**10 дәріс. Вольтамперлік талдау әдістері. Полярография. Полярографияның теориялық негіздері. Сапалық және сандық талдау.**

**Полярографиялық құрылғының сызбанұсқасы**

*2.7-суретте* полярографиялық құрылғының сызбанұсқасы көрсетілген. Талданатын ерітінді *(2)* түбінде анод болып та­бы­латын сынап қабаты *(1)* бар электролизерде *(3)* орналасқан. Көп жағдайда анод ретінде қаныққан каломельді электрод (ҚКЭ) қол­данылады. Катод ретінде сынап резервуарымен *(5)* бай­ла­ныс­қан тамшылап тұратын электрод *(4)* болады. Электрод­тарға бе­рілетін сыртқы кернеуді реохорд немесе кернеу бөлгішпен *(7)* өз­гертуге болады, ал ерітіндіден өтетін ток күші гальва­но­метр­мен *(6)* өл­ше­неді.

Электродтарға берілетін кернеу катодтың (тамшылап тұра­тын сынап катодының) потенциалын толығымен анық­тай­тын­ды­ғы аталып кеткен.

Вольтамперометрияда асыл металдардан (платина, алтын, т.б.) дайындалған қатты микроэлектродтарды қолдану жетістіктерге жетті. Қатты электродтардың негізгі артықшылықтары – сынап электродымен (0,3-тен -2,0 В-ке дейін) салыстырғанда потенциал-дар­­дың оң аймағында (1,3 В-ке дейін) жұмыс жүргізу мүмкіншілігі, улы еместігі (сынаптың буы өте улы екені белгілі, онымен жұмыс істе­ген­де қауіпсіздік ережелерін қатаң түр­де сақтау керек).

Бірақ қатты электродтарды қол­­­да­нудың өзіндік, электрод беті­нің жаңаруымен байланысты қиын­­шылықтары бар. Стационар­лы қат­ты электродтар тәжірибеде кең қол­­­даныс таппағанының себептері: шекті токтың орнауының ұзақ­ты­ғы, сезімталдығы жоғары емес жә­не басқа да кемшіліктері.

2.7-сурет. Полярографиялық қондырғының сызбанұсқасы

Тұрақты ток күші тез орнайтын айналмалы және тербелмелі платина электродтары едәуір кең қолданыс тапқан. Мұндай электродтардың жұмысы кезінде ерітінді үнемі араластырылып тұратындықтан электрод бетіне иондар тек қана диффузия есе­бінен емес, сонымен қатар механикалық араластырылу арқылы жеткізіліп тұрады. Бұл диффузиялық токпен салыстырғанда шекті токты едәуір түрде (10-20 есе) арттырады. Қатты электродтарды қолданатын әдістер тамшылап тұрған сынапты қолданатын әдістерден дәлдігі бойынша кем болады, бірақ тамшылы сынап электроды қолданатын аймақпен (тек 0,3В-ке дейін) салыстырғанда, айналмалы платиналы микроэлектродты қолдану полярографиялық өлшемдер үшін анодтық потен­циалдар аймағын 1,4 В-ке дейін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Дегенмен, тамшылы сынап электродының тәжірибелік маңы­зы зор, себебі қатты электродтарда потенциал -0,1 В, ал сынапта тек -2,0 В кезінде қышқыл ерітінділерден сутек платина бетіне бөліне бастайды да, катодтық үрдістер шектелген болады. Өнеркәсіпте аналитикалық жұмыстар мен ғылыми зерттеулерді жүргізуге арналған бірнеше маркалы полярографтар шығары­лады (ПЭ-312, КАП-225у, ППТ-1 және т.б.).

**Тура полярография**

Тура полярография әдістері поляро­графиялық толқын (2.20) және Илькович теңдеуі (2.22) немесе (2.23) теңдеуін қолдануға негізделген. Жартылай толқын концентрацияға тәуелді емес және ол заттың сапалық сипаттамасы болып табы­лады. Әдетте жартылай толқын потен­циалын графикалық әдіспен табады. (2.20) теңдігі *Е*-ның сызықты функциясы екендігін көрсе­теді, осыдан графикке *Е* ретінде салса, онда түзу пайда бола­ды да, , яғни болатын нүктеде абсцисса осін қиып өтеді *(2.8-сурет)*.

2.8-сурет. Жартылай толқын потенциалын графикалық анықтау

Белгісіз затты идентификациялау үшін осы әдіс арқылы жартылай толқын потенциалын тауып, жартылай толқын потен­циалы кестесін немесе полярографиялық спектрді пайдаланып, ең тиімді элементті анықтайды. Бірақ бұл әдісті көбінесе, фондық электролитті таңдау үшін қолданады. Сынаманың сапалық құра­мын біле отырып, кестелік мәліметтер бойынша анық­та­ла­тын элементтің полярографиялық толқыны, кедергі жасайтын эле­мент немесе басқа электродты үрдістің әсерінен, қандай да бір бұрмаланусыз алынатындай фонды таңдайды.

Вольтамперометрия талданатын зат ерітіндісінің электро­лизі кезінде біртіндеп кернеуді өзгерте отырып, ток күшін есеп­тегенде алынатын *поляризациялық* немесе *вольтамперлік қисық­тарды* (ток күшінің кернеуге тәуелділік қисықтары) зерт­теуге негізделген. Электролизді заттың электртотығуы неме­се электр­тотықсыздануы өтетін беті кішкентай, жеңіл *поляри­за­цияла­на­тын электродпен* жүргізу дұрыс болады.

1922 жылы чех ғалымы Я. Гейровский анализдің поля­рогра­фиялық тәсілін ойлап тапқаннан кейін аналитикалық мақсаттарда вольтамперлік қисықтар алғаш қолданала бастады. Осы әдісті ашып, оны дамытқаны үшін, ол 1959 жылы Нобель сыйлығының иегері болды. Я. Гейровский электролизді тамшылап тұратын сы­нап электродында жүргізген, содан тамшылап тұра­тын сынап электродымен байланысты вольтамперометрияны *полярография* деп атап кетті.

Катод ретінде тамшылап тұратын сынап электроды, ал анод ретінде мүлдем поляризацияланбайтын каломельді электрод бо­ла­тын жүйедегі электролизді қарастырайық. Сыртқы ЭҚК-нің өзгерісі мұндай жүйеде толығымен катод потенциалының өзге­рі­сіне жұмсалады. Егерде ерітіндіде электр тогының әсерінен тотықсызданатын заттар болмаса, ток күші *I* кернеуге *E* про­пор­ци­оналды болады (Ом заңы):

мұндағы *R* – кедергі.

Зерттелетін кернеулер аймағында сынап электродында то­тық­­сыздана алатын заттар қатысында токтың кернеуден тәу­елділігі қисығының түрі өзгереді. Тотықсыздану потенциалы­на жеткен кезде сынап электродындағы иондар зарядсызданып, кей­де амальгама да түзеді:

 (2.12)

Қайтымды үрдіс (2.12) өтетін сынап катодының потенциалы Нернст теңдеуімен өрнектеледі:

 , (2.13)

мұндағы – амальгама концентрациясы, – амальгаманың активтілік коэффициенті, – электродқа жақын қабаттағы то­тықсызданатын иондардың концентрациясы (ион заряды көр­сетілмеген), – оның активтілік коэффициенті, – амаль­га­мадағы сынаптың активтілігі, – электродтың стандартты по­тен­циалы (2.12).

 (2.12) үрдісінің нәтижесінде тізбектегі ток күші арта бас­тайды, ал сынап тамшысының бетінде тотықсызданатын иондардың концентрациясы кемиді. Бірақ диффузия әсерінен тамшы бетіне ерітінді көлемінен иондардың жаңа мөлшері жет­кізіледі. Тізбектегі ток күші, ерітінді массасы мен электродқа жақын қабаттағы концентрациялардың айырымына пропор­ционалды болатын диффузияға тәуелді болып келеді. Ток күші
*I* бұл айырымға пропорционалды болады:

 (2.14)

Индифферентті фондық электролиттің үлкен артықшылығы басқа, диффузиялық емес, катодқа жақын қабатқа иондардың келіп түсу механизмдерінің үлесі өте аз. Диффузиялық емес үрдістердің ішінде маңыздысы – электр өрісі әсерінен иондардың катодқа миграциясы. Бұл үрдістен туындайтын миграциялық токты жоймаса, жалпы ток басқарыла алынбайтын болып кетеді. Миграциялық токты басу үшін ерітіндіге жеткілікті мөлшерде индифферентті, яғни электродты реакцияға қатыспайтын немесе талданатын ионның потенциалынан әлдеқайда теріс потенциалға ие фондық электролитті қосу керек. Фондық электролиттің кати­ондары электродты қалқалайды, содан электр өрісі әсерінен миграцияның қозғалтқыш күші нөлге дейін кемиді.

Катодтың белгілі бір потенциалында ерітінді көлеміндегімен салыстырғанда сынап тамшысының бетіндегі иондардың кон­цен­трациясы өте аз шамаға дейін кемиді, ал катодтағы иондар­­дың зарядсыздану жылдамдығы диффузия жылдамдығына тең бо­лады.

Ерітінді ішіндегі тотықсызданатын ионның концентрациясы тұрақты, себебі электролиз ток күшінің аз шамасында (, ал катод қасындағы қабаттағы концентрация нөлге тең. Сондықтан берілген температурадағы диффузия жылдамдығын анықтайтын концентрациялардың айырымы тұрақты болып тұрады, осыдан катодқа иондардың келіп түсу жылдамдығы да тұрақты. Пайда болған тепе-теңдік күйі кернеуді арттырғанымен өзгермейтін ток күшімен сипатталатын болады. Диффузиямен бақыланатын бұл тұрақты ток *диффузиялық* деп аталады және деп белгіленеді. Диффузиялық токтың күші үшін өрнек = 0 кезіндегі (2.14) теңдеуінен алынады:

. (2.15)

Диффузиялық токтың күші ерітінді массасындағы тотық­сызданып жатқан иондар концентрациясына тура пропор­ционалды. (2.14) және (2.15) теңдеулерді байланыстырып, келесі теңдікті аламыз:

немесе

 . (2.16)

(2.12) үрдісінің нәтижесінде пайда болған амальгама кон­центрациясы ток күшіне пропорционалды болады:

. (2.17)

(2.16) және (2.17) теңдіктерін (2.13) теңдеуіне қоямыз:

. (2.18)

және көрсетілгендей теңдеу аламыз.

 Бұл теңдіктегі кейбір шамалар тұрақты немесе тек темпе­ра­ту­раға ғана тәуелді болады. Осылайша, сынап катодында элек­тро­лиз кезінде пайда болатын амальгама өте сұйытылған, сон­дық­тан амальгамадағы сынаптың активтілігі таза сынаптың активтілігіне тең десе де болады, яғни шама тұрақты. Фондық элек­тролит есебінен туындайтын тұрақты иондық күш жағ­дайын­да () иондардың активтілік коэффициенті () амаль­га­маның активтілік коэффициенті және де коэффициенттері сияқты тұрақты болады. (2.18) теңдеуіндегі тек температураға тәуелді шамаларды айқындап, теңдеуді түрлендірейік:

 (2.19)

немесе

, (2.20)

мұндағы

. (2.21)

(2.20) – *полярографиялық толқынның теңдеуі*, ал шама­сын *жартылай толқын потенциалы* деп атайды.

Ток күшінің кернеуден типтік ең көп тараған тәуелділігі
*2.5-суретте* берілген. Бұл – полярографиялық толқын (*поля­рог­рамма*). Суреттен көрініп тұрғандай, үрдіс басында катод потенциалының аз шамасында потенциалдың артуымен ток күші баяу өседі – бұны *қалдық ток* деп атайды, оның шамасы дә­режесіне ие. *Тотықсыздану потенциалына* жеткен кезде ка­тодта иондардың разрядталуы басталады да, ток күші диф­фу­зиялық токтың максималды шамасына ұмтылып, күрт артады. ке­зінде (2.20) теңдеуі:

түрінде жазылады. Бұл теңдік (2.21) теңдігі сияқты жартылай толқын потенциалының ток күшінен, сонымен қатар тотық­сыз­данатын иондардың концентрациясынан тәуелсіз екенін көр­сетеді. Осылайша, жартылай толқын потенциалы берілген фон­дық электролит ерітіндісіндегі *ионның сапалық сипаттамасы* бо­лып табылады да, жартылай толқын потенциалын анықтау сапа­лық полярографиялық талдаудың негізін құрайды.



**2.5-сурет.** Полярограмма: 1 – қалдық ток, 2 – диффузиялық ток

Бірақ жартылай толқын потенциалы фондық электролиттің табиғатына, концентрациясына, қоршаған ортаға тәуелді болады. Ерітіндіде анықталатын ион мен кешен түзуге бейім заттардың болуының маңызы зор. Зерттелетін ерітіндіде лигандтың болуы жартылай толқын потенциалын теріс аймаққа ығыстырады, бұл координациялық қосылыстардың құрамын және тұрақтылық константаларын анықтауда қолдананылады. Ерітіндіге лиганд қосқанда жартылай толқын потенциалының ығысуы поля­рогра­фиялық анализдің мүмкіншіліктерін айтарлық­тай арттырады, сонымен бір ерітіндідегі бірнеше компоненттерді алдын ала бөл­мей-ақ анықтауға жағдай туғызады. Мысалы, 1 М KCl ері­тін­дісінде қорғасын (II) және таллий (I)-дің жартылай толқын потенциалдары сәйкесінше, -0,435 және -0,483 В, сондықтан оларды бөлек анықтауға болмайды. 1М NaOH ерітіндісінде қор­ға­сынның жартылай толқын потенциалы -0,755 В, ал таллийдікі өзгеріссіз қалады деуге болады. Сондықтан сілті ерітіндісінде бұл иондар бірге болғанда да анықтала алады.

Егер ерітіндіде жартылай толқын потенциалдарының айы­рымы 100 мВ немесе одан да көп болатын бірнеше заттар болса, онда полярограммада бір емес, тотықсызданатын иондардың саны бойынша бірнеше, мүмкін одан да артық толқын болады, себебі сатылай тотықсызданса, бір ион екі толқын беруі мүмкін *(2.6-сурет)*. Мысалы, ионы 1 М қатысында екі толқын: біріншісін жартылай толқын потенциалы -0,20 В кезінде, екіншісін -0,48 В кезінде береді. Осылайша, иондардың поля­рогра­фиялық спектрін алып, осы берілгендер мен жартылай толқынның өлшенген потенциалы бойынша белгісіз затты иден­тификациялауға болады. Мұндай спектрдегі элементтің орна­ла­суы фондық электролиттің табиғаты мен концен­тра­циясына тәуелді болып келеді.



**2.6-сурет**. Ерітіндіде А,В,С тотықсызданатын заттары

қатысындағы полярограмма

*2.6-суретте* бейнеленген полярограмма біраз идеалданған, себебі сынап тамшыларының периодты үзілуінен туындайтын токтың осцилляциялары көрінбейді. Кейде, әсіресе анықталатын элементтің аз концентрациялар аймағында бұл осцилляциялар жұмысты қиындатады.

Сонымен қатар полярограммада әртүрлі формалы макси-
мумдар да пайда болатындықтан жартылай толқынның шын потенциалы мен ток күшін анықтау қиынға түседі. І және II текті максимумдар ажыратылады. Теория олардың пайда болуын сынаптың тамшылары мен адсорбциялық үрдістерден туын­дай­тын ерітіндідегі гидродинамикалық құбылыстармен байла­ныс­­тырады. Максимумдарды басу үшін поляризациялана­тын ері­тін­діге әдетте желатин, агар-агар, т.б. сияқты беттік актив­ті заттар қосады. Максимумдарды беттік активті заттармен басу ері­тін­дідегі осы заттарды анықтаудың сезімтал ( моль/л-ге дейін) ана­литикалық әдістері бірқаншасының негізінде жатыр.

 диффузиялық ток пен ионның концентрациясы және басқа да шамалар арасындағы байланыс *Илькович теңдеуімен* өрнектеледі:

, (2.22)

мұндағы *z* – ионның заряды; *D* – диффузия коэффициенті; *m* – 1 се­кундта капиллярдан ағып шығатын сынап массасы; *t* – тамшы пайда болуының уақыты (тамшылау периоды).

Осы теңдікке кіретін шамалардың ішінде *D* диффузия коэф­фициенті тәжірибелі түрде қиын анықталады, ал сәйкес анық­тамалық мәліметтерді пайдалану әрдайым мүмкін бола бермейді. Сондықтан заттың концентрациясы мен диффузиялық токтың арасындағы пропорционалдық коэффициентін стандартты ері­тін­ді­лердің көмегімен табады. Шынымен, полярографиялау жағ­дайы тұрақты кезде *D, m, t* де тұрақты болып, (2.22) теңдеуі:

 (2.23)

түріне өтеді.

Осыған байланысты полярография жұмыстары кезінде теңдеуімен есептелетін капиллярдың сипаттамалары көр­се­тіледі. (2.23) сызықты тәуелділігі полярографиялық талдау­дың негізі болып табылады.

**Сандық полярографиялық талдау**

Сапалық полярографиялық талдауда (2.23) теңдеуінің негі­зіндегі градуирленген график әдісі қолданылады. Графикті бір­неше стандартты ерітінділерді полярографиялау мәліметтері бойынша тұрғызады. Ординат осіне диффузиялық токтың күшіне пропоционалды полярографиялық толқынның биіктігі, ал абс­цисса осіне анализденетін ерітіндінің концентрациясы салы­нады. (2.23) теңдеуіне сәйкес график координат басынан өтетін түзу сызық болу керек. Бұл әдіс стандартты ерітінділер мен белгісіз сынаманың полярографиялау шарттарының толық ұқсас­тығы кезінде нақты мәлімет береді. Полярографиялау шарт­та­рына капиллярдың жұмыс істеу шартын, температураны және ортаны (фондық электролит) жатқызады. Градуирленген график әдісі көп жұмыс қажет етеді, бірақ соған қарамастан, ол ең дәл әдіс.

(2.23) теңдеуі орындалатын жақсы зерттелген жүйелердің талдануы кезінде жеңілірек әдіс – *стандартты ерітінділер әдісі* қолданылады. Бұл әдісте стандартты және талданатын ерітін­ді­лердің полярограммалары қатал бірдей жағдайларда алынады да, (2.23) теңдеуіне негізделген пропорция бойынша белгісіз концен­трацияны есептейді:

 , (2.24)

мұндағы – стандартты ерітіндінің концентрациясы, және сәйкесінше талданатын және стандартты ерітінділерді поля­рогра­фиялау кезіндегі толқын биіктігі.

Сонымен қатар бұл әдіс полярографиялау шарттарын қатал стандарттау кезінде ғана қолдануға сай келеді.

Сапалық полярографиялауда *қосу-алу әдісі* кең таралған. Ана­лиз­денетін ерітіндіні полярографиялау кезінде диффузиялық токтың күші:

 (2.25)

шамасына тең болсын.

Бұл ерітіндіге стандартты ерітіндінің белгілі мөлшерін қосып, диффузиялық токтың күшін қайтадан анықтаймыз:

 (2.26)

 (2.25) және (2.26) теңдеулерін мүшелеп бөлгенде:

 , осыдан . (2.27)

(2.27) теңдігінен талданатын ерітіндінің концентрациясын табуға болады. Сонымен қатар графикалық әдісті де қолдануға болады. Бұл жағдайда алынған мәліметтерді -нің -ден тәуелділік графигіне түсіреді *(2.9-сурет).* болған­да, (2.27) теңдеуі көрсетіп тұрғандай, , яғни кезінде бұл график­тегі түзу экстраполя­ция­лан­ған­да, ол абсцисса осінде тал­да­натын заттың концентра­ция­сына тең шаманы қиып өтеді. Қосу әдісінде фон және үшінші компоненттердің әсері авто­мат­ты түрде ескері­леді. Бұл осы әдістің артықшылығы болып табылады, себебі оны күрделі қоспалар талдауында қолдануға болады.

2.9-сурет. Қосу-алу әдісіндегі
градуирлеу графигі

Егер ерітіндіде сынап катодында тотықсызданатын бірнеше заттар болса, полярограммада бірнеше толқын пайда болады *(2.6-сурет)*. Жартылай толқын потенциалының шамасы бойынша сапалық құрамын, ал диффузиялық ток күші бойынша әр ком­поненттің концентрациясын анықтайды. Осылайша, *2.6-су­рет­тегі* полярограмма 3 толқыннан тұрады. Толқынның әрқай­сысы қоспа компоненттерінің біреуін сипаттайды – А компонетіне жартылай толқын потенциалы мен диффузиялық тогы сәй­кес болады, ал В компонентіне жартылай толқын потен­циа­лы мен диффузиялық ток, т.с.с. Бұл әдіс практикада кеңінен қолданылады, мысалы, кендерден мыс пен мырышты бір полярограмма бойынша анықтайды.

Әдебиет

1. Ф.Миомандр, С.Садки, П.Одебер, Р.Меалле-Рено. Электрохимия. М., Техносфера, 2008. – 360б.

2. А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.

3. Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.

4. Y. Shao, Electrochemical Cells - New Advances in Fundamental Researches and Applications, InTech, Rijeka, 2012. doi:10.5772/1890.

5. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Fundamentals and Fundamentals and Applications, 2015. doi:10.1016/B978-0-08-098353-0.00003-8.

6. F. Scholz, Electroanalytical Methods, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-02915-8.