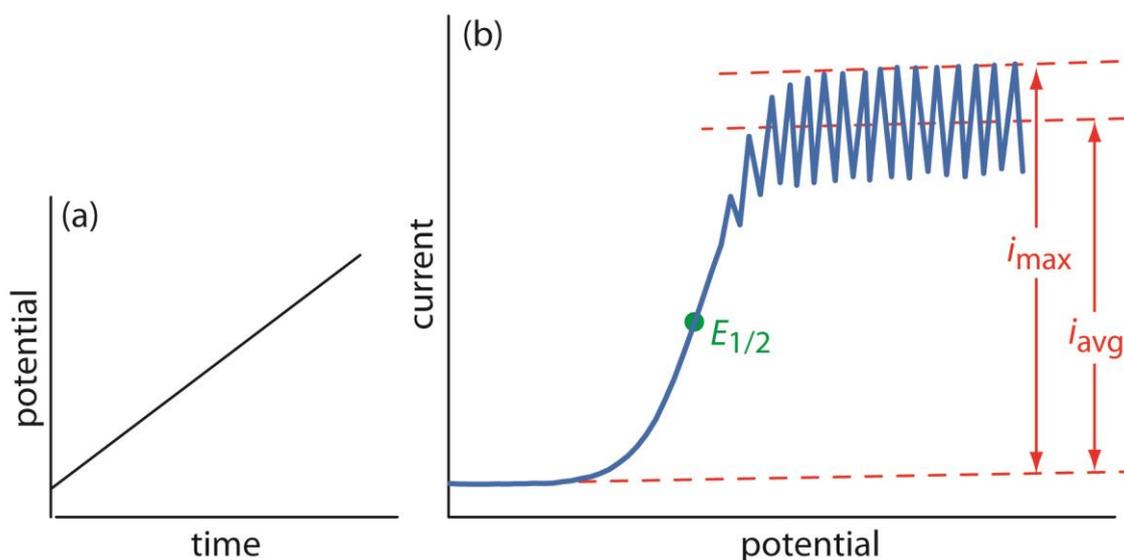


Рисунок 7 – Детали нормальной полярографии:
(а) линейный сигнал возбуждения потенциала и (б) результирующая вольтамперограмма

Хотя полярография имеет место в не перемешанном растворе, мы получаем ограничивающий ток вместо пикового тока. Когда капля ртути отделяется от стеклянного капилляра и падает на дно электрохимической ячейки, она смешивает раствор. Следовательно, каждая новая капля ртути превращается в раствор, состав которого идентичен объемному раствору. Колебания тока являются результатом роста капли ртути, что приводит к изменению площади рабочего электрода в зависимости от времени. Ограничивающий ток, который также называется диффузионным током, измеряется с использованием максимального тока I_{MAX} или среднего значения тока I_{AVG} . Соотношение между концентрацией анализируемого вещества, C_A , и предельным током определяется **уравнением Ильковича**.

$$I_{\max} = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_A = K_{\max} C_A$$

$$I_{\text{avg}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_A = K_{\text{avg}} C_A$$

где n – число электронов в окислительно-восстановительной реакции,
 D – коэффициент диффузии аналита,
 m – скорость потока Hg,
 t – время жизни капли,
 K_{\max} и K_{avg} – постоянные.

Полуволновой потенциал $E_{1/2}$ дает качественную информацию о окислительно-восстановительной реакции.

Нормальная полярография была заменена различными формами импульсной полярографии, некоторые примеры которых показаны на рисунке 8. Нормальная импульсная полярография (рис. 8а), например, использует серию потенциальных импульсов, характеризующихся циклом времени τ , импульс- время t_p , импульсный потенциал ΔE_p и изменение потенциала за цикл ΔE_s . Типичными экспериментальными условиями для нормальной импульсной полярографии являются $\tau \approx 1$ с, $t_p \approx 50$ мс и $\Delta E_s \approx 2$ мV. Начальное значение ΔE_p составляет ≈ 2 мV, и оно увеличивается на ≈ 2 мV с каждым импульсом. Ток измеряется в конце каждого потенциального импульса в течение приблизительно 17 мс, прежде чем вернуть потенциал к его начальному значению. Форма получившейся вольтамперограммы похожа на рисунок 7, но без колебаний тока. Поскольку мы применяем потенциал только для небольшой части срока службы капли, аналиту требуется меньше времени для окисления или восстановления и меньшего диффузионного слоя. В результате ток Фарадея при нормальной импульсной полярографии больше, чем при полярографии, что приводит к лучшей чувствительности и меньшим пределам обнаружения.

В дифференциальной импульсной полярографии (рис. 8б) ток измеряется дважды за цикл: в течение примерно 17 мс до подачи импульса и в течение примерно 17 мс в конце цикла. Разница в двух токах приводит к пиковой вольтамперограмме. Типичные экспериментальные условия для дифференциальной импульсной полярографии: $\tau \approx 1$ с, $t_p \approx 50$ мс, $\Delta E_p \approx 50$ мV и $\Delta E_s \approx 2$ мV.

Другие формы импульсной полярографии включают лестничную полярографию (рис. 8с) и прямоугольную полярографию (рис. 8d). Одно из преимуществ прямоугольной полярографии состоит в том, что мы можем сделать τ очень маленьким - возможно, всего 5 мс по сравнению с другими импульсными полярографиями - что может значительно сократить время анализа. Например, предположим, что нам нужно сканировать диапазон потенциалов 400 мV. Если мы используем нормальную импульсную полярографию с ΔE_s 2 мV/цикл и τ 1 с/цикл, то нам нужно 200 с для

завершения сканирования. Если мы используем прямоугольную полярографию с ΔE_s 2 мВ/цикл и τ 5 мс/цикл, мы можем завершить сканирование за 1 с. При такой скорости мы можем получить полную вольтамперограмму, используя одну каплю ртути!

Полярография широко используется для анализа ионов металлов и неорганических анионов, таких как IO_3^- и NO_3^- . Мы также можем использовать полярографию для изучения органических соединений с легко восстанавливаемыми или окисляемыми функциональными группами, такими как карбонилы, карбоновые кислоты и углерод-углеродные двойные связи.

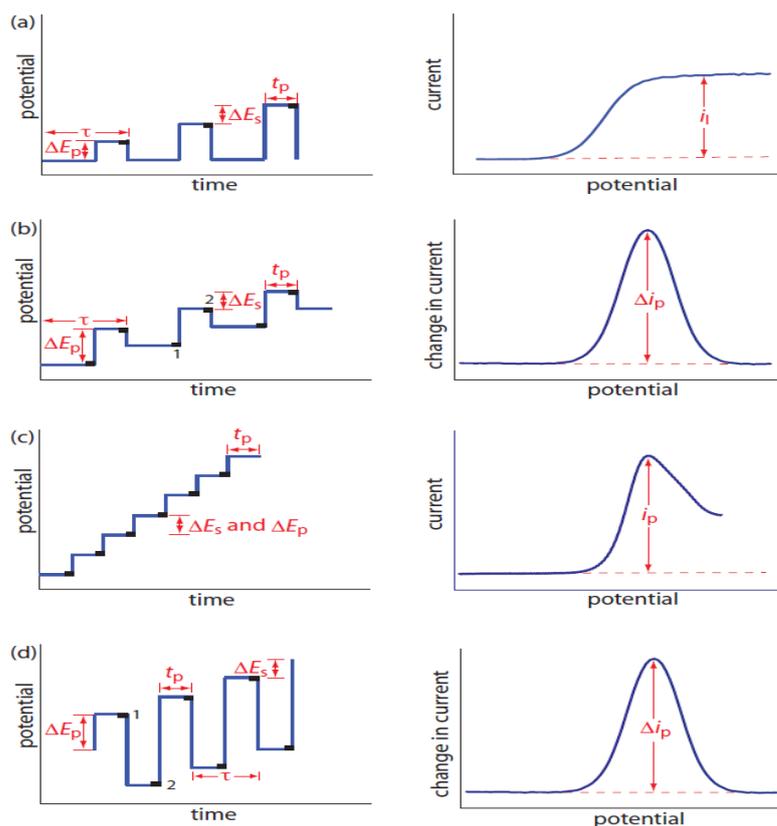


Рисунок 8 – Сигналы потенциального возбуждения и вольтамперограммы для (а) полярографии с нормальным импульсом, (б) дифференциальной полярографии с импульсом, (в) лестничной полярографии и (г) прямоугольной полярографии. Ток выбирается через промежутки времени, показанные черными прямоугольниками. При измерении изменения тока Δi ток в точке 1 вычитается из тока в точке 2.

Символы на диаграммах: τ - время цикла; ΔE_p - фиксированный или переменный потенциал импульса; ΔE_s - фиксированное изменение потенциала за цикл, а t_p - время импульса.

Количественный анализ. Вольтамперометрия использовалась для количественного анализа широкого спектра образцов, включая образцы окружающей среды, клинические образцы, фармацевтические составы, стали, бензин и нефть.

Выбор вольтамперометрической техники. Выбор вольтамперометрического метода зависит от характеристик образца, включая ожидаемую концентрацию аналита и местоположение образца. Например, амперометрия идеально подходит для обнаружения аналитов в проточных системах, включая анализ крови пациента *in vivo*, или в качестве селективного датчика для быстрого анализа отдельного аналита. Портативность амперометрических датчиков, которые аналогичны потенциометрическим датчикам, также делают их идеальными для полевых исследований. Хотя циклическая вольтамперометрия может использоваться для определения концентрации аналита, другие методы, описанные в этой главе, лучше подходят для количественной работы.

Импульсная полярография и стриппинг-вольтамперометрия часто взаимозаменяемы. Выбор того, какой метод использовать, часто зависит от концентрации аналита, а также от желаемой точности и точности. Пределы обнаружения для нормальной импульсной полярографии обычно составляют порядка от 10^{-6} М до 10^{-7} М, а для дифференциальной импульсной полярографии, лестничной и прямоугольной полярографии – от 10^{-7} М до 10^{-9} М. Поскольку мы концентрируемся аналит в полосовой вольтамперометрии, предел обнаружения для многих аналитов составляет всего от 10^{-10} М до 10^{-12} М. С другой стороны, ток в полосовой вольтамперометрии гораздо более чувствителен, чем импульсная полярография, к изменениям в экспериментальных условиях, которые может привести к худшей точности и точности. Мы также можем использовать импульсную полярографию для анализа более широкого спектра неорганических и органических аналитов, потому что нет необходимости сначала наносить аналит на поверхность электрода.

Стриппинг-вольтамперометрия также страдает от периодических помех, когда два металла, такие как Cu и Zn, объединяются, образуя интерметаллическое соединение в амальгаме ртути. Потенциал осаждения для Zn^{2+} является достаточно отрицательным, так что любой Cu^{2+} в образце также осаждается в капле или пленке ртути, что приводит к образованию интерметаллических соединений, таких как CuZn и CuZn₂. Во время этапа отпаривания цинк в интерметаллических соединениях десорбируется с потенциалами, близкими к потенциалу меди, уменьшая ток для цинка и увеличивая кажущийся ток для меди. Часто можно решить эту проблему, добавив элемент, который образует более сильное интерметаллическое соединение с мешающим металлом. Таким образом, добавление Ga^{3+} минимизирует интерференцию Cu при анализе на Zn путем образования интерметаллического соединения Cu и Ga.

Поправка на остаточный ток. При любом количественном анализе мы должны корректировать сигнал аналита для сигналов, поступающих из других источников. Общий ток в вольтамперометрии состоит из двух частей:

тока от окисления или восстановления аналита и фонового или остаточного тока, I_r :

$$I = I_A + I_r$$

У остаточного тока, в свою очередь, есть два источника. Одним из источников является фарадеевский ток от окисления или восстановления следовых примесей в образце, I_{int} . Другой источник - зарядный ток I_{ch} , который сопровождает изменение потенциала рабочего электрода:

$$I_r = I_{int} + I_{ch}$$

Мы можем минимизировать ток Фарадея из-за примесей, тщательно подготовив образец. Например, одной важной примесью является растворенный O_2 , который подвергается двухстадийному восстановлению: сначала до H_2O_2 при потенциале $-0,1$ В по сравнению с SCE, а затем до H_2O при потенциале $-0,9$ В по сравнению с SCE. Удаление растворенного O_2 путем барботирования инертного газа, такого как N_2 , через образец устраняет эту помеху. После удаления растворенного O_2 пропускание слоя N_2 поверх раствора предотвращает повторное попадание O_2 в раствор.

Существует два метода компенсации остаточного тока. Один метод состоит в том, чтобы измерить общий ток при потенциалах, где фарадеевский ток аналита равен нулю, и экстраполировать его на другие потенциалы. Одним из преимуществ экстраполяции является то, что нам не нужно получать дополнительные данные. Важным недостатком является то, что экстраполяция предполагает, что изменение остаточного тока с потенциалом является предсказуемым, что может быть не так. Второй, более строгий подход, заключается в получении вольтамперограммы для соответствующего образца-эталоны. Остаточный ток заготовки затем вычитается из общего тока образца.

3. Многокомпонентный анализ. Анализ образца с одним аналитом является простым. Вольтамперометрия является особенно привлекательным методом для анализа образцов, содержащих два или более аналитов. При условии, что аналиты ведут себя независимо, вольтамперограмма многокомпонентной смеси представляет собой сумму отдельных вольтамперограмм каждого аналита. Как показано на рисунке 9, если разделение между полуволновыми потенциалами или между пиковыми потенциалами является достаточным, мы можем независимо определить каждый аналит, как если бы он был единственным аналитом в образце. Минимальное разделение между полуволновыми потенциалами или пиковыми потенциалами для двух аналитов зависит от нескольких факторов, включая тип электрода и сигнал возбуждения потенциала. Для нормальной полярографии разделение должно быть не менее $\pm 0,2-0,3$ В, а дифференциальная импульсная вольтамперометрия требует минимального разделения $\pm 0,04-0,05$ В.

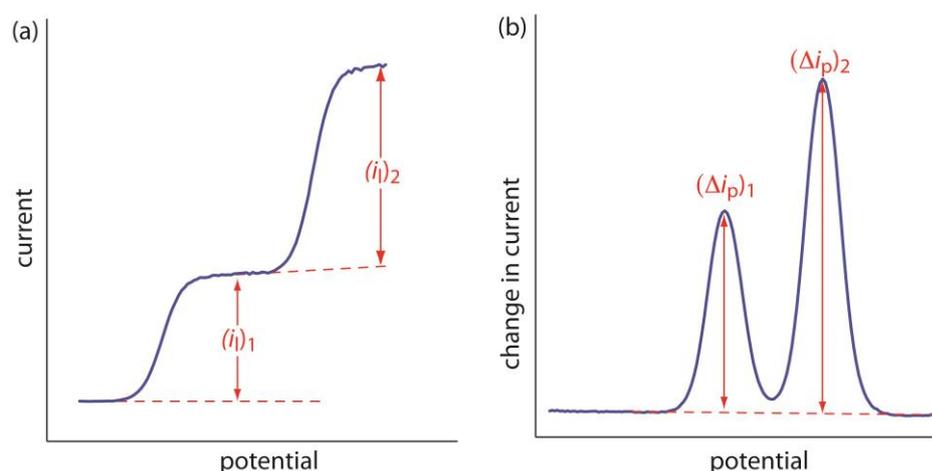


Рисунок 9 – Вольтамперограммы для образца, содержащего два аналита, показывающие измерение (а) предельных токов и (б) пиковых токов

Дифференциальная импульсная полярография и инверсионная вольтамперометрия могут использоваться для определения концентрации микроэлементов в различных клинических образцах, включая кровь, мочу и ткани. Определение содержания свинца в крови представляет значительный интерес. Поскольку концентрация свинца в крови настолько мала, анодная инверсионная вольтамперометрия часто является более подходящим методом. Однако анализ осложняется наличием белков, которые могут адсорбироваться на ртутном электроде, ингибируя либо осаждение, либо удаление свинца. Кроме того, белки могут предотвращать электроосаждение свинца посредством образования стабильных нелабильных комплексов. Переваривание и озоление образца крови сводит эту проблему к минимуму. Дифференциальная импульсная полярография полезна для рутинного количественного анализа лекарств в биологических жидкостях в концентрациях менее 10^{-6} М. Амперометрические датчики, использующие ферментные катализаторы, также имеют много клинических применений, некоторые примеры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Типичные амперометрические биосенсоры

Аналит	Фермент	Обнаруженные соединения
холин	холиноксидаза	H_2O_2
этиловый спирт	алкогольоксидаза	H_2O_2
формальдегид	формальдегиддегидрогеназа	NADH
глюкоза	глюкозооксидаза	H_2O_2
глутамин	глутаминаза, глутаматоксидаза	H_2O_2
глицерин	глицеролдегидрогеназа	NADH, O_2
лактат	лактатоксидаза	H_2O_2

Селективность в вольтамперометрии определяется разностью между полуволновыми потенциалами или пиковыми потенциалами, с минимальной разностью $\pm 0,2-0,3$ В для линейного сканирования потенциала и $\pm 0,04-0,05$ В для дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Мы можем улучшить селективность путем корректировки условий решения. Например, добавление комплексообразующего лиганда может существенно сместить потенциал, при котором вид окисляется или восстанавливается, до уровня, при котором он больше не мешает определению аналита. Другие параметры раствора, такие как рН, также могут быть использованы для улучшения селективности.

4. Кулонометрия. Кулонометрия основана на исчерпывающем электролизе аналита. Под исчерпывающим пониманием подразумевается, что аналит полностью окисляется или восстанавливается на рабочем электроде или что он полностью реагирует с реагентом, образующимся на рабочем электроде. Существует две формы кулонометрии: кулонометрия с контролируемым потенциалом, в которой мы применяем постоянный потенциал к электрохимической ячейке, и кулонометрия с контролируемым током, в которой мы пропускаем постоянный ток через электрохимическую ячейку.

Во время электролиза общий заряд Q в кулонах, проходящих через электрохимическую ячейку, пропорционален абсолютному количеству аналита по закону Фарадея:

$$Q = n F N_A$$

где n - число электронов на моль аналита,

F - постоянная Фарадея (96487 Кл/моль),

N_A – число Авогадро.

При прохождении постоянного тока I , полный заряд:

$$Q = I t_e$$

где t_e - время электролиза.

Если ток меняется со временем, как это происходит в кулонометрии с управляемым потенциалом, то общий заряд

$$Q = \int I(t) dt$$

Чтобы получить точное значение для N_A , весь ток должен быть использован для окисления или восстановления аналита. Другими словами,

кулонометрия требует 100% эффективности тока - или точно измеренной эффективности тока, установленной с использованием стандарта.

Кулонометрия с управляемым потенциалом

Самый простой способ обеспечить 100% -ную эффективность по току - это удерживать рабочий электрод при постоянном потенциале, выбранном таким образом, чтобы аналит реагировал полностью без одновременного окисления или уменьшения мешающих частиц. По мере электролиза концентрация аналита уменьшается, как и ток. Результирующий профиль тока в зависимости от времени для кулонометрии с контролируемым потенциалом показан на рисунке 10. Интегрирование площади под кривой от $t = 0$ до $t = t_e$ дает общий заряд. В этом разделе мы рассмотрим экспериментальные параметры и инструменты, необходимые для разработки кулонометрического метода анализа с контролируемым потенциалом.

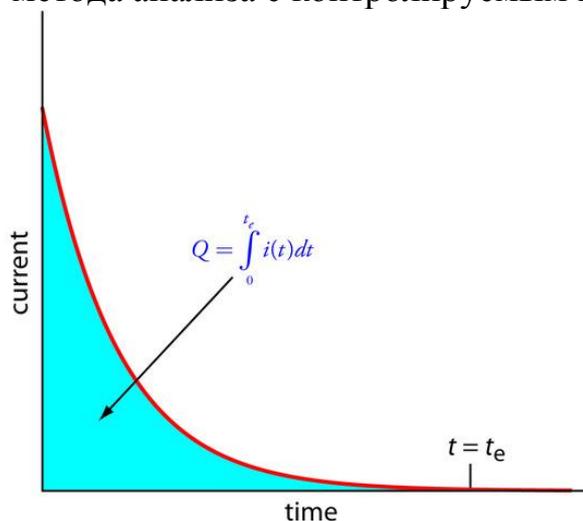
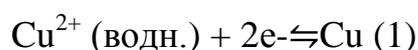


Рисунок 10 – Текущий в зависимости от времени для кулонометрического анализа с контролируемым потенциалом. Измеренный ток показан красной кривой. Интегрированная область под кривой, показанная синим цветом, представляет собой общий заряд

Выбор постоянного потенциала

Чтобы увидеть, как выбрать подходящий потенциал для рабочего электрода, давайте разработаем кулонометрический метод с постоянным потенциалом для Cu^{2+} , основанный на его восстановлении до металлического меди на рабочем электроде Pt:



На рисунке 11 показана лестничная диаграмма для водного раствора Cu^{2+} . Из релейной диаграммы мы знаем, что реакция 1 предпочтительна,

когда потенциал рабочего электрода более отрицательный, чем +0,342 В по сравнению со стандартным водородным электродом. Однако для обеспечения 100% -ной эффективности тока потенциал должен быть достаточно более положительным, чем +0,000 В, чтобы восстановление H_3O^+ до H_2 не вносило существенного вклада в общий ток, протекающий через электрохимическую ячейку.

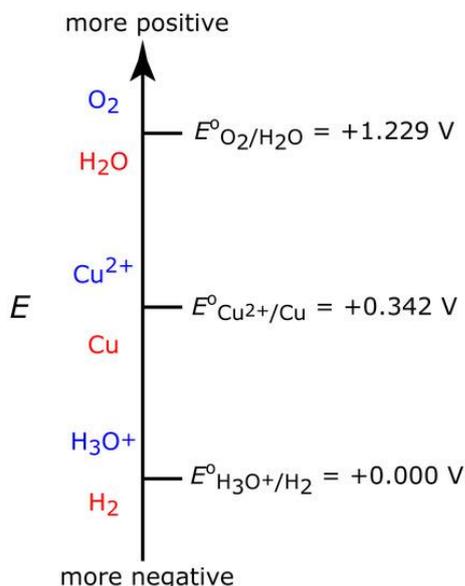


Рисунок 11 – Лестничная диаграмма для водного раствора Cu^{2+} , показывающая этапы восстановления O_2 до H_2O , Cu^{2+} до Cu и H_3O^+ до H_2 . Для каждого этапа окисленные частицы выделены синим цветом, а восстановленные - красным.

Мы можем использовать уравнение Нернста для реакции 1, чтобы оценить минимальный потенциал для количественного восстановления Cu^{2+} :

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.059162 \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]. \quad (2)$$

Если мы определяем количественный электролиз как тот, в котором мы уменьшаем 99,99% Cu^{2+} до Cu , тогда концентрация Cu^{2+} при t_e

$$[\text{Cu}^{2+}]_{t_e} = 0,0001 \times [\text{Cu}^{2+}]_0, \quad (3)$$

где $[\text{Cu}^{2+}]_0$ - начальная концентрация Cu^{2+} в образце. Подставляя уравнение 3 в уравнение 2, мы можем рассчитать требуемый потенциал:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.059162 \log_{10} 0.0001 \times [\text{Cu}^{2+}]_0.$$

Если начальная концентрация Cu^{2+} составляет, например, $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, то потенциал рабочего электрода должен быть более отрицательным, чем

+0,105 В, чтобы количественно снизить Cu^{2+} до Cu . Обратите внимание, что при этом потенциале H_3O^+ не снижается до H_2 , сохраняя 100% КПД по току. Исходя из рельефной диаграммы на рисунке 2, вы можете ожидать, что применение потенциала <0,000 В частично уменьшит H_3O^+ до H_2 , что приведет к КПД по току, который составляет менее 100%. Причина, по которой мы можем использовать такой отрицательный потенциал, состоит в том, что скорость реакции восстановления H_3O^+ до H_2 очень низкая на Pt-электроде. Это приводит к значительному перенапряжению (необходимости применять более положительный или более отрицательный потенциал, чем предсказано термодинамикой) которое сдвигает E_0 для окислительно-восстановительной пары $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ до более отрицательного значения.

Минимизация времени электролиза

В кулонометрии с контролируемым потенциалом ток уменьшается со временем. В результате скорость электролиза становится медленнее, и для полного электролиза аналита может потребоваться длительное время. Поскольку время является важным фактором при выборе и разработке аналитических методов, нам необходимо учитывать факторы, влияющие на время анализа.

Мы можем аппроксимировать изменение тока как функцию времени на рисунке 1 экспоненциальным затуханием; таким образом, ток в момент времени t :

$$I = i_0 e^{-kt}$$

где i_0 – ток при $t = 0$,

k – константа скорости, которая прямо пропорциональна площади рабочего электрода и скорости перемешивания, и которая обратно пропорциональна объему раствора.

Для исчерпывающего электролиза, при котором мы окисляем или уменьшаем 99,99% аналита, ток в конце анализа, т. е.

$$I \leq 0,0001 \times i_0.$$

Трехэлектродный потенциостат используется для установки потенциала в кулонометрии с контролируемым потенциалом. Рабочие электроды обычно бывают одного из двух типов: цилиндрический Pt-электрод, изготовленный из платиновой марли, или бассейн Hg. Большое перенапряжение для восстановления H_3O^+ при Hg делает его предпочтительным электродом для аналита, требующего отрицательного потенциала. Например, потенциал более отрицательный, чем -1 В по сравнению с SHE, возможен на электроде Hg, но не на электроде Pt, даже в очень кислом растворе. Поскольку ртуть легко окисляется, она менее полезна, если нам необходимо поддерживать потенциал, положительный по

отношению к SHE. Платина является предпочтительным рабочим электродом, когда нам нужно приложить положительный потенциал (рисунок 12).



Рисунок 12 – Пример цилиндрического Pt-марлевого электрода для кулонометрии с контролируемым потенциалом. Показанный здесь электрод имеет диаметр 13 мм и высоту 48 мм, и его изготавливают из проволоки Pt диаметром приблизительно 0,15 мм. Поверхность электрода имеет 360 отверстий / см² и общую площадь поверхности около 40 см²

Вспомогательный электрод, который часто представляет собой Pt провод, отделённый солевым мостиком от аналитического раствора. Это необходимо для предотвращения реакции продуктов электролиза, генерируемых на вспомогательном электроде, с аналитом и вмешательства в анализ. Насыщенный каломельный или Ag/AgCl-электрод служит в качестве электрода сравнения. Если продукт кулонометрии с контролируемым потенциалом образует осадок на рабочем электроде, то мы можем использовать изменение массы электрода в качестве аналитического сигнала. Например, если мы применяем потенциал, который уменьшает Cu²⁺ до Cu на рабочем Pt-электроде, разница в массе электрода до и после электролиза является прямым измерением количества меди в образце. Мы называем аналитическую технику, которая использует массу в качестве сигнала, гравиметрической, а анализ – электрогравиметрией.