**Дәрістер 10-11.**

**14.5 Вольтамперометриялық әдістер**

Электролиттік ұяшықта поляризацияланатын индикаторлы және поляризацияланбайтын салыстырмалы электродтар көмегімен поляризациялық қисықтарды, яғни вольтамперограммаларды алуға негізделген әдістерді вольтамперометриялық әдістер деп атайды. Вольтамперограммалар анықталатын зат, яғни микроэлектродта тотығатын немесе тотықсызданатын деполяризаторлар туралы сапалық та, сандық та мәліметтер алуға, сонымен қатар электродтық процестердің сипаты туралы мәліметтер алуға мүмкіндік береді.

Қазіргі кездегі вольтамперометрия – бұл сезімталдығы өте жоғары және өте жылдам әдіс. Оны бейорганикалық, органикалық заттарды және басқа да объектілерді геохимиялық, биохимиялық, медициналық, фармацевтикалық талдауда қолдану мүмкіншілігі бар. Вольтамперометрия заттардың өте аз мөлшерін анықтаудағы ең қолайлы әдіс деуге болады. Оның артықшылықтарының бірі ретінде бір уақытта бірнеше компонентті анықтау мүмкіншілігін айтуға болады.

* + 1. **Полярографиялық анализ**

Полярографиялық анализді ең алғаш чех ғалымы Ярослав Гейровский 1922 жылы ұсынған Полярографиялық анализде катод ретінде тамшылап тұрған сынап электроды қолданылады. Тамшылы сынап электроды дегеніміз сыртқы диаметрі 3–7мм, ішкі диаметрі – 0,05– 0,1мм болатын шыны капиллер арқылы алынатын Hg – тамшысы. Капиллярдан 2–7 сек аралығында сынап тамшылап ағып тұрады. Әрбір капиллярдың өзіне тән ерекшелігі, яғни сипаттамасы болады. Мысалы; 1) тамшылау жылдамдығы: *m* өлшем бірлігі, г/сек, яғни 1 секундта ағып өтетін *Hg–*тың мөлшері деген сөз; 2) тамшылау периоды: *t,* сек 10-15 тамшының пайда болып, үзіліп түсу уақытын анықтап, осыуақытты тамшы санына бөліп, тамшылау периодын анықтайды. Тамшылау периоды ерітіндінің потенциалына байнанысты болады. Сынап тамшысының массасын (10-15 тамшысы) аққан уақытына бөліп, сынаптың тамшылау жылдамдығын анықтайды.

Басқа электродтарға қарағанда, тамшылы сынап электродының бірқатар ерекшеліктері бар:

1) Сынаптың тамшылап тұруы электрохимиялық процестің үнемі жаңарып тұратын таза электрод бетінде жүруін қамтамасыз етеді.

2) Сынап электродында H2 жоғары кернеумен бөлінеді, сол себепті сынап электродында электртерістігі жоғары металдарды анықтауға және олардың қасиеттерін зерттеуге болады.

3) Сынап электродына оң потенциалды да беруге болады. Сынаптың тотығу потенциалы ерітінді табиғатына байналысты +0,4В жуық болады. Яғни сынап электродында кейбір тотығу және көптеген тотықсыздану реакцияларын зерттеуге болады.

4) Анықталатын зат электродта өте аз мөлшерде тотықсызданады да, оның ерітінді көлеміндегі концентрациясы өзгермейді десе де болады. Сондықтан бір ерітіндіден бірнеше (ондаған) полярографиялық толқынды алуға болады.

Сонымен, сулы ерітінділерде тамшылы сынап электродын +0,4-2,6В потенциал аралығында электрохимиялық процестерді зерттеуге болады.

Осы айтылғандардан, сынап электродының ешқандай кемшілігі жоқ екен деп ойлап қалуға болмайды. Сынап, электродының мынадай кемшіліктері де бар: 1) Оң потенциалдың жоғары мәнінде *Hg* – тотығуы байқалады;2) *Hg* – электродында электродтық процестерді жоғары температурада зерттеуге болмайды, яғни зерттеуді 80о-тан төмен температурада ғана жүргізуге болады.

Полярографиялық анализде вольтамперлік қисықтар алынады. Сондықтан полярографиялық анализді вольтамперометриялық әдістің бір түрі ретінде қарастырады.

14.43-суретте полярографиялық құрылғының ринципиальды сызбасы мен қарапайым полряографиялық ұяшық берілген.

Электродтарға сырттан берілетін кернеу катодты және анодты поляризациялауға жұмсалады:

*E = Ea – Ek +* *іR*

бұндағы *іR* – ерітінді кедергісі, *Еа* – анодты, *Ек* – катодты потенциал.

Полярографияда қолданылатын бір электрод поляризацияланбайтын болғандықтан, оның потенциалы тұрақты болады.

*E = const – Ek + іR* немесе *E = Eа – const + іR.*

N2

1

Hg

3

4

5

6

N2

2

*а) б)*

*14.43-сурет. Полярографиялық құрылғының принципиальды сызбасы (а) және қарапайым полярографиялық ұяшық (б):*

*а) ЭҰ – электролиттік ұяшық; Е – тұрақты ток көзі; АБ – калибрленген кедергі; С –тұйықтағыш; V – вольтметр; Г – гальванометр.*

*б) 1. шыны капилляр; 2. полиэтилен түтік; 3. сынап құйылған резервуар; 4. газ үрлейтін түтік; 5. ерітіндіні ауыстыратын воронка; 6. ыдыс түбіне құйылған сынап.*

Индикаторлы электродта пайда болатын токтың мөлшері 10–6 – 10–5*А* шамасында болады. Ерітінді кедергісін *іR* күшті электролиттер қосып азайтуға болады. *іR* – дің мәні өте аз шама, ол 10–3 – 10–2 сәйкес болады.Сондықтан оны ескермеуге де болады. Олай болса, *Е=const–Ek* немесе *Е= Eа– const,* яғни сырттан беретін кернеу тек қатодтың немесе анодтың потенциалын өзгертуге кетеді.

Полярографиялық «ток – потенциалң қисығын алу үшін индикаторлы электродқа берілген потенциалды өзгерте отырып, токтың өзгеруін гальванометрді қолданып бақылайды. Ток күші мен потенциалдың арасындағы байланысты көрсететін полярографиялық қисықты вольтамперлік немесе поляризациялық қисық, полярограмма немесе полярографиялық толқын деп атайды (14.43-сурет). Оның жалпы түрі мынадай болады. Алғашында кернеуді қосқанда жүйеден ток өтпейді: *ОА* бөлігі.

Екінші электродпен салыстырғандағы анықтайтын заттың тотықсыздану потенциалының мәніне жеткенде ток өсе бастайды (*АВ* бөлігі). Потенциалды одан әрі өзгерткенде, ток алғашында өседі де, содан соң тұрақты болып қалады (*ВС*).

I Д

С

В

О

А

*E1/2*

*– E, В*



*I, мкА*

*14.43-сурет.*

*Полярограмма және*

*оның сипаттамалары*

**Қалдық ток.** Полярографиялық қисықтың *ОА* – бөлігін қалдық ток деп атайды. Бұл бөлікте анықтайтын зат электрохимиялық реакцияға қатыспайды, пайда болған токтың мәні өте аз. Қалдық ток екі құрамнан тұрады. Біріншісі – ерітіндіде берілген потенциалдарда тотықсызданатын қоспалармен анықталатын Фарадей тогы. Өте таза ерітінділерде де жүретін қоспаның бірі – еріген оттегі. Ауамен қаныққан ерітіндідегі оттегінің мөлшері ~ 2,5Һ10–4 моль/л болады. Оттегі тамшылы сынап катодында екі сатымен тотықсызданады. Бірінші сатысы асқын тотыққа дейін тотықсыздану:

 (қышқыл ортада)

 (нейтралды не сілтілі ортада).

Екінші сатысы асқын тотықтың су не гидроксид ионына дейін тотықсыздануы:

(қышқыл ортада)

 (сілтілі ортада)

Оттегінің тотықсыздануы нәтижесінде 2-полярографиялық толқын пайда болады, біріншісі +0,10,0В, екіншісі –0,9–1,0В те басталады (14.44-сурет). Анықтайтын зат иондарына сәйкес дұрыс полярографиялық толқын алу үшін ерітіндідегі оттегін жою керек. Ол үшін ерітіндіден 10–15 минуттай инертті газ жіберіп (азот, агрон, гелий) үрлейді.

6

4

1,9

1,5

1,1

0,7

0,3

- E, B

2

I, MкА

*14.44-сурет*

Егер ерітінді ортасы нейтралды не сілтілі болса, ерітіндіге қатты сульфит салып, О2 – байланыстыруға болады. *2Na2SO3+O2→2Na2SO4*. 100 мл ерітіндіге салынған 0,1 г *Na2SO3* 5 минут ішінде *О2* – толық жояды. Қалдық токтың екінші құрамы конденсаторлы ток. Бұл қос электрлік қабатты зарядтауға кететін ток, яғни үнемі жаңарып тұратын сынап электродының бетінде қос электрлік қабатын құруға жұмсалатын зарядталған иондар электродтың беткі қабатында разрядталмайды. Олар тек қос электрлік қабатын не конденсаторды түзеді. Электродқа беретін теріс потенциал артқанда конденсаторлы токтың да мәні артады. Сонымен қалдық тоғы *іr*; Фарадей тогы – *іf* және конденсаторлы – *іс* токтардан тұрады: *іr= іf+іc*.

Қалдық токтың мәні 10–7*А* шамасында болады, сондықтан анықтайтын заттың концентрациясы аз болса (~10–5моль/л) бұл токты еске алу керек.

**Қаныққан ток.** Полярографияда анықтайтын заттың концентрациясын қаныққан токтың мәнін өлшеп табады. Полярографиялық қисықта қаныққан ток электродтың беткі қабатына иондардың келу жылдамдығы оның тотықсыздану жылдамдығына теңескенде пайда болады. Электродтың беткі қабатына қанша ион келсе, сонша ион толық тотықсызданып кетеді. Қаныққан токты сандық анализде пайдалану үшін оның мәні анықталатын заттың концентрациясына тікелей тәуелді болу керек: *Іn=KC.* Мұндай жағдайды таңдап алу үшін анықтайтын бөлшектердің электродтың бетіне қандай күштердің әсерінен келетінін қарастыру қажет. Негізінде ондай үш күшті қарастыруға болады: 1) Миграция – иондардың электродқа электростатикалық күш нәтижесінде тартылуы. Электродқа оған қарама-қарсы зарядталған кез келген иондар тартылады. Миграция күшін жою үшін анықтайтын ерітіндіге көп мөлшерде (~ 100 есе артық) индифферентті электролит құяды. Мұндай электролитті полярографияда фон деп атайды. Егер электродтың бетіне тартылған иондар берілген потенциалда разрядталмаса (индифферентті) оның электродтың зарядына сәйкес мөлшері электродтың бетінде қалады да, басқа иондар әрмен қарай ерітіндіден электродқа тартылмайды. Сондықтан фон қатысында анықтайтын иондардың электродқа миграция күші нәтижесінде тартылуы болмайды. 2) Конвекция – иондардың электродқа араласу күшінің нәтижесінде келуі. Бұл күшті жою үшін полярографияда ерітіндіні араластырмай және tо–ны тұрақты етіп ұстайды. 3) Диффузия – иондардың электродқа концентрациялардың айырымы нәтижесінде келуі. Диффузия жылдамдығы анықтайтын ионның ерітіндідегі (*С*) және электродтың беткі қабатындағы (*Со*) концентрациялар айырымына тікелей пропорционалды, яғни диффузия жылдамдығы ≈ .

Полярографияда миграция және конвекция күштері жойылатындықтан, иондар электродтың беткі қабатына тек диффузия күші нәтижесінде келеді, бұл біріншіден. Екіншіден  екені белгілі. Қаныққан токқа жеткенде  *О*-ге ұмтылады, яғни *І=KCOх.* Бұдан қаныққан диффузиялы токтың мәні разрядталатын бөлшектердің ерітіндідегі концентрациясына пропорциональды екенін көруге болады.

Диффузиялық токтың мәні сынап тамшысының массасына және бір тамшының пайда болу уақытына байланысты болады. Бұл байланысты Илькович теңдігі арқылы көрсетсек:

*І =605 Һ n Һ D 1/2 Һ m 2/3 Һ t 1/6 Һ COх.*

Бұндағы: *І* – қаныққан диффузиялық ток; *С* – электрактивті бөлшектің концентрациясы, *ммоль/л*; *n* – электрохимиялық реакцияға қатысатын электрондар саны. *D* – анықтайтын бөлшектің диффузиялық коэффициенті, *см2/сек*; *m* – сынап тамшысының массасы, *мг/с*; *t* – бір тамшының пайда болу уақыты, *с*; *m 2/3Һt 1/6* – капиллярдың сипаттамасы. Илькович теңдігінен қаныққан токтың капиллярдың сипаттамасына тікелей тәуелді екенін көруге болады. Яғни капиллярдың сипаттамасы өзгерсе қаныққан токтың мәні де өзгереді. Диффузиялық коэффициенттің мәні ерітінді құрамына байланысты болады. Ерітінді құрамы өзгерсе, оның тұтқырлығы және диффузияға ұшырайтын бөлшектердің құрамы өзгереді.

Сондықтан полярографиялық анализде қаныққан токтың мәні тек қана анықтайтын бөлшектердің концентрациясына тәуелді болуы үшін диффузиялық коэффициент пен капиллярдың сипаттамасы өзгермейтін жағдай жасау қажет. Кей жағдайда вольтамперлік қисықтың қаныққан токқа ауысқан жерінде токтың күрт өсуі байқалады, бұны полярографиялық максимум деп атайды (14.45-сурет).

Полярографиялық максимумның пайда болу себебі ретінде:

* сынаптың беті біркелкі поляризацияланбауын;
* сынап тамшысы айналасындағы ерітіндінің тамшы қозғалысына байланысты араласуын (яғни анықтайтын ионның электрод бетіне келу жылдамдығының артуын) айтуға болады.

- E, B

I, MкА

Полярографиялық максимумды жою үшін ерітіндіге органикалық беттік активті заттардың (БАЗ) аз мөлшерін қосады. Мысалы: желатин, агар-агар, столярлы клей, тағы басқалары.

**Полярографиялық толқын теңдігі**

Бұл теңдікті қисықтың АВ бөлігін (14.43-сурет) қолданып қорытып шығаруға болады. Бұл бөлікте Hg – электродының потенциалы мен ток күші бір-біріне байланысты екенін көруге болады. Потенциал теріс мәнге ауысқан сайын ток күші артады.

Егер электродта металл ионы тотықсызданса және бұл процесс қайтымды болса, электрохимиялық реакцияны былай жазуға болады:

 

 – металл амальгамасы. Егер бұл реакцияның жылдамдығы металл иондарының электрод бетіне тасымалдану жылдамдығына тең болса, онда ток күшінің мәні тотықсызданатын бөлшектердің концентрациясына тәуелді болады. Бұл жағдайда *АВ* – бөлігінің кез келген нүктесіне сәйкес потенциал: 

Нернст теңдігімен анықталады.

Бұндағы: - тамшылы сынап электродының беткі қабатындағы анықтайтын ионның тотыққан және тотықсызданған түрлерінің концентрациялары.

Полярографиялық толқынның АВ бөлігінде  ал қаныққан токтың мәні *І*=*KҺCOх.*Осы теңдіктерден: ; ал .

Екінші жағынан, полярографиялық толқынның кез келген нүктесінде ток күші заттың тотықсызданған түрінің концентрациясына тікелей пропорционалды: , бұдан . Енді  мәндерін Нернст теңдігіне қойып мынадай теңдік алсақ: . *K, K1* – анықтайтын заттың тотыққан және тотықсызданған түрлеріне сәйкес Илькович константалары.

  


*D* – деполяризатордың тотыққан түрінің, ал *D1* – деполяризатордың тотықсызданған түрінің диффузиялық коффициенттері. Яғни, басқаша айтқанда *D1* – металл атомдарының сынаптағы, ал *D* – металл иондарының ерітіндідегі диффузиялық коэффициенттері.



Полярографиялық толқындағы қаныққан токтың жартысына (*і=І/2*) сәйкес нүктені жартылай толқын потенциалы деп атайды.

.

Жартылай толқын потенциалының мәні деполяризатор концентрациясына да, ток күшіне де тәуелді емес.

Сонымен полярографиялық толқын теңдігі:

.

Оны график түрінде былай көрсетуге болады (14.47-сурет).





E1/2

0

+ 1

-1

- E, B



I, МкА

E 1/2

- E, B

*a)*

*б)*

*14.47-сурет. Жартылай толқын потенциалын полярограммадан (а) және полярографиялық толқын теңдігі (б) бойынша анықтау*

Е1/2 – жартылай толқын потенциалын сапалық анализде қолданады. Сандық поярографиялық анализді әртүрлі әдістермен жүргізуге болады. Полярографиялық жолмен заттың 10–3 – 10–6 *моль/л* мөлшерін анықтайды.

*1) Градуирлеу графигін қолдану әдісі.*

Бұл әдісте анықтайтын концентрацияны өлшенген диффузиялық токтың мәнінен градуирлі графикті қолданып табады. Градуирлі график алу үшін бірнеше стандартты ерітінді дайындап, олардың полярографиялық қисығын алады (14.48-сурет, *а*)). Әр концентрацияға сәйкес диффузиялық токтың мәнін табады. Содан соң абсцисса өсіне концентрацияның мәнін, ал ордината өсіне әр концентрацияға сәйкес диффузиялық токтың мәнін салып, *диффузиялық ток – концентрация* графигін алады. Бұл график координат осінің О – нүктесінен өтетін түзу сызық (14.48-сурет, *б*)).

0

H, MM

1

с·104, М

2

3

4

5

*а)*

5

*б)*

4

3

2

1

*14.48-сурет. Стандартты ерітінділерді қолданып концентрацияны анықтаудың градуирленген графигі*

*2) Стандартты ерітінді әдісі.* Бұл әдіс анализдейтін заттың концентрациясын оның диффузиялық тогын концентрациясы белгілі стандартты ерітіндінің (Сст) диффузиялық тогымен салыстырып табады. Ол үшін екі ерітіндінің поляризациялық қисығын бірдей жағдайда алады, яғни: бірдей капилляр, бірдей фон, to=const және гальванометрдің сезімталдығы да тұрақты болуы қажет. Сст -ға сәйкес диффузиялық ток – *Іст*, ал *Сх* –қа сәйкес диффузиялық ток – *Іх* болса, онда *Сх=ІхҺCст/Іст.*

*3) Стандартты қосу әдісі.*

Алдымен анализдейтін ерітіндінің полярографиялық қисығын алады, содан соң осы ерітіндіге концентрациясы белгілі анықтайтын заттың қаныққан токты екі есе арттыратындай мөлшерін қосып, екінші поляризациялық қисықты алады. Бұл жағдайда алғашқы қаныққан токтың мәні (*І*) қосылған стандарттың концетрациясына (ΔС) пропорционалды (Δ*І*) өседі. Осындай Δ*І*/*І*=ΔС/С; С=ΔСҺ*І*/Δ*І* – анықтайтын заттың концентрациясын табады.

Полярографиялық анализді жүргізу үшін әртүрлі полярографтар ППТ–1, ПУ–1 қолданады.

* + 1. **Амперометриялық титрлеу әдісі**

Амперометриялық титрлеу әдісі – бұны анализдің титрлеу әдісі деп **те** немесе полярографиялық әдістің бір түрі деп те айтса болады. Амперометриялық әдіс – ток күшінің ерітіндідегі электрохимиялық реакцияға қатысатын иондар концентрациясына тәуелділігіне негізделген. Амперометриялық титрлеу мен полярография арасындағы байланысты былай көрсетуге болады (14.49-сурет).

• •

I, мкA

Е1 Е, В

С1

С2

С3

С4

V, мл

а)

б)

*14.49-сурет. Электрактивті заттың С1 > С2 > С3 > С4 концентрацияларына сәйкес вольтамперограммалары (а) және (б) электродтық потенциалдың Е1 мәніндегі осы заттың амперометриялық титрлеу қисығы*

Амперометриялық титрлеуде әртүрлі реакциялар қолданы­лады: 1) тұндыру реакциялары, мысалы: калий ферроцианиді­мен титрлеу; 2) тотығу-тотықсыздану реакциясы, мысалы: ванадат иондарын екі валентті темір иондарымен титрлеу; 3) комплекс түзу реакциялары, мысалы: Ca2+ ионын натрийдің этилендиаминтетраацетаты (ЭДТА) – ерітіндісімен титрлеу.

Амперометриялық әдісте электрохимиялық реакцияға анықталатын реагент пен титранттың біреуінің қатысуы жеткілікті. Осыған байланысты әртүрлі титрлеу қисықтарын алуға болады.

Егер электрохимиялық реакцияға анықталатын ион қатысатын болса, титрант қосқан кезде тұнба немесе нашар диссоциацияланатын заттар түзіліп, анықталатын зат концентрациясы кемиді. Осыған байланысты *І* – күші де кемиді (14.50-сурет (*а*)). Мысалы:



Анықталатын зион электродта тотығу-тотықсыздану реакциясына қатыспайтын жағдайда электродта тотығып немесе тотықсызданатын титрант қолданылады. Мысалы:



Бұл жағдайда титрлеу қисығының түрі төмендегідей болады (14.50-сурет (*б*)).

Кейде анықталатын ионда, титрантта электрохимиялық реакцияға қатысуы мүмкін. Бұндай жағдайда ток күші алдымен кемиді де, эквиваленттік нүктеден кейін ток күші қайтадан өсе бастайды (14.50-сурет (*в*)). Мысалы,



I, мкA

I, мкA

V, мл

V, мл

*а)*

*б)*

*в*)

I, мкA

V, мл

*14.50-сурет. Амперметрлік титрлеу қисықтарының мүмкін болатын формалары: а) анықталатын ион электрактивті, б) титрант электрактивті және в) анықталатын ионда, титрантта электрактивті*