

CZEŚĆ II-2

METODY ELEKTROANALITYCZNE

- Polarografia
 - Polarografia stałoprądowa
 - Polarografia stałoprądowa
 - Oscypolarografia
- Woltamperometria
 - z liniowo zmieniającym się potencjałem,
 - woltamperometria cykliczna,
 - woltamperometria inwersyjna (odwrócona)

POLAROGRAFIA

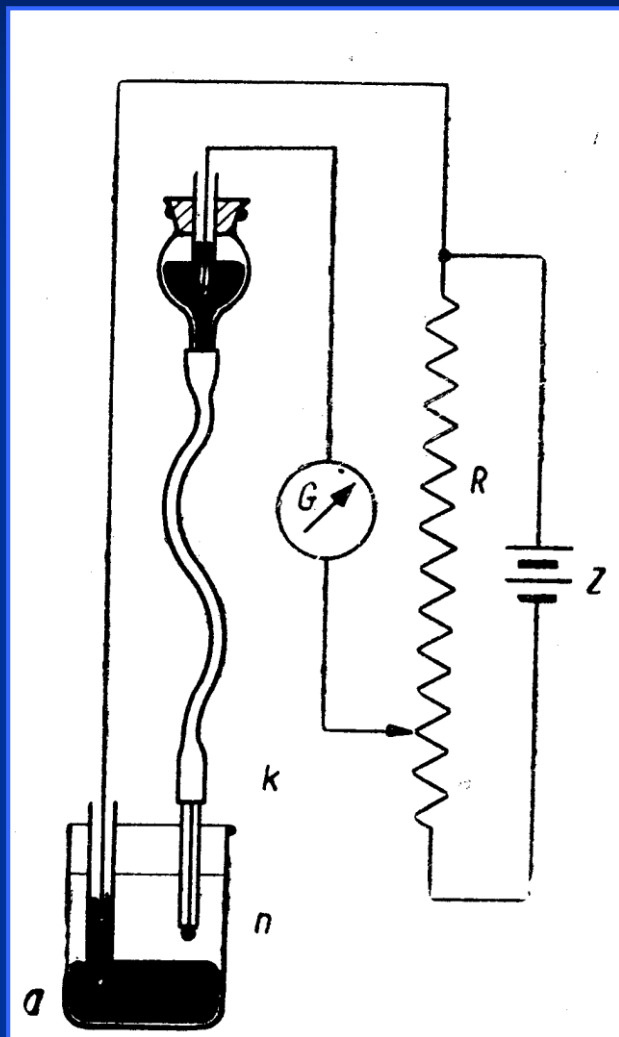
WPROWADZENIE

- Jarosław Heyrovsky opublikował w 1922 pracę, która stała się podstawą nowej metody elektrochemicznej, zwanej polarografią.
- Metoda ta polega na badaniu zmian natężenia prądu płynącego przez roztwór z oznaczaną substancją w czasie elektrolizy, z zastosowaniem kroplowej elektrody rtęciowej.
- Krzywa zależności natężenia prądu od liniowo rosnącego potencjału, rejestrowana za pomocą aparatu zwanego polarografem, w postaci tzw. „fali polarograficznej”, pozwala zidentyfikować badaną substancję i określić jej stężenie.
- Zasadnicza różnica między elektrolizą klasyczną a metodą polarograficzną polega na tym, że w pierwszej z nich określa się całkowitą masę substancji wydzielonych na elektrodach, w polarografii natomiast bada się zmiany natężenia prądu, jaki płynie przez badany roztwór w czasie elektrolizy.
- Kluczową rolę odgrywa KER zanurzona w roztworze badanym będąc regulą elektrodą pomiarową, natomiast anoda, czyli rtęć rozlana na dnie naczynka, jest elektrodą odniesienia.

KLASYFIKACJA METOD POLAROGRAFICZNYCH

- Klasyczna – stałoprądowa (DCP, direct current polarography))
- Zmiennoprądowa - sinusoidalna (ACP, alternating current polarography),
 - prostokątna (ACP, alternating current polarography)
- Pulsowa normalna, różniczkowa
- Oscylopolarografia

KROPOWA ELEKTRODA RTĘCIOWA - KER



POLAROGRAFIA STAŁOPRĄDOWA

Schemat układu polarograficznego z kroplową elektrodą rtęciową:

Z - źródło prądu stałego,

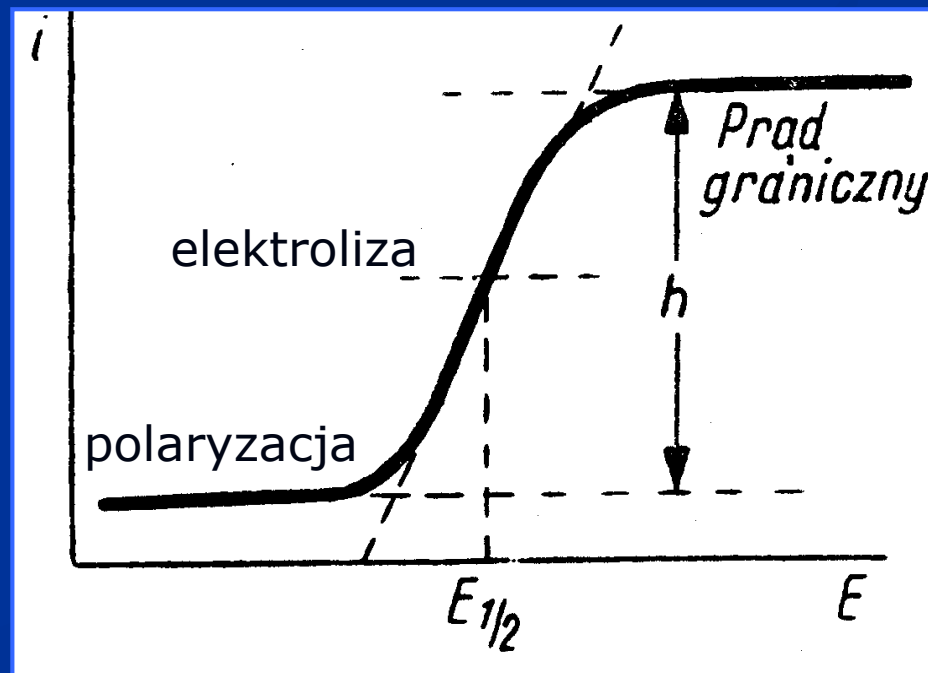
R - opornica suwakowa,

G - galwanometr,

k - katoda,

a - anoda,

n - naczynko z badanym roztworem.



NAJWAŻNIEJSZE CECHY KROPOWEJ ELEKTRODY RTĘCIOWEJ

- KER może pracować w zakresie potencjałów, zależnie od rodzaju tzw. elektrolitu podstawowego, od ok. **-2,6 do +0,4 V**.
- Dzięki małym wymiarom kropeł rtęci wypływających z kapilary na elektrodzie występuje duża gęstość prądu co powoduje, że już przy niskich przyłożonych do niej potencjałach katoda szybko się polaryzuje.
- Mała powierzchnia elektrody sprawia, że wydziela się na niej bardzo mała, praktycznie nie wpływająca na zmianę stężenia depolaryzatora, ilość oznaczanej substancji.
- Stałe i powtarzalne odnawianie się powierzchni KER powoduje usuwanie produktów reakcji z jej powierzchni, a więc cykliczność i powtarzalność zachodzących na niej procesów elektrodowych.
- Duże nadnapięcie wodoru na rtęci powoduje, że można oznaczać na KER substancje o potencjale wydzielania mniejszym od potencjału redukcji wodoru, a więc przede wszystkim metale leżące w szeregu napięciowym przed wodorem.
- Rtęć jest metalem stosunkowo mało aktywnym, na jej powierzchni mogą więc przebiegać procesy utlenienia i redukcji bez obawy występowania dodatkowych procesów chemicznych z rtęcią.

WADY KER:

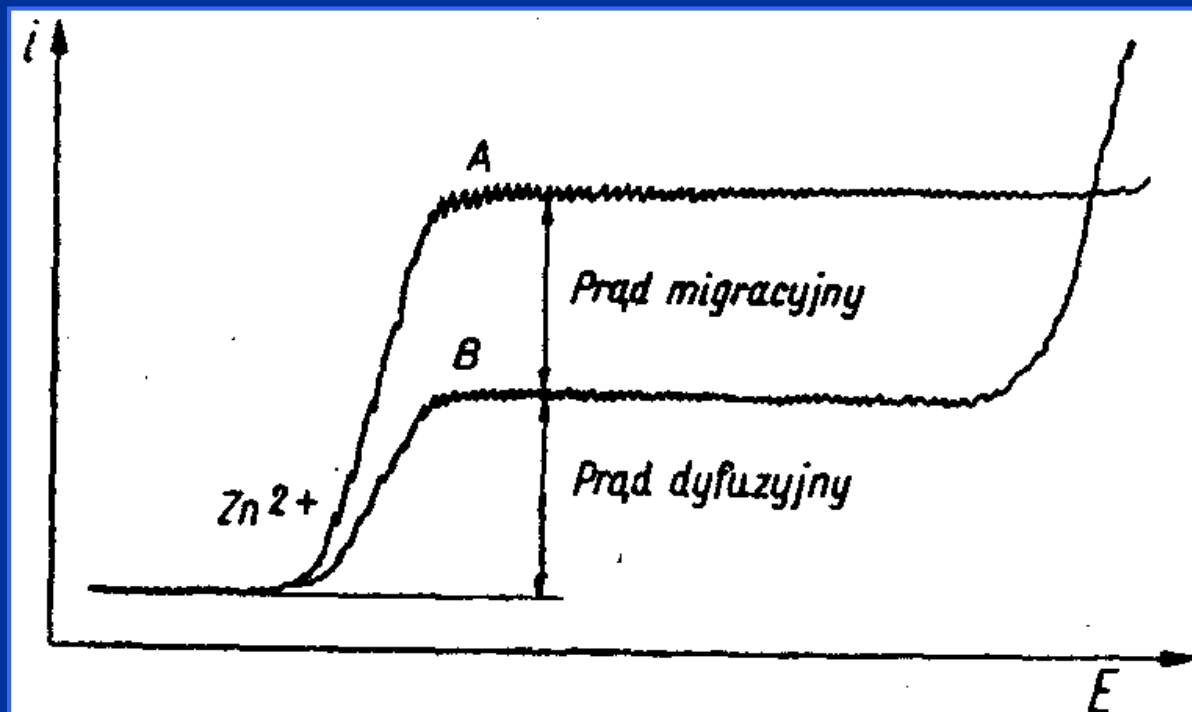
- zasadniczą wadą elektrody rtęciowej jest oczywiście toksyczność par rtęci i konieczność pracy z dobrze oczyszczoną, najlepiej świeżo destylowaną rtęcią,
- wrażliwość KER na wstrząsy i zanieczyszczenia mechaniczne
- wąski zakres potencjałów dodatnich (do $+0,4$ V) ogranicza wykorzystanie elektrody do badań wielu reakcji utleniania, ponieważ sama rtęć ulega utlenieniu przy potencjale $+0,4$ V.
- stosowanie elektrody rtęciowej w zakresie potencjałów ujemnych (nawet do $-2,6$ V) jest ograniczone tylko rodzajem elektrolitu podstawowego, który powinien ulegać elektrolizie przy możliwie najniższym potencjale.

Reakcje zachodzące na KER:

- **Redukcja kationów metali**, prowadząca do wydzielenia metalu tworzącego z rtęcią amalgamat (ten proces zachodzi szybko i jest na ogół odwracalny)
- **Redukcja kationów metali nie tworzących amalgamatów** z rtęcią - jest to proces nieodwracalny, a produkt redukcji - metal - dyfunduje w głąb kropli rtęci i jest również, tym sposobem, usuwany z jej powierzchni:
- **Redukcja kationów do formy o niższym stopniu utlenienia** (produkt reakcji dyfunduje w głąb kropli rtęci lub może pozostać w roztworze w zmienionej formie):
- Wiele **reakcji utlenienia**, jeżeli do KER zostanie przyłożony dodatni potencjał (jednak nie wyższy od $+0,4$ V) względem wewnętrznej lub zewnętrznej elektrody porównawczej.
- **Reakcje redukcji lub utlenienia wielu związków organicznych** w zakresie dopuszczalnych potencjałów pracy KER.

PRĄDY POLAROGRAFICZNE

- Migracyjny
- Dyfuzyjny
- Dyfuzyjny graniczny
- Pojemnościowy
- Adsorpcyjny
- Katalityczny
- Kinetyczny



PRĄD DYFUZYJNY

- jest wprost proporcjonalny do stężenia badanego depolaryzatora.
- na wykresie zależności natężenia tego prądu od przyłożonego od elektrod napięcia powstaje fala, której wysokość jest miarą prądu dyfuzyjnego. Badając szybkość dyfuzji w zależności od powierzchni rosnącej kropli, Ilkovič wprowadził następujące równanie:

$$i_d = 607n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

- 607- współczynnik obejmujący wielkości stałe dla temperatury 25°C;
- i_d - średnie natężenie prądu dyfuzyjnego;
- n - liczba elektronów biorących udział w redukcji lub utlenianiu jednej cząsteczki depolaryzatora;
- t - czas trwania kropli rtęci w s;
- D - współczynnik dyfuzji substancji ulegającej redukcji lub utlenianiu w $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- m - wydajność kapilary $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$, czyli ilość rtęci wypływającej z kapilary.
- c - stężenie substancji badanej, ulegającej redukcji w mmol/l ;
- n - liczba elektronów.

$$i_d = k \cdot n \cdot c$$

PRĄD KINETYCZNY

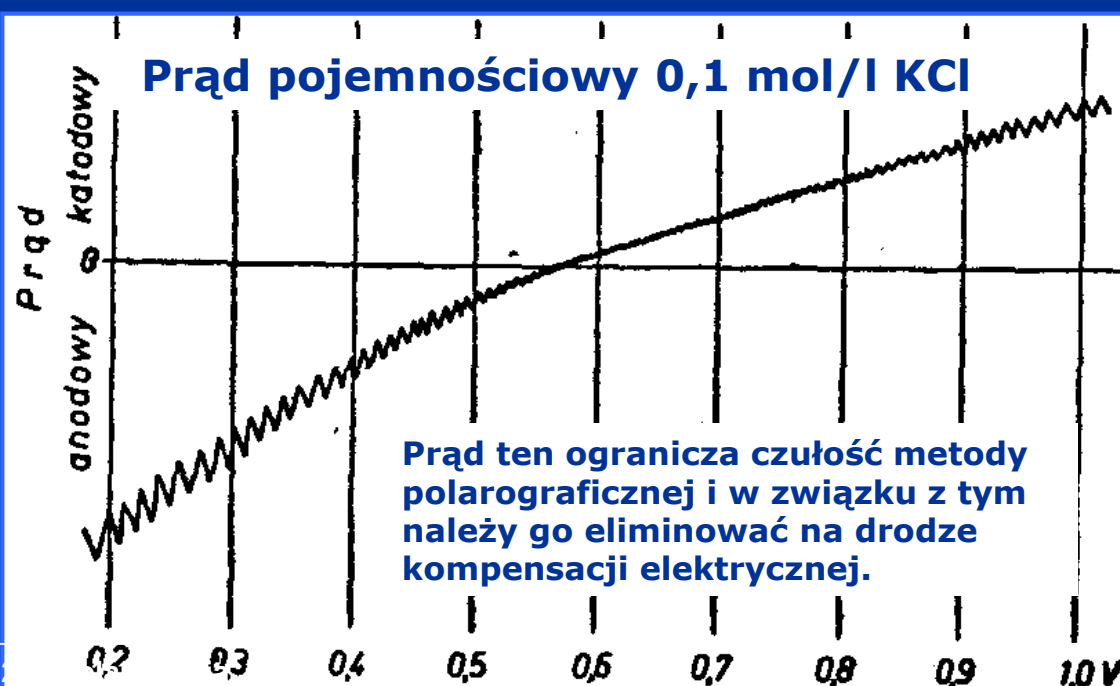
- Prądy dyfuzyjne powstające w przypadkach kiedy o dostarczeniu depolaryzatora do elektrody kroplowej decyduje szybkość reakcji chemicznej, noszą nazwę prądów kinetycznych.
- Najważniejsze cechy prądów kinetycznych:
 - proporcjonalność do stężenia depolaryzatora,
 - bardzo wysoki współczynnik temperaturowy, ok. 30% na 1°C,
 - niezależność wysokości fali od położenia zbiornika z rtęcią w stosunku do ujścia kapilary (zmiana wysokości wpływa tylko na wielkość oscylacji)
 - w większości przypadków zależność od pH.
- Prądy te nadają się do celów analitycznych.
- Przykładem prądu kinetycznego będzie redukcja aldehydowej formy glukozy, której forma cykliczna w warunkach polarograficznych nie redukuje się. Występowanie prądów kinetycznych zaobserwowano również w przypadku redukcji o- nitrofenolu i fenoloftaleiny w roztworach o pH od 0 do 9.

PRĄD KATALITYCZNY

- Prądy katalityczne wywołane obecnością katalizatora w roztworze analizowanym obserwowane podczas katalitycznej redukcji wodoru lub innych substancji.
- Fale depolaryzatorów pojawiają się na krzywej wcześniej niż podczas normalnej redukcji. Przykładowo katalityczne fale wodoru powstają w amoniakalnym roztworze kobaltu w obecności związków zawierających grupę $-SH$, jak również w niektórych roztworach buforowych zawierających związki azotu.
- Cechami odróżniającymi ten rodzaj prądów od innych jest to, że wielkość ich zależy od stężenia katalizatora, w dużym stopniu od pH i różnym stopniu od wysokości zbiornika z rtęcią.
- Prądy katalityczne mogą być wykorzystywane do celów analitycznych po uprzednim przygotowaniu krzywej wzorcowej.

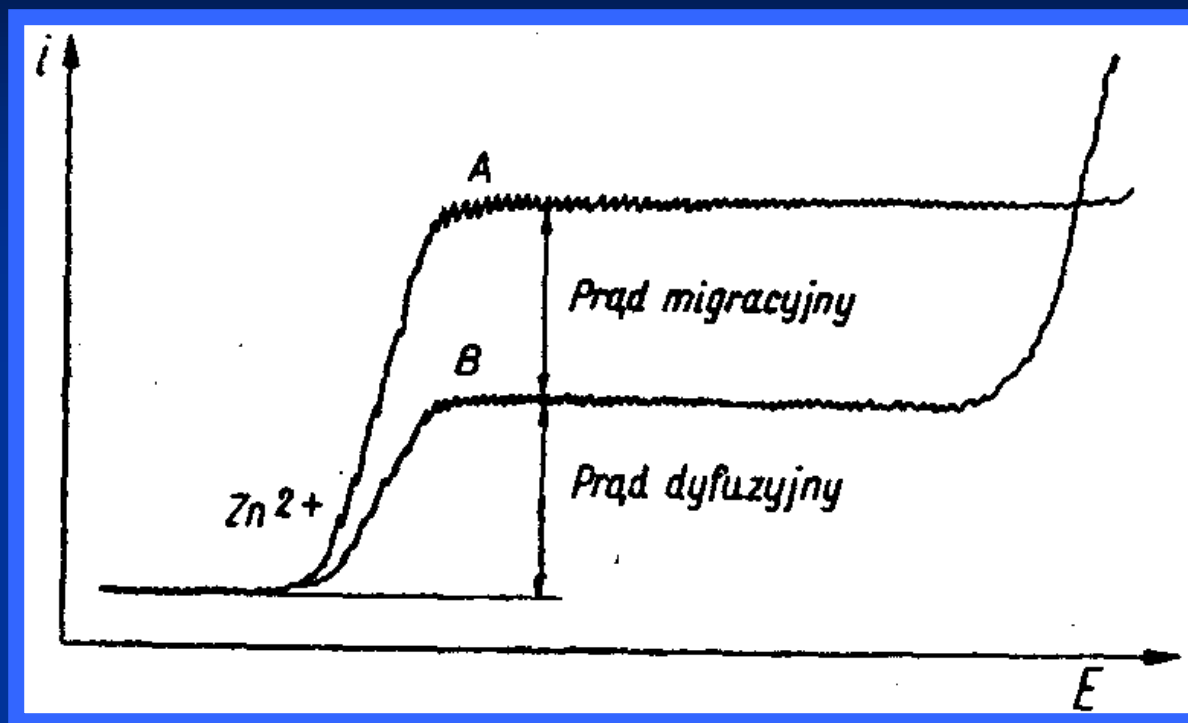
PRĄD POJEMNOŚCIOWY

- Przyczyną powstawania tego prądu jest ładowanie się podwójnej warstwy elektrycznej na stale odnawiającej się powierzchni kropli rtęci.
- Prąd ten można obserwować na krzywej polarograficznej najczystszych roztworów elektrolitów podstawowych w nieobecności depolaryzatora przy stosowaniu największych czułości galwanometru
- Prąd pojemnościowy nazywa się również prądem ładowania lub prądem kondensatorowym, lub, dla podkreślenia jego odrębnego pochodzenia, prądem „niefaradajowskim”.



Polarogram roztworu 0,1 mol/l KCl, pozbawionego tlenu, ma w przybliżeniu charakter liniowy. Znika całkowicie w okolicy elektrokapilarnego zera, a następnie rośnie liniowo i przy potencjale 1V natężenie jego wynosi około 10⁻⁷A. Poniżej punktu izoelektrycznego prąd ten płynie w kierunku przeciwnym zachowując w przybliżeniu również charakter liniowy.

PRĄD MIGRACYJNY



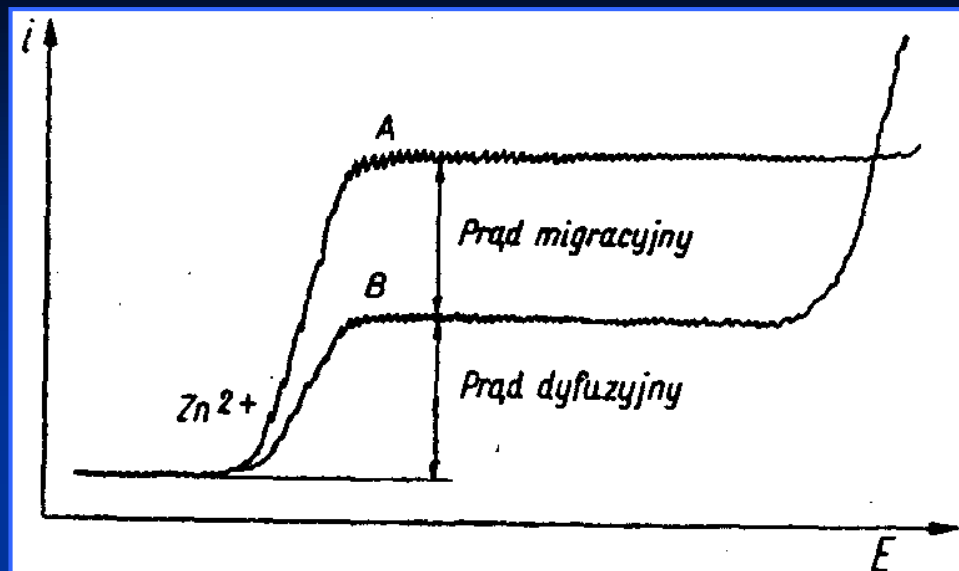
- W przypadku stosowania roztworów podstawowych o niedostatecznym stężeniu elektrolitu podstawowego występować może obok prądu dyfuzyjnego również tzw. prąd migracyjny,
- Powstaje on wskutek poruszania się jonów w polu elektrostatycznym między dwiema elektrodami

ZESTAWIENIE PRĄDÓW POLAROGRAFICZNYCH

Prąd	Symbol	Zależność od stężenia	Zależność od pH	Zależność od rodzaju buforu	Uwagi
Migracyjny	$I_{m,l}$	$I_m = k \cdot c$	zależy	zależy	łatwo eliminowany z pomiaru
Dyfuzyjny	I_d	$I_d = k \cdot c$	nie zależy	nie zależy	
Dyfuzyjny graniczny	$I_{d,l}$	$I_d = k \cdot c$	nie zależy	nie zależy	
Pojemnościowy		zależy liniowo od potencjału elektrody			składa się na prąd szczytkowy
Adsorpcyjny	I_a	rośnie ze wzrostem stężenia do wielkości stałej	na ogół nie zależy	nie zależy	
Katalityczny	I_{kat}	rośnie ze wzrostem stężenia do wielkości stałej	zależy	zależy	
Kinetyczny	I_{kin}	$I_{kin} = k \cdot c$	zależy	zależy	

ELEKTROLIT PODSTAWOWY

Elektrolitem podstawowym jest zazwyczaj roztwór 0,1 mol/KCl. Gdyby tego roztworu nie było, jony depolaryzatorów np. cynku w czasie elektrolizy polarograficznej dostawałyby się do elektrody w wyniku:



1. **migracji elektrycznej**, czyli ruchu jonów w polu elektrycznym do ujemnie naładowanej katody oraz;
2. **na drodze dyfuzji** wywołanej różnicą stężeń jonów znajdujących się z dala i w bezpośredniej odległości od niej.

➤ Prąd graniczny i_r jonów cynku składałby się wówczas z dwóch prądów: migracyjnego i_m i dyfuzyjnego i_d :

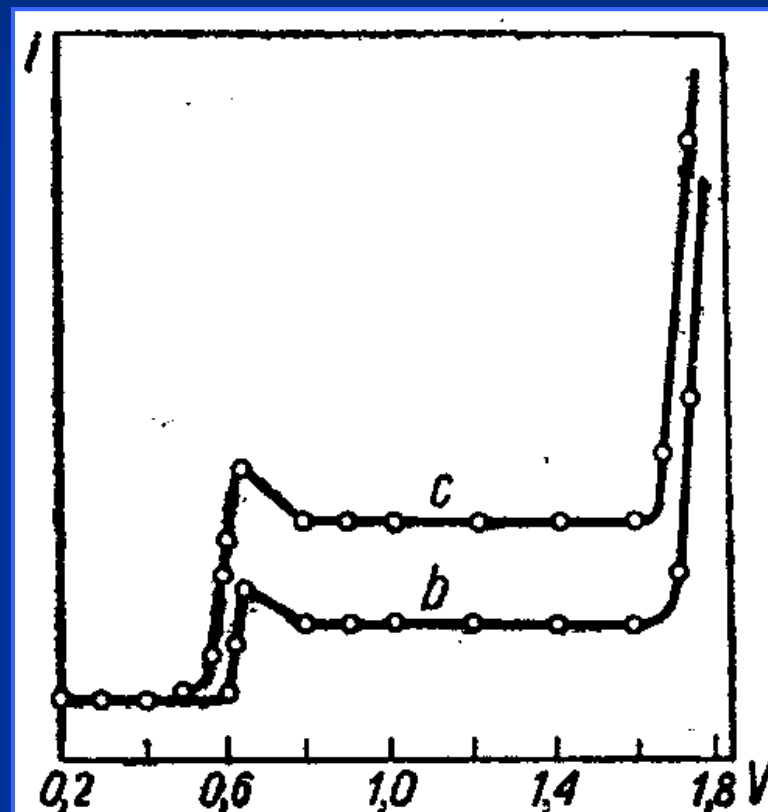
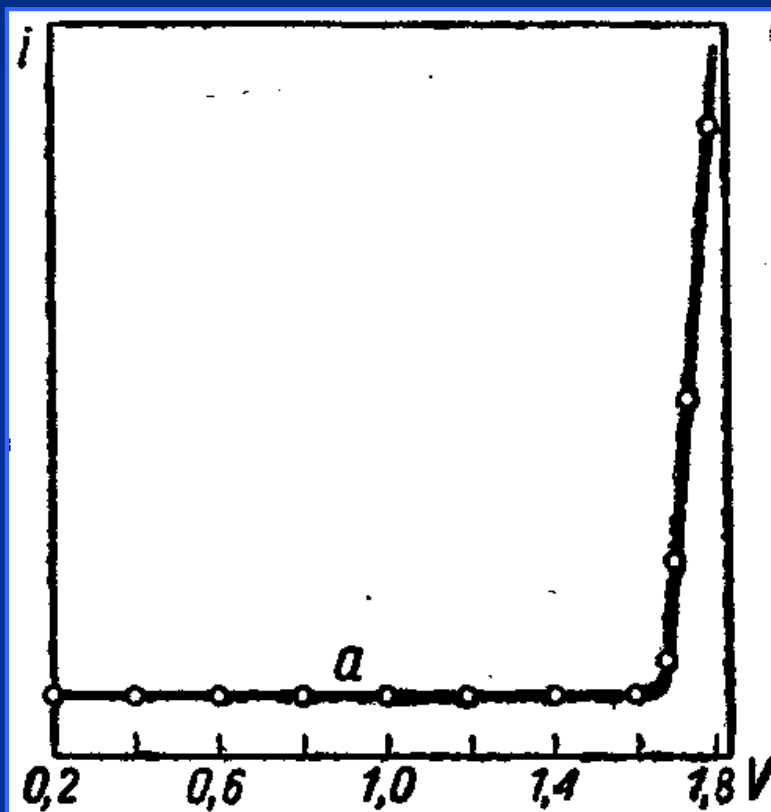
$$i_r = i_m + i_d$$

a fala polarograficzna cynku oznaczonego bez roztworu 0,1 mol/KCl byłaby znacznie wyższa

- Nadmiar jonów potasowych redukujących się przy potencjale znacznie bardziej ujemnym (około $-1,84$ V) umożliwia jonom depolaryzatora np. cynku osiągnięcie elektrody kroplowej **wyłącznie na drodze dyfuzji**.
- prąd graniczny jonów cynku równy jest prądowi dyfuzyjnemu ($i_{gr} = i_d$)
- Zarówno roztwór $0,1$ mol/KCl, jak i inne roztwory, zbliżanie się do elektrody jonom wyłącznie na drodze dyfuzji z wyłączeniem się migracji, noszą nazwę elektrolitów podstawowych
- W skład roztworu podstawowego wchodzi zawsze elektrolit przewodzący prąd, a poza tym substancje powierzchniowo aktywne.
- Na podstawie wieloletniej praktyki i badań teoretycznych stwierdzono, że sumaryczne stężenie elektrolitu podstawowego powinno być **100-krotnie większe** od stężenia depolaryzatora. W tych warunkach prąd płynący po przekroczeniu potencjału wydzielania depolaryzatora jest prądem dyfuzyjnym.
- Jako elektrolity podstawowe wybiera się roztwory tych związków chemicznych, które nie depolaryzują elektrody kroplowej w jak najszerszym zakresie potencjałów, a przez to nie przeszkadzają w obserwacji fal polarograficznych badanych depolaryzatorów.

Krzywa polarograficzna $i = f(E)$

a - elektrolitu podstawowego, b, c - z dodatkiem depolaryzatora.



RÓWNANIE FALI POLAROGRAFICZNEJ

- określa wartość natężenia prądu od potencjału kroplowej elektrody rtęciowej
- wyprowadzone zostało po raz pierwszy przez Heyrovsky'ego i Ilkoviča
- pozwala na analizę krzywych polarograficznych uzyskanych podczas badań różnych depolaryzatorów.

Równanie to można wyprowadzić z równania Nernsta

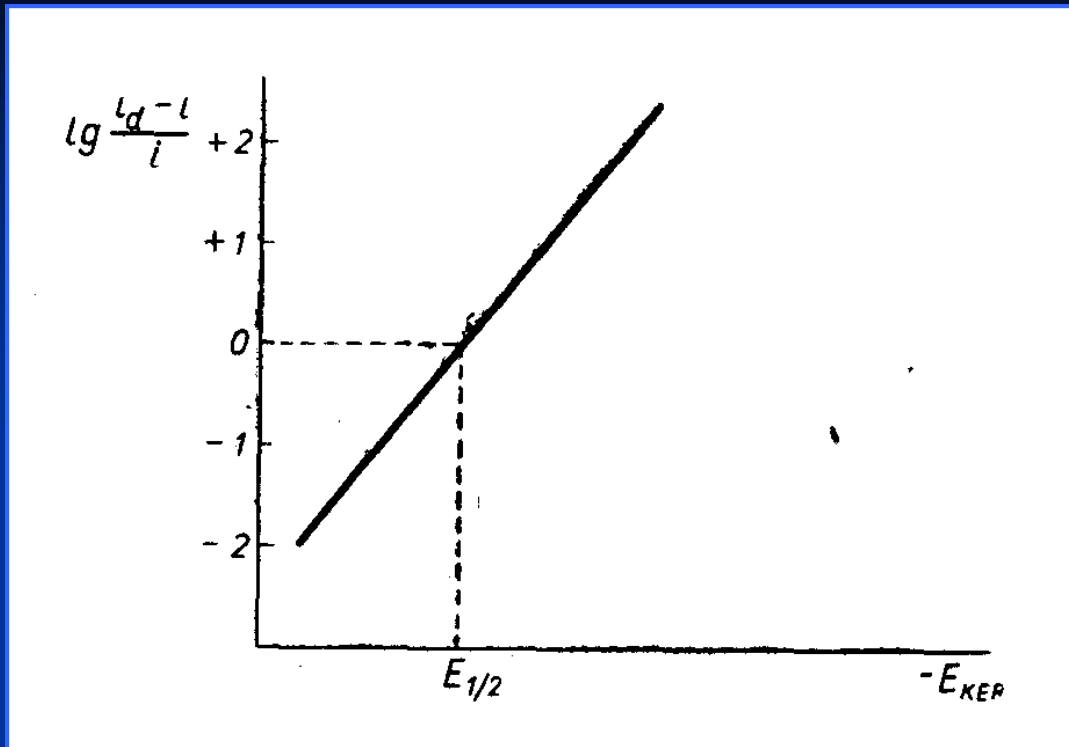
$$E_{KER} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oks}}{C_{red}}$$

zakładając, że:

1. reakcja na kroplowej elektrodzie rtęciowej (KER) przebiega w sposób odwracalny, tzn. jest zgodność potencjałów katodowej redukcji i anodowego utleniania;
2. aktywność depolaryzatora nie różni się znacznie od stężenia; wynika to z faktu, że roztwory badane polarograficznie są prawie zawsze rozcieńczone;
3. w roztworze depolaryzatora jest obecny elektrolit podstawowy w odpowiednim stężeniu, a płynący prąd ma charakter dyfuzyjny.

$$E_{KER} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

$$E_{KER} = E_{1/2} + \frac{0,058}{n} \ln \frac{i_d - i}{i}$$



Równanie Ilkovića określa charakter fali polarograficznej za pomocą parametrów i_d i $E_{1/2}$ i służy jako dogodna metoda ustalania wartości n . Wykres zależności $\lg \frac{i_d - i}{i}$ od E_{KER} jest linią prostą, a nachylenie jej związane jest z liczbą elektronów n wymienianych w procesie elementarnym.

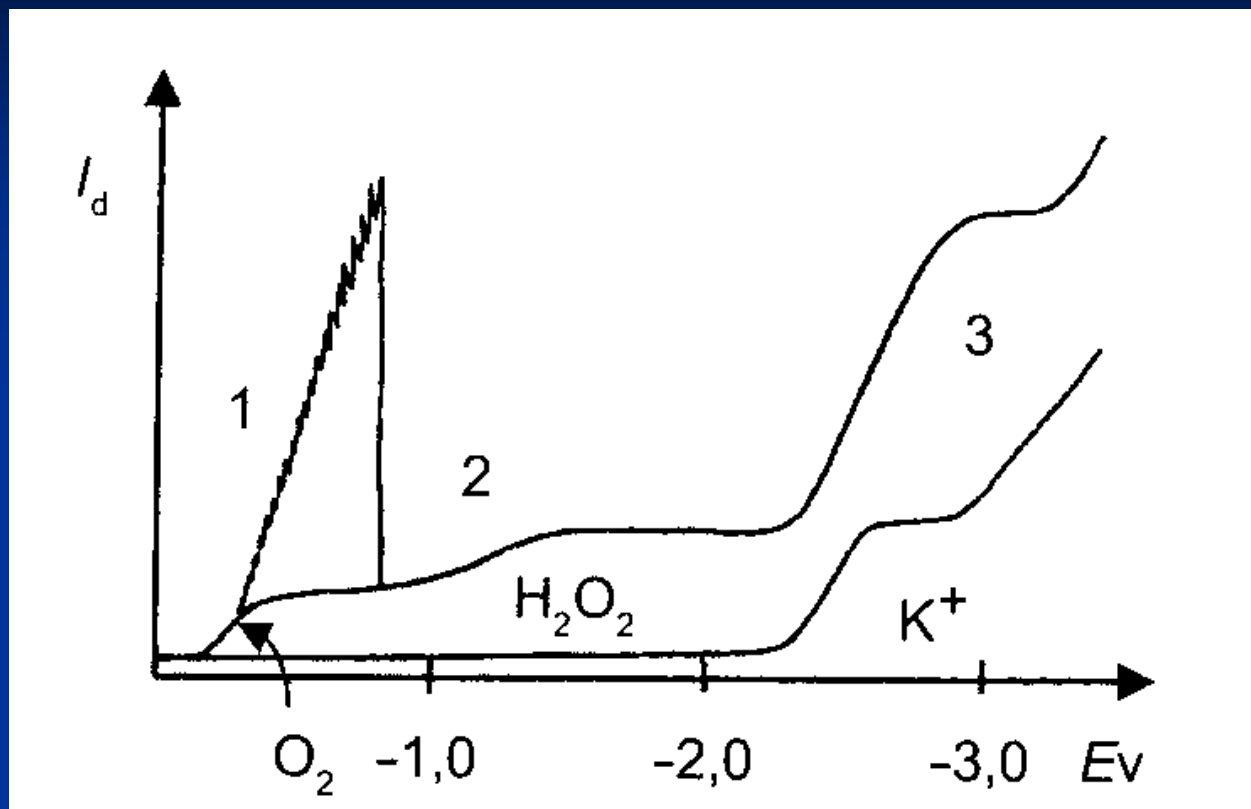
TLEN JAKO DEPOLARYZATOR

- Tlen znajdujący się w roztworze badanym redukuje się polarograficznie w następujący sposób:



- tworzy zatem dwie fale.
- pierwsza z nich ($E_{1/2} = -0,05V$ względem NEK) jest spowodowana redukcją O_2 do H_2O_2
- druga ($E_{1/2} = -0,9V$) odpowiada redukcji H_2O_2 do H_2O .

➤ Konieczne jest usunięcie tlenu z roztworu

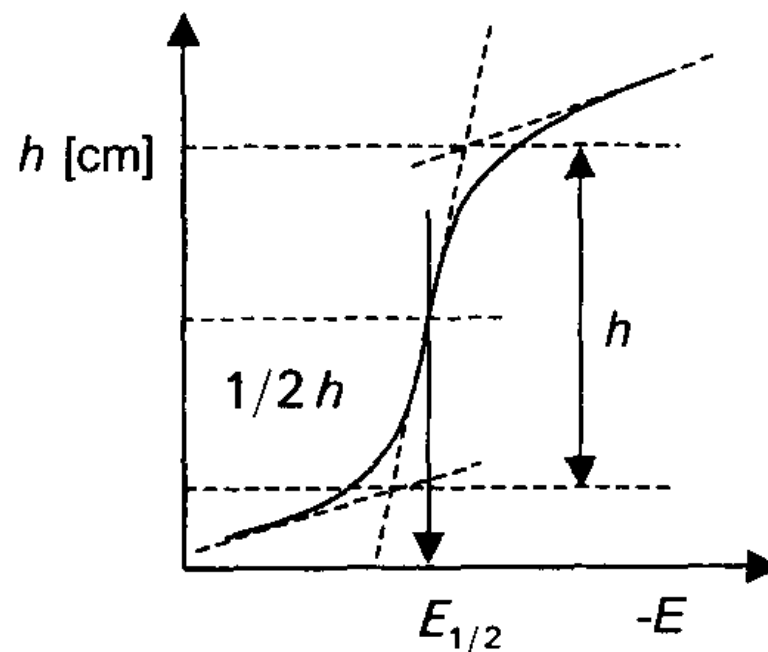
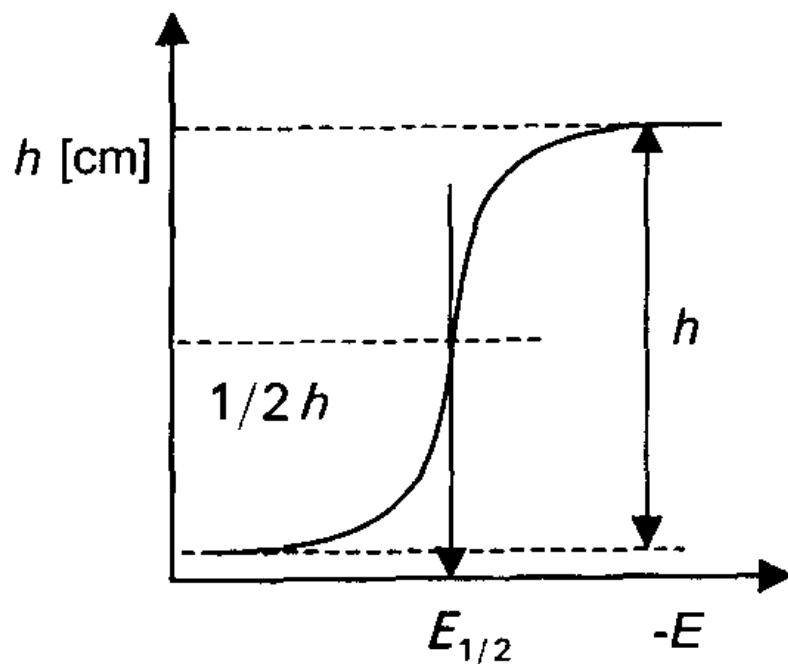


Maksyma tlenowe: polarogram $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$

- (1) przed usunięciem tlenu,
- (2) po dodaniu 0,01 % roztworu żelatyny
- (3) po usunięciu tlenu

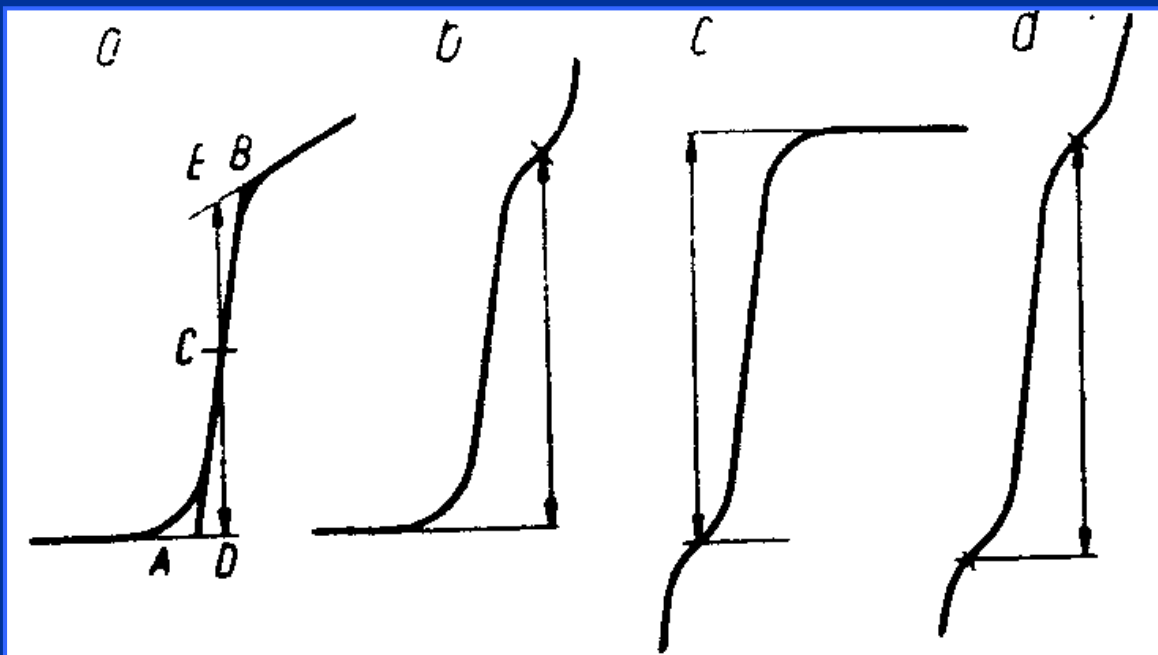
ANALIZA JAKOŚCIOWA

Graficzny sposób ustalania potencjału półfali.



Wśród fal polarograficznych rozróżnia się trzy zasadnicze typy posiadające znaczenie analityczne:

1. początkowa i końcowa część krzywej polarograficznej ma charakter prostoliniowy (a)
2. część krzywej polarograficznej przed lub po wzroście fali ma kształt prostoliniowy (b i c)
3. krzywa polarograficzna nie ma ani przed, ani po wzroście fali charakteru liniowego (d)



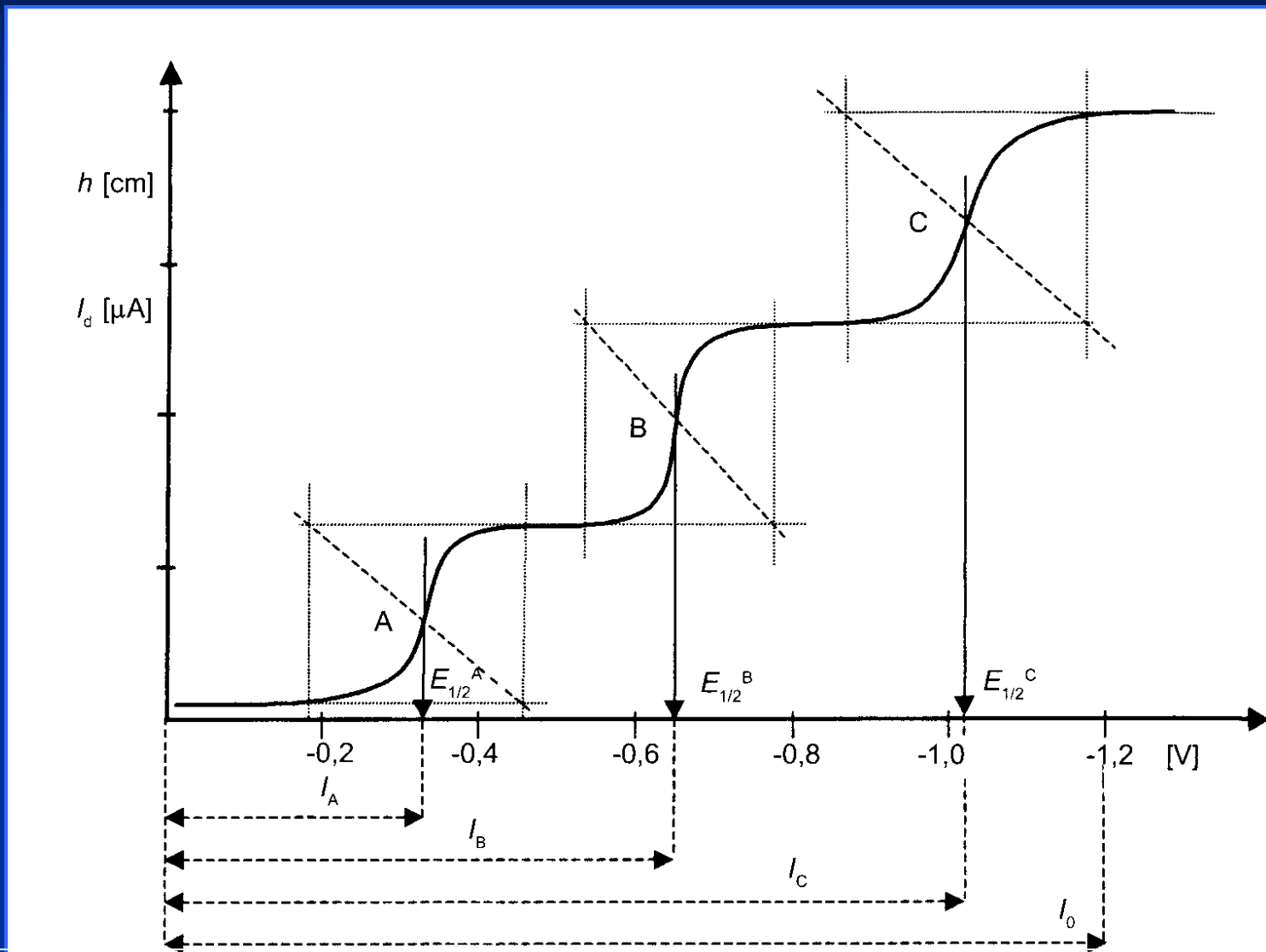
Potencja półfali niektórych jonów nieorganicznych

Depolaryzator	Stężenie [mol·l ⁻¹] i skład elektrolitu podstawowego	Reakcja elektrodowa	E _{1/2}
Al ³⁺ aq	[0,2] Li ₂ SO ₄ , [5·10 ⁻³] H ₂ SO ₄	3→0	-1,64
As(III)O ₂ ⁻	[1,0] H ₂ SO ₄ , 0,1% żelatyna	3→0	-0,70
Au(OH) ₄ ⁻	[2,0] NaOH, KOH, LiOH	3→0	-0,48
Au(CN) ₂ ⁻	[0,1] KCN	1→0	-1,40
BiCl ₄ ⁻	[0,1] HCl, 0,1% żelatyna	3→0	-0,63
HBrO ₃	bufor Brittona - Robinsona pH = 2,0 bufor Brittona - Robinsona pH = 4,6	5→(-1) 5→(-1)	-0,60 -1,16
BrO ₃ ⁻	[0,1] KCl	5→(-1)	-1,78
Ca ²⁺	Me ₄ NCl, 80% etanol	2→0	-2,10
Cd ²⁺	[1,0] HClO ₄ , 0,1% żelatyna [0,1] KNO ₃	2→0 2→0	-0,62 -0,57
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	[1,0] NH ₄ Cl, [1,0] NH ₃ , 0,1% żelatyna	2→0	-0,81
Cd(CN) ₄ ²⁻	[0,1] KNO ₃ , [1,0] KCN, 0,1% żelatyna	2→0	-1,16

Grupy funkcyjne związków organicznych ulegające redukcji na KER

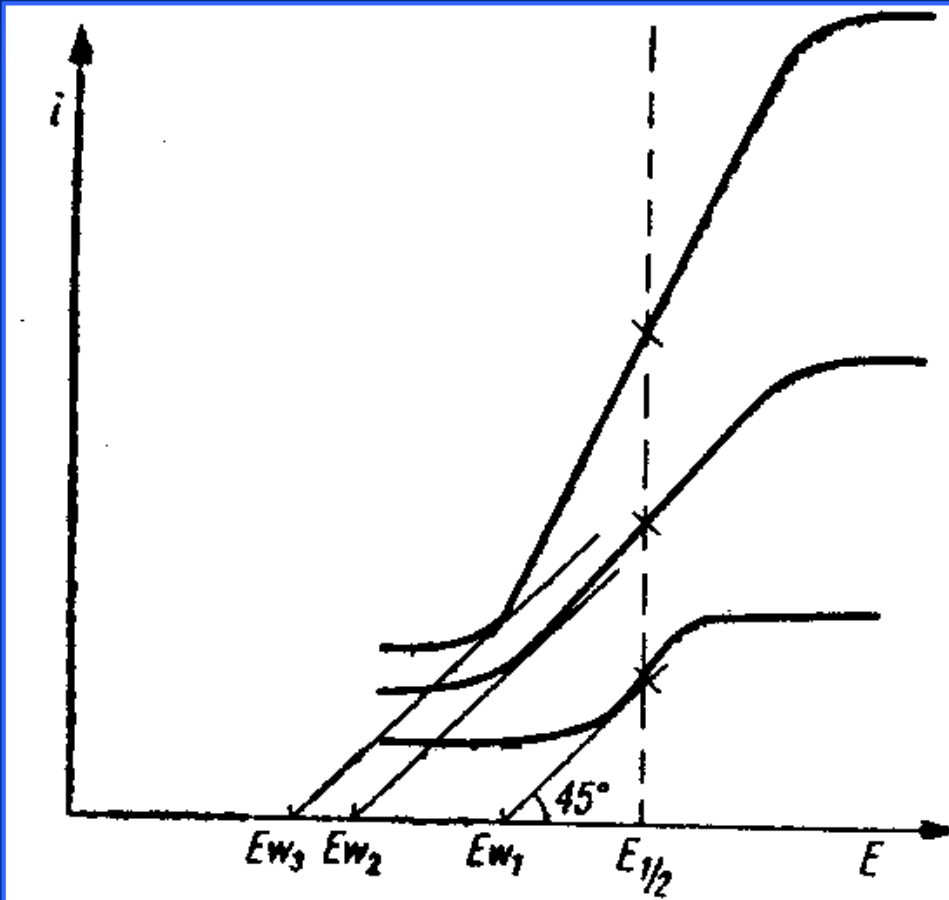
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$\text{CH}=\text{O}$	CX_n	$-\text{NO}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{N}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	$-\text{NO}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{X}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$	$-\text{NHOH}$
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{O}=\text{C}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$	$-\text{ONO}$
$\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$-\text{O}-\text{O}-$		$-\text{ONO}_2$
$\text{O}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$-\text{S}-\text{S}-$		$-\text{NO}=\text{N}-$

Sposób wyliczania potencjału półfali dla mieszaniny trzech depolaryzatorów A, B, C.



$$I_{d,l} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c$$

ANALIZA ILOŚCIOWA

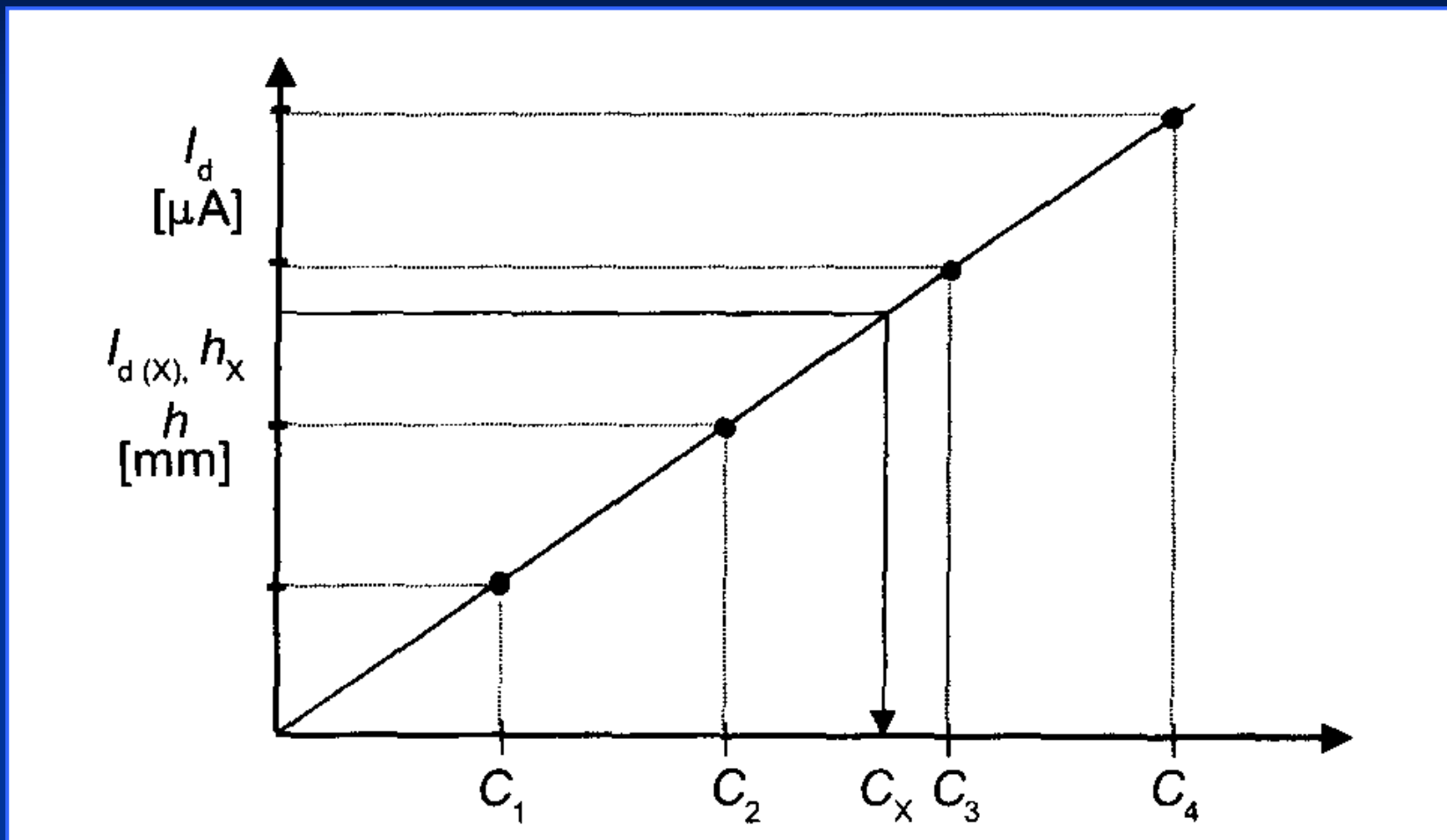


$$I_{d,l} = k \cdot c$$

$$I_d = f(c) \quad \text{lub} \quad h = f(c)$$

Krzywa polarograficzna $i = f(E)$.
 E_{w1} , E_{w2} , E_{w3} , - potencjały
 wydzielania tego samego
 depolaryzatora o różnym stężeniu.

METODA KRZYWEJ WZORCOWEJ



Krzywa wzorcowa, jako funkcja $I_d = f(c)$ lub $h = f(c)$
i sposób wyznaczania stężenia C_x .

METODA PORÓWNANIA ZE WZORCEM

Wynika z proporcjonalności natężenia prądu dyfuzyjnego do stężenia: wykorzystuje się łatwą do zmierzenia wysokość fali roztworu

$$\frac{h_{wz}}{h_x} = \frac{c_{wz}}{c_x}$$

$$c_x = \frac{h_x \cdot c_{wz}}{h_{wz}}$$

METODA DODAWANIA WZORCA

$$c_x = \frac{h_x \cdot c_{wz}}{h + (h - h_x) \frac{v_x}{v_{wz}}}$$

c_{wz} - stężenie roztworu wzorcowego

v_x - objętość roztworu o nieznanym stężeniu

v_w - objętość roztworu wzorcowego (o znanym stężeniu) dodanego do roztworu o nieznanym stężeniu, znajdującego się w naczynku polarograficznym

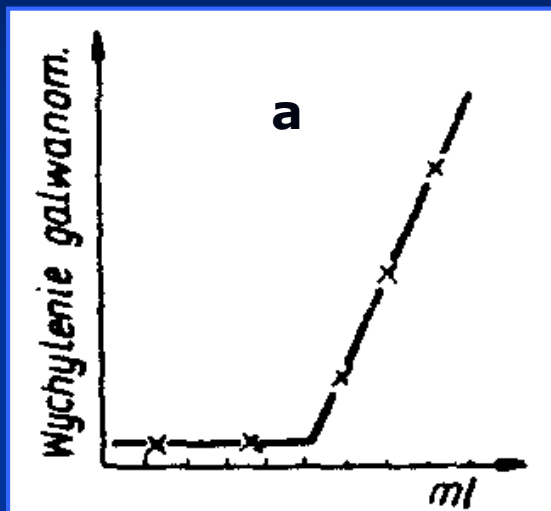
h_x - wysokość fali [mm] dla roztworu o nieznanym stężeniu

h - wysokość fali [mm] po dodaniu określonej objętości roztworu wzorcowego.

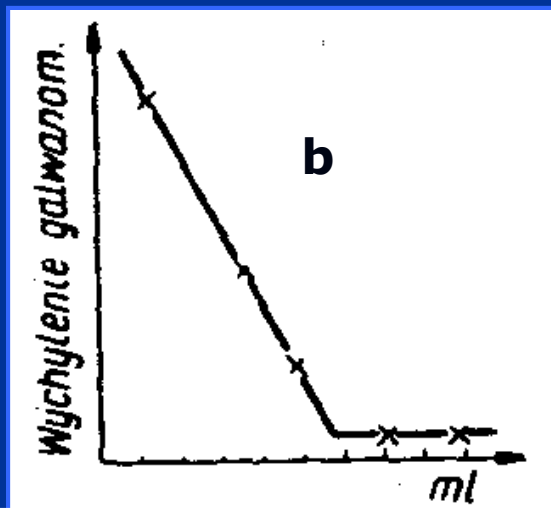
Do określonej objętości roztworu o nieznanym stężeniu depolaryzatora dodaje się ściśle określoną objętość tego samego depolaryzatora o znanym stężeniu. Otrzymuje się zatem dwie fale: jedną dla roztworu o nieznanym stężeniu (h_x) i drugą (h) dla roztworu po dodaniu znanej objętości (v_{wz}) roztworu o znanym stężeniu (c_{wz})

MIARECZKOWANIE POLAROGRAFICZNE

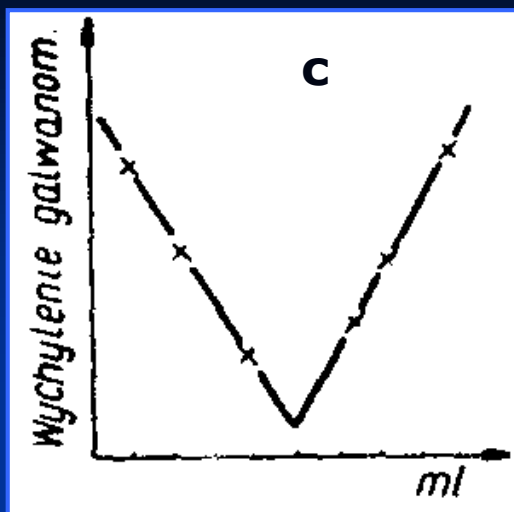
Miareczkowanie oparte na badaniu zmiany natężenia prądu w miarę dodawania odczynnika miareczkującego z zastosowaniem KER.



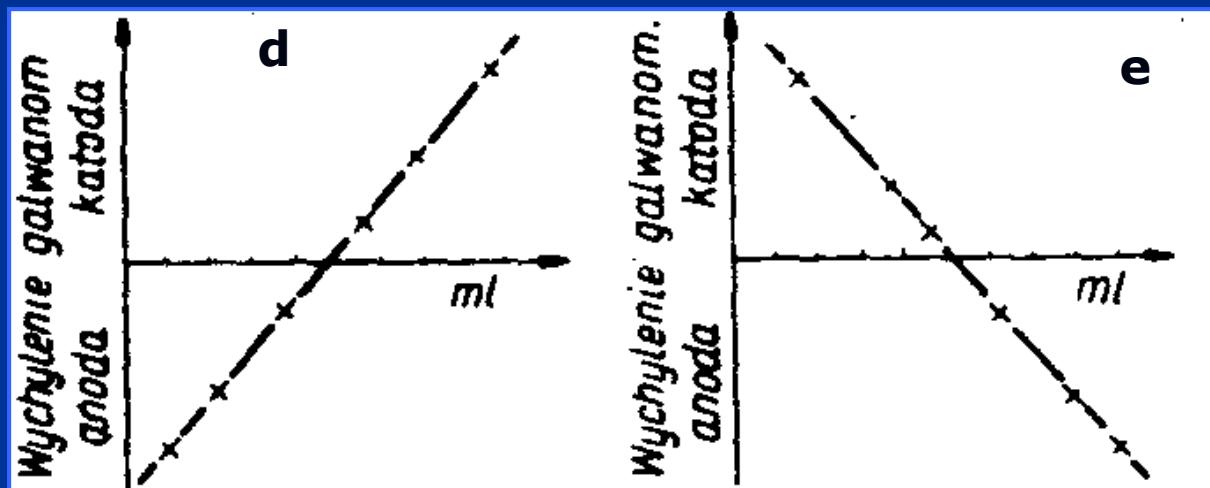
a/ depolaryzator strąca się odczynnikiem dającym krzywe polarograficzne, np. miareczkowanie ortofosforanów octanem ołowiatym.



b/ depolaryzator strąca się odczynnikiem nie dającym krzywych polarograficznych, np. do roztworu zawierającego jony ołowiatwe dodaje się jonów fosforanowych polarograficznie nieczynnych. Wychylenia galwanometru są coraz mniejsze w miarę dodawania tych jonów, aż w punkcie równoważnikowym galwanometr przestaje się wychylać.



c/ jeżeli obie substancje, miareczkowania i odczynnik miareczkujący podlegają redukcji, jak ma to miejsce np. podczas miareczkowania niklu dwumetylogliksymem lub ołowiu chromianem.



d/ substancja miareczkowana tworzy prąd dyfuzyjny anodowy, a dodawany odczynnik- prąd dyfuzyjny katodowy, np. w czasie miareczkowania jonów rtęci jonami jodkowymi.

e/ kiedy substancja miareczkowana tworzy prąd katodowy, a miareczkująca- anodowy. Punkt końcowy miareczkowania odpowiada przecięciu prostej z linia zerową galwanometru.

ZALETY MIARECZKOWANIA POLAROGRAFICZNEGO

- Metoda miareczkowania polarograficzne odznacza się większą dokładnością w porównaniu z metodą polarograficzną.
(dziesięć razy)
- Możliwość oznaczania stężeń depolaryzatora w dużym zakresie oraz tych substancji, które nie są możliwe do oznaczenia w warunkach polarograficznych. Stąd duża liczba reakcji chemicznych, które mogą być rejestrowane tą metodą.
- Miareczkowania są stosunkowo szybkie, zestaw prosty i tani.
- większość oznaczeń można wykonywać w różnych temperaturach z zachowaniem tylko stałości temperatury podczas jednego miareczkowania.

POLAROGRAFIA ZMIENNOPRĄDOWA

Polarografia zmiennoprądowa sinusoidalna

Kroplową elektrodę rtęciową (KER) polaryzuje się potencjałem liniowo rosnącym w czasie (podobnie jak w klasycznej polarografii stałoprądowej), na który „nakłada” się napięcie przemiennie o małej, lecz stałej, amplitudzie 550 mV i częstotliwości 20-120 Hz

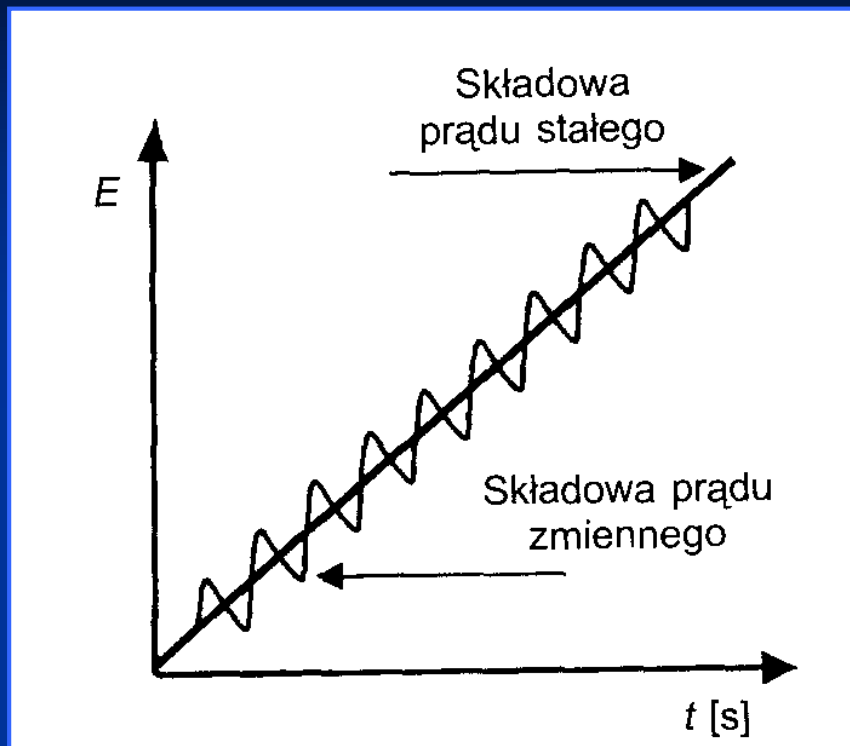
Na prąd płynący w obwodzie układu polarograficznego składają się:

Prąd wywołany reakcją elektrodową (jak w polarografii stałoprądowej), stanowiący tzw. składową stałą, której się nie mierzy.

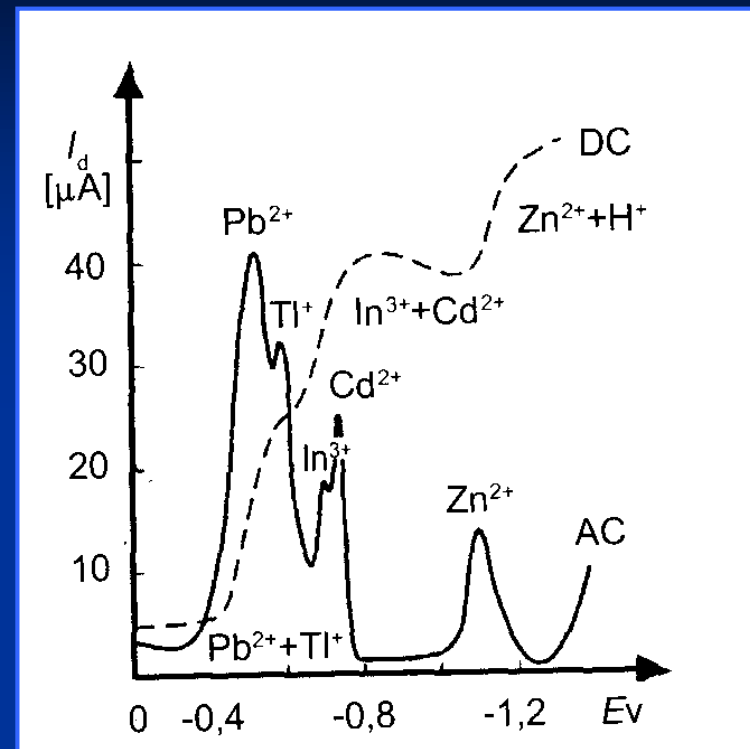
Prąd powstały w wyniku sinusoidalnych zmian napięcia związanego z ładowaniem i rozładowaniem warstwy podwójnej na KER, stanowiący składową pojemnościową (nie wykorzystywany w pomiarze).

Prąd wywołany sinusoidalnymi zmianami napięcia związanymi ze zmianami szybkości reakcji zachodzących na KER stanowiący tzw. składową rzeczywistą.

Ostatnie dwa prądy, dzięki specjalnej metodzie detekcji, można rozdzielić i mierzyć tylko składową rzeczywistą, której graficzny obraz rejestrowany jest w postaci pików. Wysokość pików jest proporcjonalna do stężenia, jego położenie na osi potencjałów wyznacza potencjał półfali, zwany tutaj potencjałem pików E_p , oznaczanego depolaryzatora.

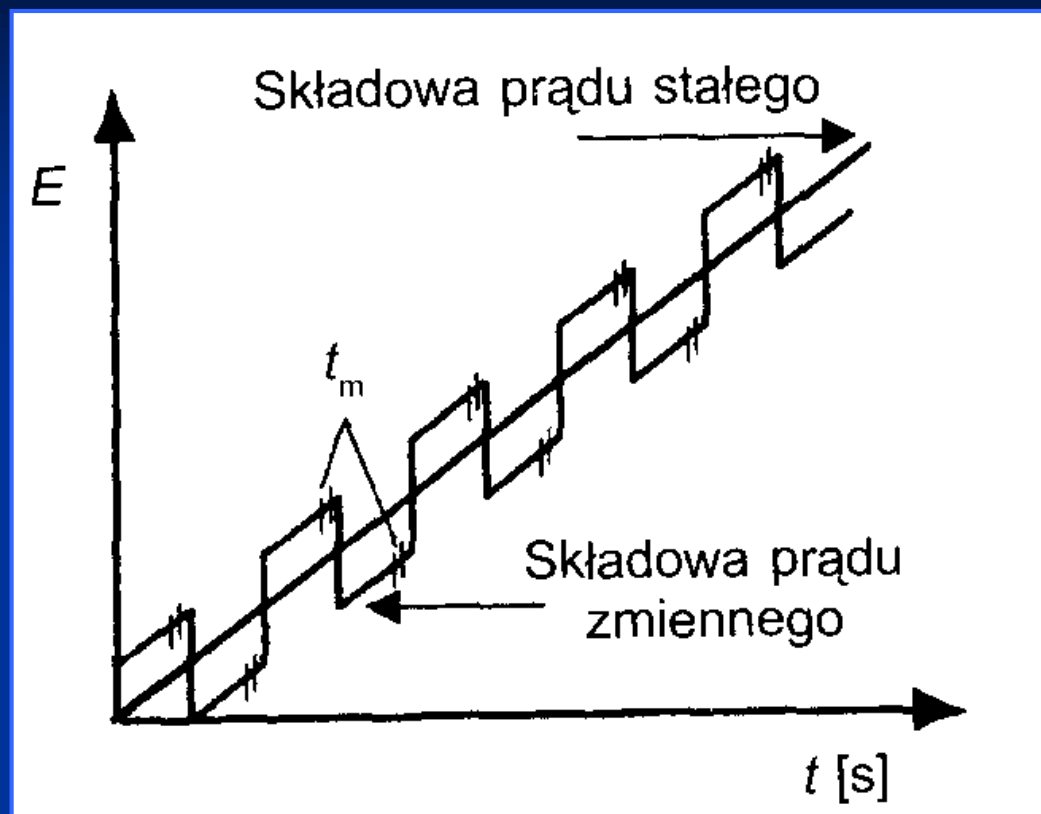


Zmiany potencjału elektrody $E = f(t)$ w sinusoidalnej polarografii zmiennoprądowej.



Polarogram DC (linia przerywana) i AC (linia ciągła) mieszaniny kilku kationów

Polarografia zmiennoprądowa prostokątna



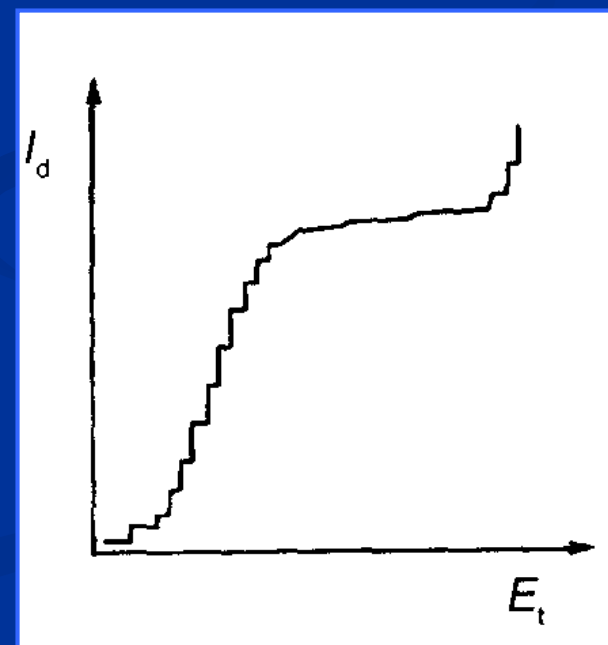
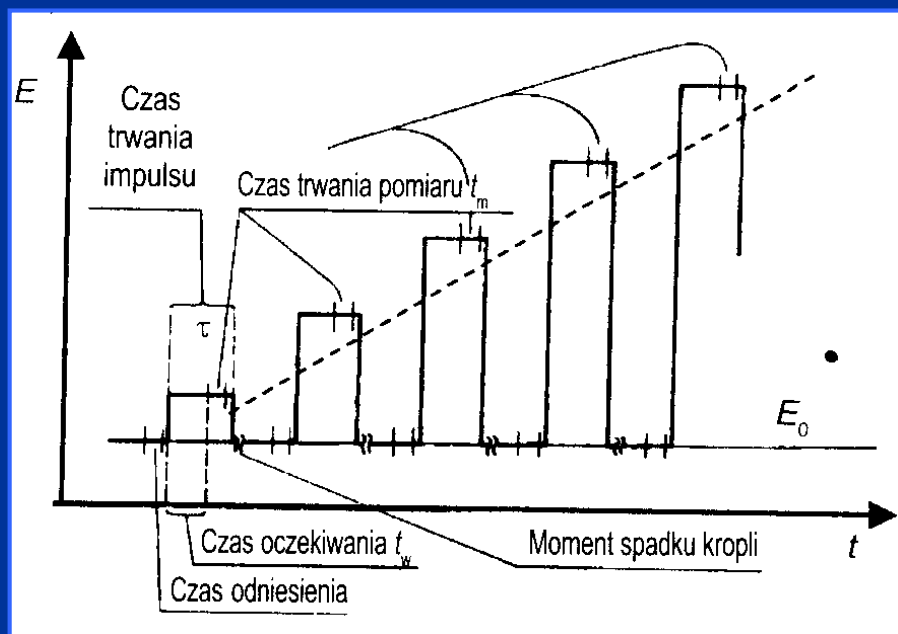
Podobnie jak w zmiennoprądowej polarografii sinusoidalnej i tutaj do polaryzacji elektrody wskaźnikowej (KER) używa się liniowo rosnącego w czasie potencjału stałego z nałożonym napięciem przemiennym o kształcie prostokątnym, o częstotliwości 200-250Hz i amplitudzie 550 mV.

Polarografia pulsowa

W polarografii pulsowej, w odróżnieniu od polarografii zmiennoprądowej, prąd pulsujący przykładany do elektrod ma jeden kierunek zmian.

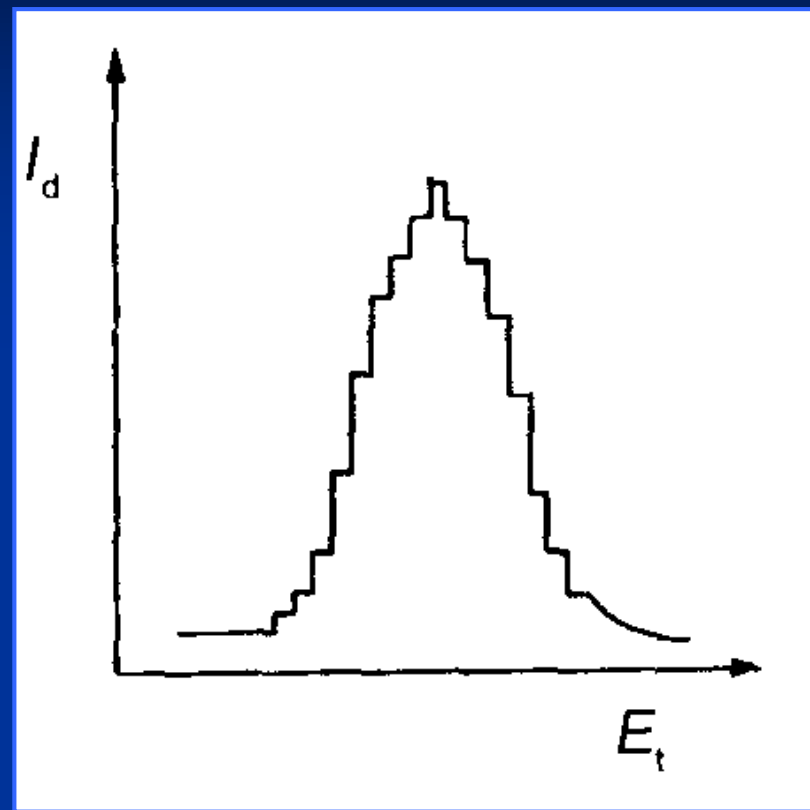
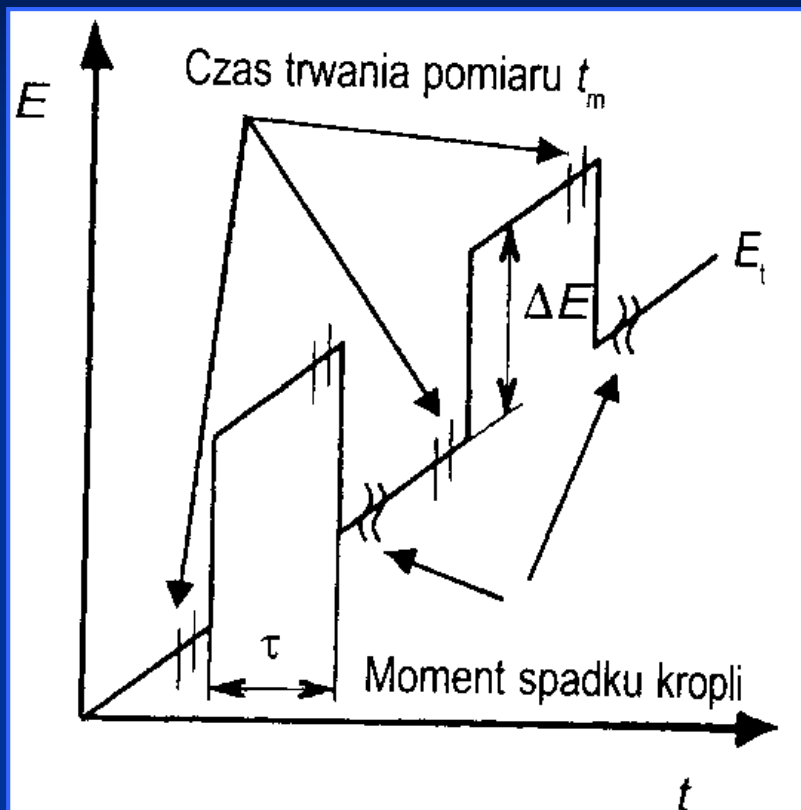
Istnieją dwie odmiany polarografii pulsowej:

➤ **Normalna**, w której KER jest polaryzowana potencjałem liniowo rosnącym w czasie, na który nakłada się napięcie pulsujące o amplitudzie rosnącej również liniowo w czasie od pewnego stałego potencjału początkowego zwanego potencjałem odniesienia



METODY ELEKTROANALITYCZNE - POLAROGRAFIA

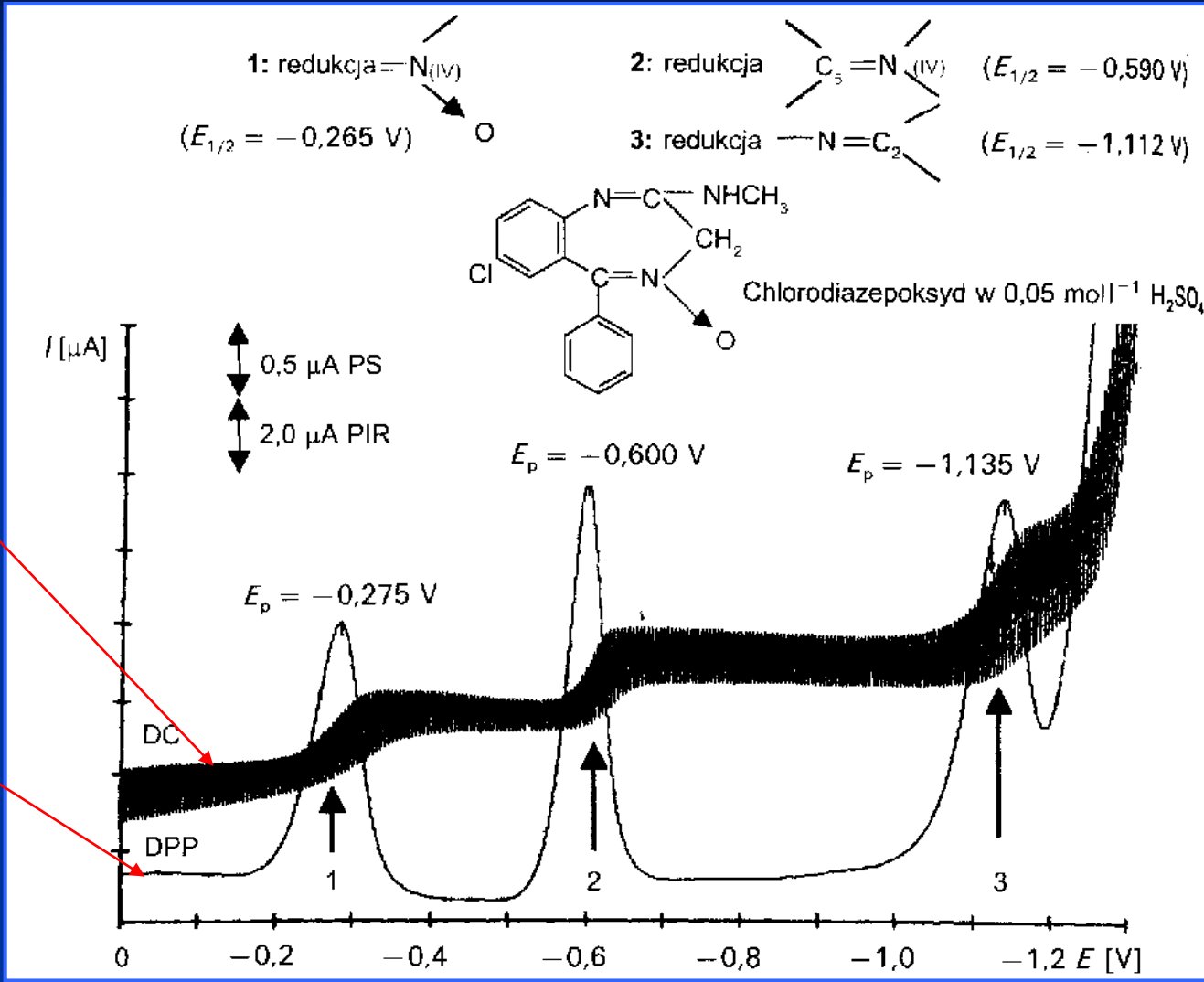
➤ **Różnicowa**, w której na potencjał stały, liniowo rosnący w czasie, nakłada się impulsy prostokątne o małej amplitudzie, rzędu 30 mV



Oznaczalność w polarografii pulsowej normalnej wynosi 10^{-7} mol·l⁻¹, różnicowej - dzięki eliminacji prądu pojemnościowego - jest o jeden rząd większa: wynosi 10^{-8} mol·l⁻¹ dla procesów odwracalnych i $5 \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹ dla procesów nieodwracalnych.

Przykład oznaczania różnymi metodami polarograficznymi

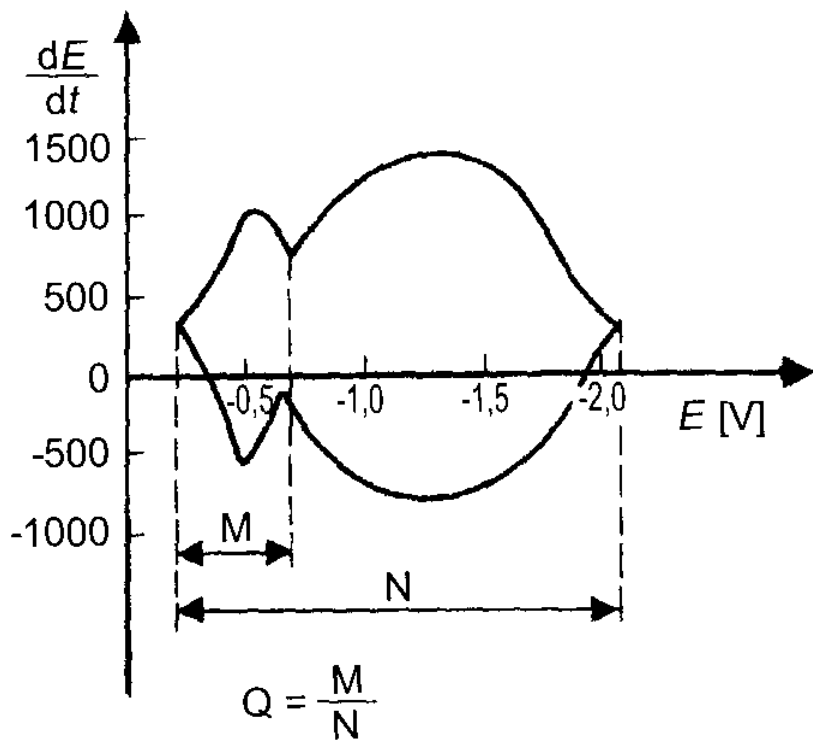
Krzywe polarograficzne chlorodiazepoksydu w 0,05 mol dm⁻³ H₂SO₄:
DC - polarogram stałoprądowy,
DPP - polarogram impulsowy różniczkowy.



OSCYLOPOLAROGRAFIA

- Oscylopolarografia wykorzystuje zjawiska elektrolizy na kroplowej elektrodzie rtęciowej ze **modyfikowanym sposobem polaryzacji elektrody** i specyficzną metodą **rejestracji zmian** odpowiednich wielkości fizycznych
- Zasadniczym powodem modyfikacji była **konieczność przyspieszenia rejestracji polarogramu** w czasie krótszym niż czas trwania kropli rtęci; z jednej strony eliminowało to zmiany natężenia prądu dyfuzyjnego w trakcie narastania kropli, z drugiej zaś miało znacznie przyspieszyć samą analizę.
- Istota metody polega na **rejestracji krzywych w układzie potencjał - czas**: do naczynka elektrolitycznego zostaje przyłożone napięcie przemiennie (sinusoidalne) o częstotliwości 50 Hz; elektroda jest polaryzowana niewielkim stałym potencjałem i mogą na niej zachodzić reakcje elektrodowe, podobnie jak w klasycznej polarografii.
- W oscylopolarografii rejestruje się zależności pochodnej $dE/dt = f(t)$, lub częściej pochodnej $dE/dt = f(E)$.

Krzywa oscylopolarograficzna



Podzielona jest osią potencjałów na część górną - odpowiadającą procesom katodowym i dolną - odpowiadającą procesom anodowym.

Wcięcie na obu krzywych, górnej i dolnej, informuje o obecności depolaryzatora ulegającego odwracalnej reakcji redukcji i utlenienia. Położenie wcięcia na osi potencjałów odpowiada potencjałowi półfali w polarografii klasycznej, głębokość wcięcia jest proporcjonalna do stężenia depolaryzatora.

Dla reakcji nieodwracalnych położenia wcięcia katodowego i anodowego są różne. Częściej zamiast pomiaru położenia wcięcia na osi potencjałów, wylicza się stosunek odległości wcięcia od punktu końcowego lewej części krzywej (punkt M) do odległości między krańcowymi punktami krzywej (punkt N). Stosunek $Q = M/N$ jest parametrem jakościowym, analogicznym do potencjału półfali $E_{1/2}$

WOLTAMPEROMETRIA



METODY WOLTAMPEROMETRYCZNE ORAZ AMPEROMETRYCZNE

WOLTAMPEROMETRIA

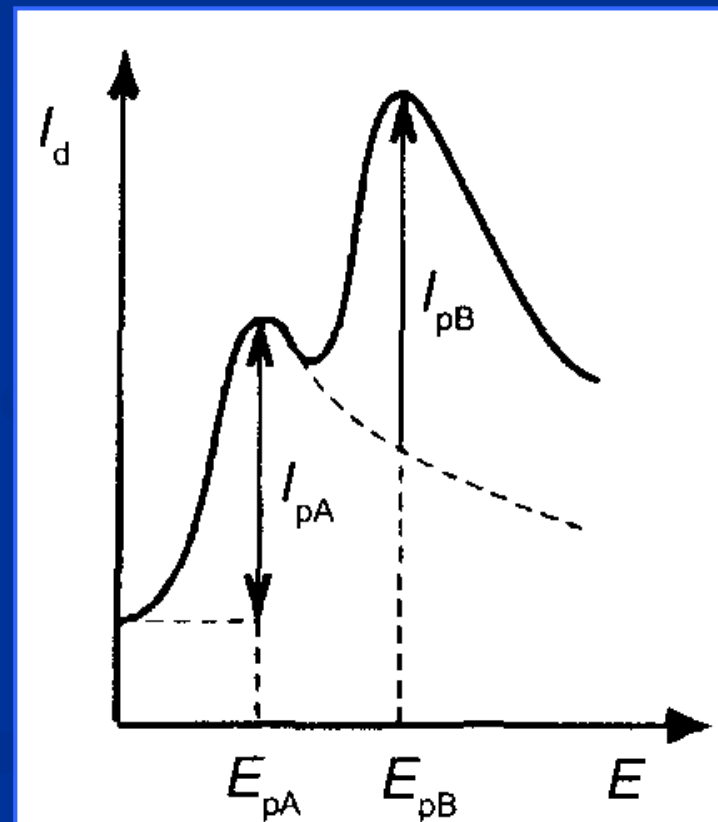
- metoda instrumentalna pochodna polarografii
- wykorzystuje się zależność natężenia prądu od napięcia przyłożonego do elektrod, z których jedna robocza, w odróżnieniu od stosowanej KER w polarografii, jest elektrodą stacjonarną, tzn. nie zmieniającą swojej powierzchni.
- stosuje się stacjonarne elektrody rtęciowe lub i platynowe stałe elektrody wskaźnikowe.
- w metodach woltamperometrycznych można wyróżnić następujące techniki pomiarowe:
 - woltamperometria z liniowo zmieniającym się potencjałem,
 - woltamperometria cykliczna,
 - woltamperometria inwersyjna (odwrócona).

WOLTAMPEROMETRIA Z LINIOWO ZMIENIAJACYM SIĘ POTENCJAŁEM LSV (LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY)

- wykorzystuje się, podobnie jak w klasycznej polarografii, zależność natężenia prądu płynącego w obwodzie, w którym znajduje się naczynko elektrolityczne, od napięcia zmieniającego się liniowo w czasie
- w odróżnieniu od polarografii klasycznej, gdzie szybkość zmiany napięcia przykładanego do elektrod jest rzędu 2-5 mV s⁻¹ w woltamperometrii szybkość zmiany potencjału jest większa: 20-100 mV s⁻¹.
- elektrodą roboczą jest, jak we wszystkich metodach woltamperometrycznych, stacjonarna elektroda rtęciowa (wisząca, kroplowa) lub metalowa wykonana z metalu szlachetnego (platyna, złoto)
- z uwagi na znaczną szybkość zmiany potencjału rejestrowane krzywe polarograficzne $I_d = f(E_v)$ mają kształt pików.

- analizowany roztwór, oprócz oznaczanego depolaryzatora, zawiera elektrolit podstawowy, a depolaryzator dostaje się do elektrody na drodze dyfuzji do momentu osiągnięcia wartości prądu granicznego przebieg zmian jest podobny jak w polarografii
- dalsza zmiana potencjału natężenia prądu dyfuzyjnego maleje wskutek zmniejszenia się stężenia depolaryzatora w pobliżu elektrody, a krzywa przybiera kształt niesymetrycznego piku, w którym można wyróżnić potencjał piku (E_p) i wysokość piku proporcjonalną do stężenia.

Przykład krzywych woltamperometrycznych dla dwu depolaryzatorów A i B różniących się potencjałami redukcji (półfali)



WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

➤ Jest to zmodyfikowana woltamperometria LSV prowadzona w identycznych warunkach z tą różnicą, że po przekroczeniu potencjału piku odwraca się kierunek zmiany potencjału elektrody.

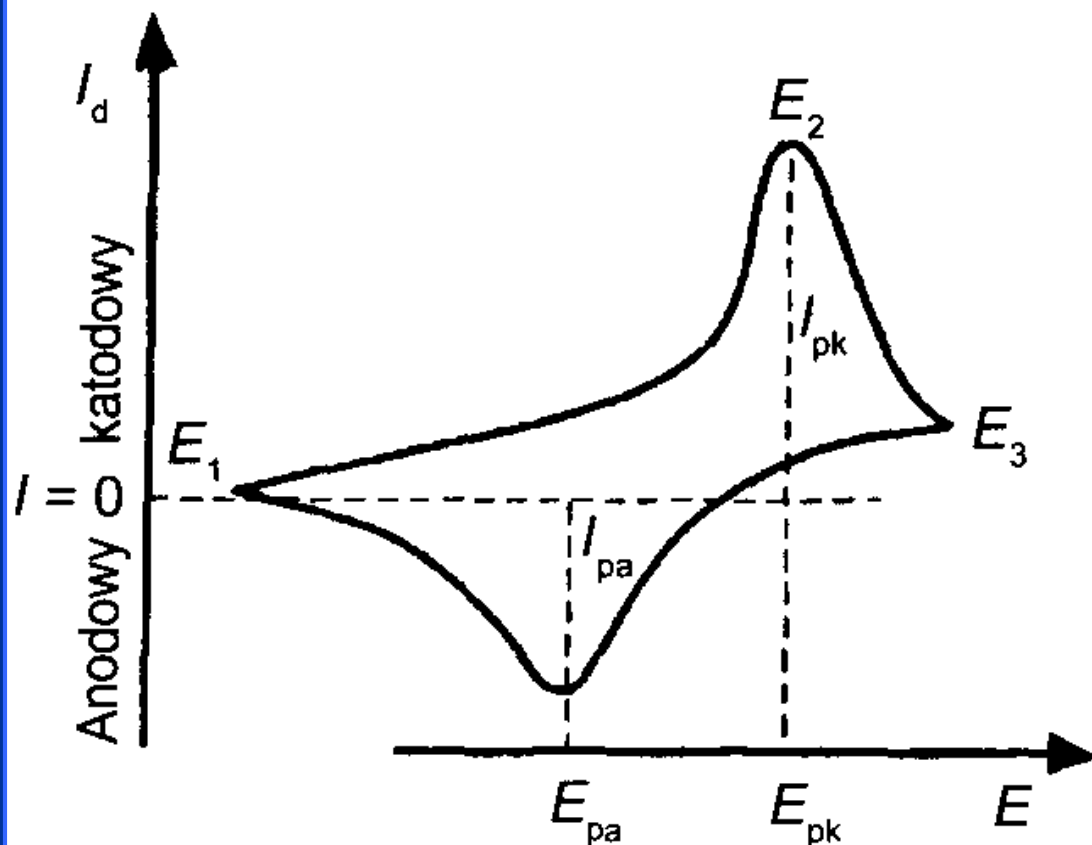
➤ Po procesie redukcji i wydzieleniu na elektrodzie substancji następuje zmiana znaku potencjału elektrody i zachodzi proces utlenienia wydzielonej substancji.

➤ W zakresie potencjałów elektrody od E_1 do E_3 obserwuje się pik odzwierciedlający proces redukcji substancji.

➤ W punkcie E_3 odwraca się kierunek zmian potencjału elektrody, co prowadzi do utlenienia uprzednio wydzielonej substancji.

➤ Obserwuje się zatem dwa piki, w których potencjał E_{pk} odpowiada potencjałowi redukcji substancji, a E_{pa} potencjałowi jej anodowego utlenienia.

Krzywe woltamperometryczne $I = f(E_V)$



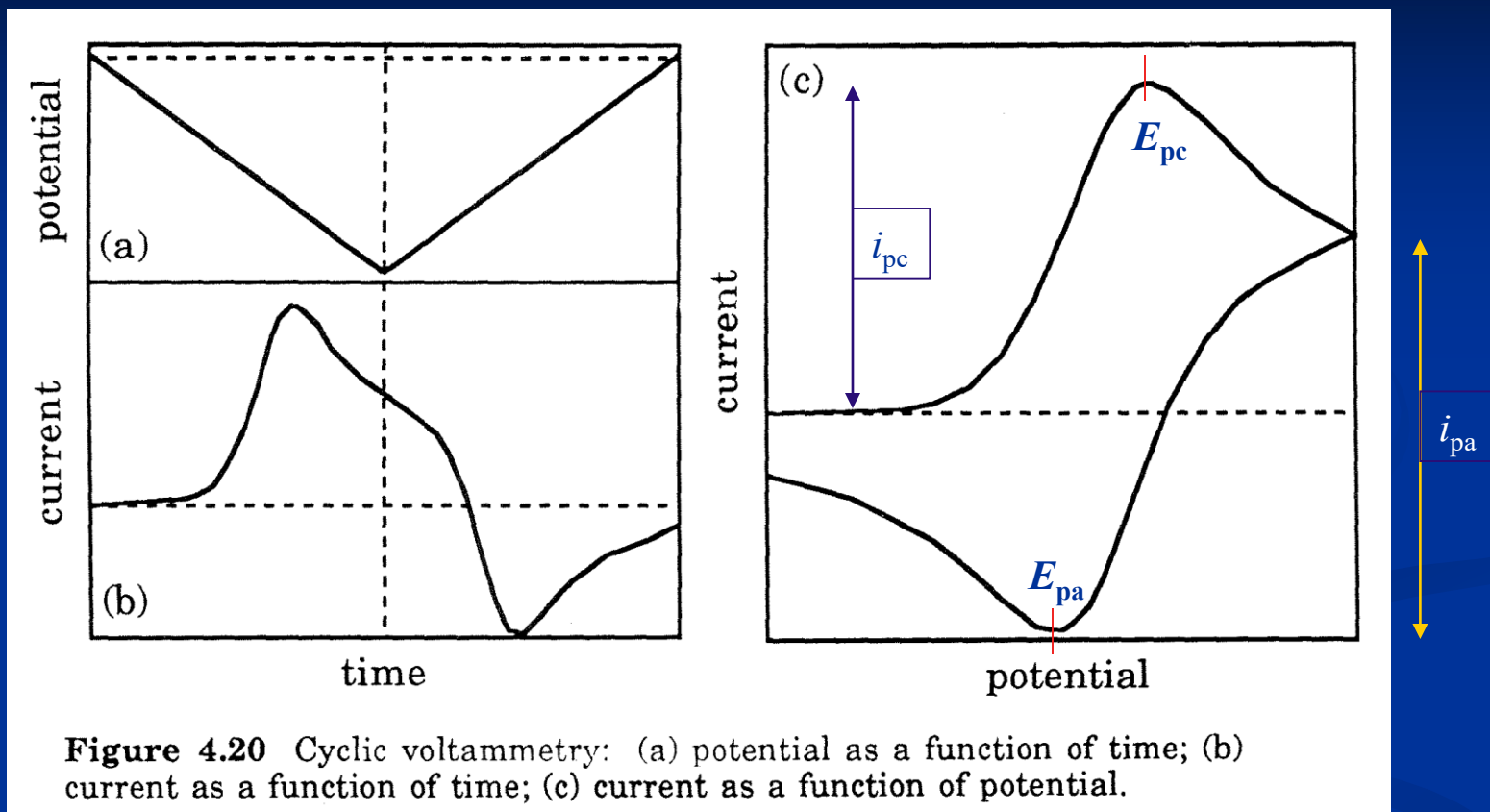
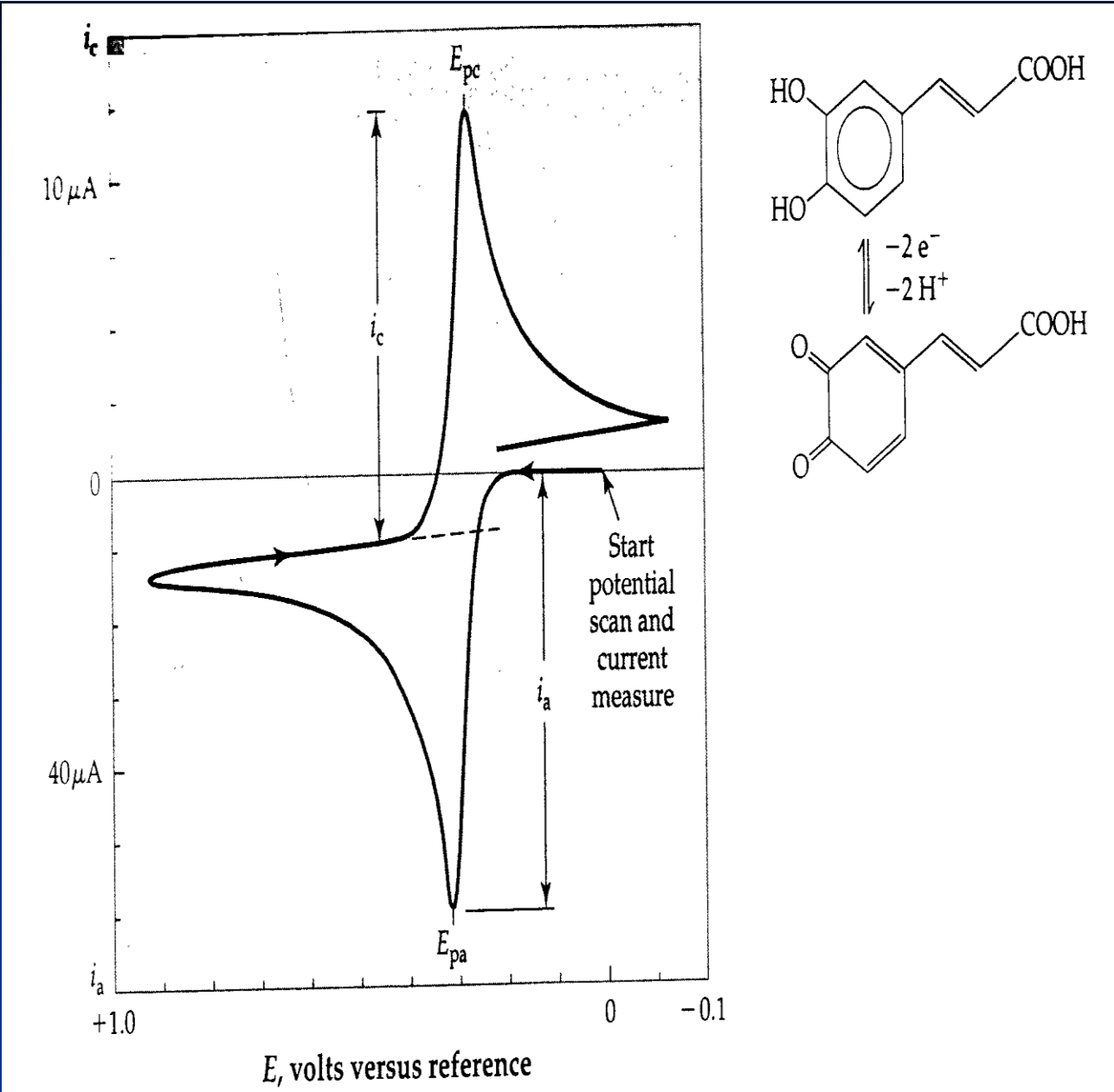


Figure 4.20 Cyclic voltammetry: (a) potential as a function of time; (b) current as a function of time; (c) current as a function of potential.

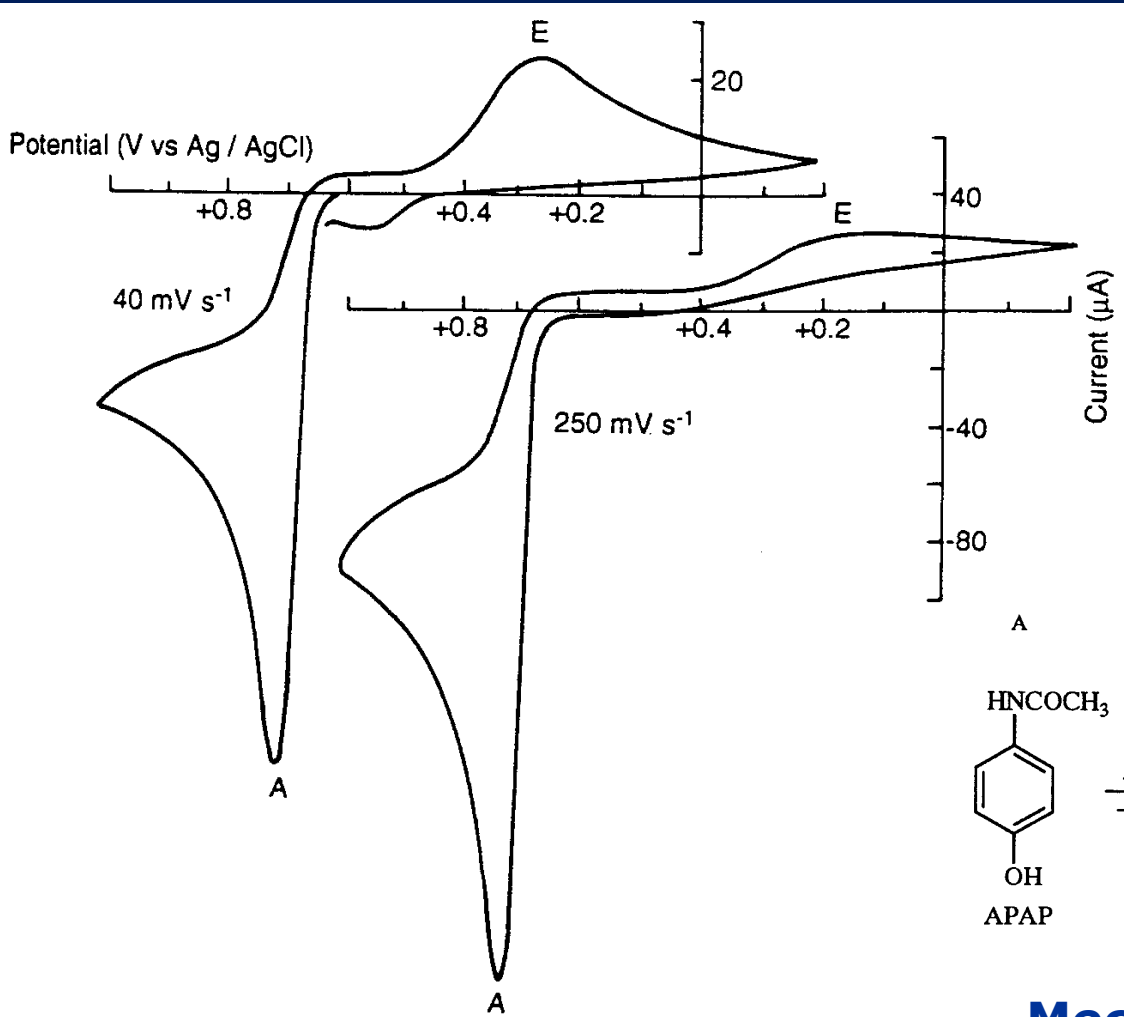
- $E_{1/2} = 0.5(E_{pa} + E_{pc})$
- $|E_{pc} - E_{pa}| = 58 \text{ mV}$ w przypadku pełnej odwracalności
- $E_{pa} - E_{pc}$ jest miarą odwracalności
- teoretycznie, i_{pc} and i_{pa} są jednakowe

Przykład oznaczeń WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

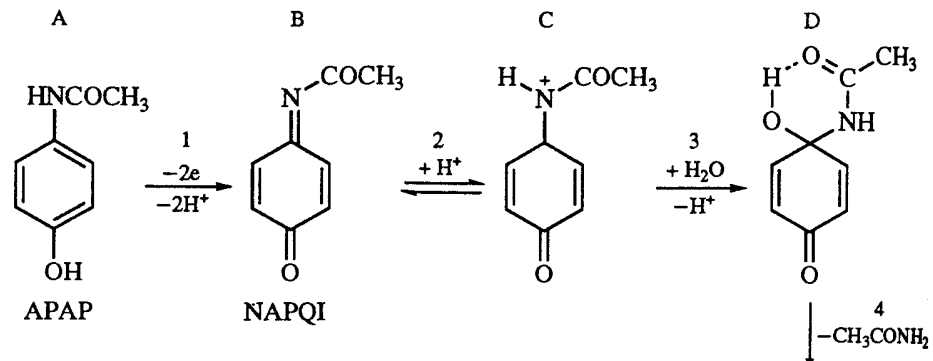


METODY ELEKTROANALITYCZNE - WOLTAMPEROMETRIA

Przykład oznaczeń WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA



Paracetamol



Mechanizm utleniania woltamperometrycznego paracetamolu

WOLTAMPEROMETRIA INWERSYJNA (ODWRÓCONA)

- Metoda mająca największe znaczenie w analizie ilościowej i rozwijana równoległe z polarografią klasyczną.
- Proces ilościowego oznaczania substancji w metodzie woltamperometrii inwersyjnej przebiega w dwu etapach:

Pierwszy etap:

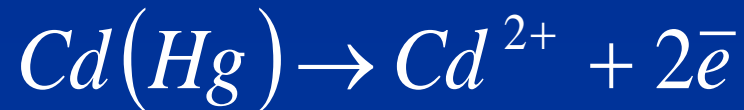
elektrolityczne wydzielanie substancji i osadzanie jej na stacjonarnej elektrodzie rtęciowej (tj. o stałej powierzchni), np. na wiszącej kropli rtęci, nie musi być rejestrowany. Przykładowo wydzielanie kadmu:



na katodzie wydziela się cały znajdujący w roztworze kadm i tworzy z rtęcią amalgamat. Ponieważ z objętości roztworu, np. 20 ml, zostaje wydzielony cały kadm do rtęci o objętości kropli rzędu 10^{-4} ml, następuje więc 10^5 - krotny efekt zatężenia kadmu.

WOLTAMPEROMETRIA INWERSYJNA (ODWRÓCONA)

Drugi etap: kadm tworzący z rtęcią amalgamat po zmianie kierunku prądu przyłożonego do elektrod (lub inaczej - po zmianie znaku potencjału elektrody roboczej - stacjonarnej elektrody rtęciowej) ulega anodowemu utlenieniu zgodnie z reakcją:

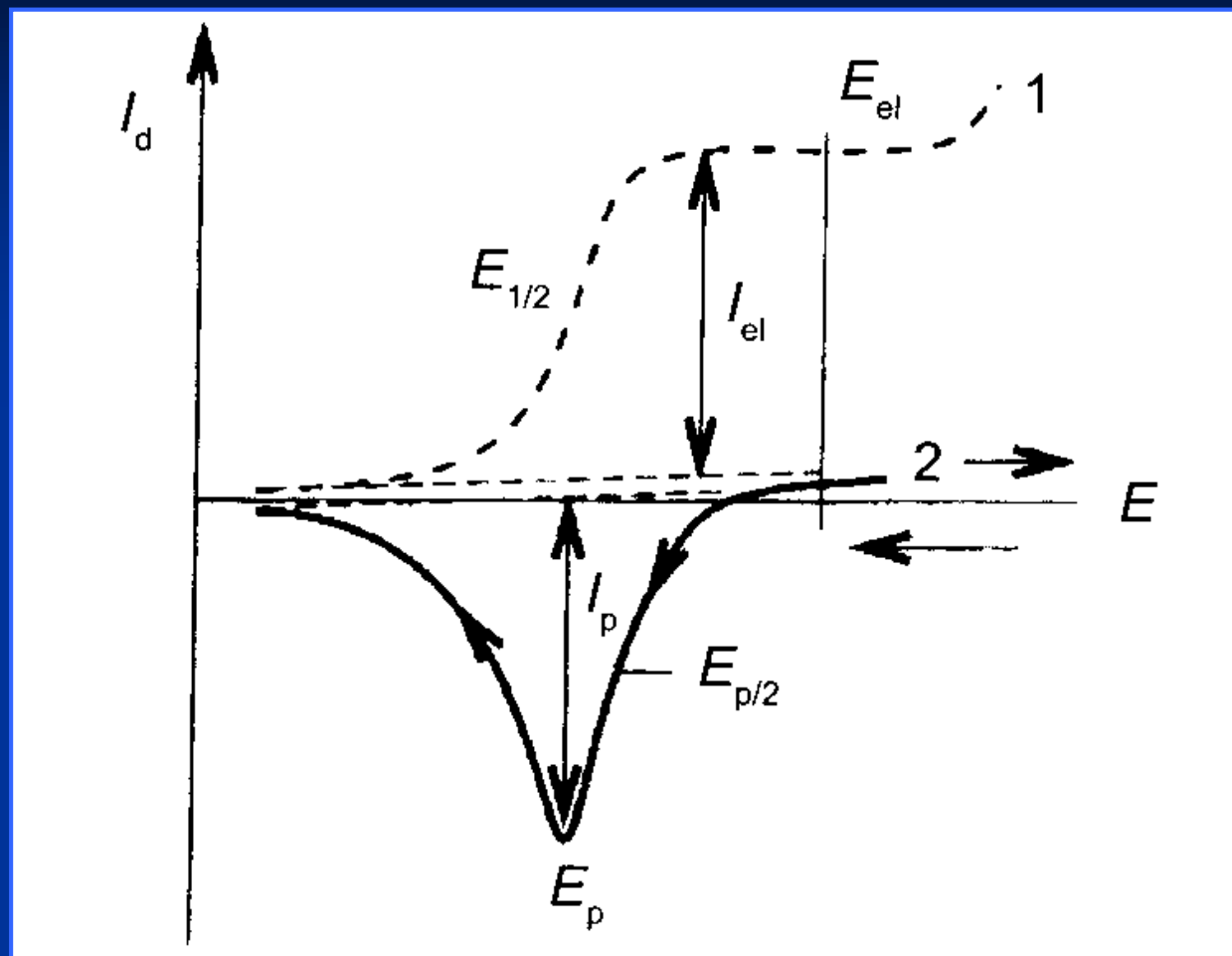


i przechodzi do roztworu w postaci jonów kadmu.

Ten proces anodowego utleniania kadmu jest procesem dyfuzyjnym, a więc takim, w którym natężenie prądu jest proporcjonalne do stężenia i stanowi podstawę ilościowego oznaczania substancji poddawanych podobnemu procesowi.

Rejestracja krzywej zmian prądu odzwierciedla proces utleniania metalu, a wartość prądu dyfuzyjnego (I_p) jest proporcjonalna do stężenia substancji.

WOLTAMPEROMETRIA INWERSYJNA (ODWRÓCONA)



Krzywe woltamperometryczne $I = f(E)$ w woltamperometrii inwersyjnej. Linia przerywaną zaznaczono przebieg pierwszego etapu procesu elektrolitycznego wydzielania (redukcji) metalu na katodzie (proces nie rejestrowany).

ZNACZENIE ANALITYCZNE WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ

ZATĘŻANIE

Ze względów analitycznych bardzo ważny jest sam proces zatężania. Można go prowadzić stosując różne elektrody: przede wszystkim wiszące elektrody rtęciowe, elektrody rtęciowe tworzące bardzo cienką warstwę (film) na stałym nośniku, elektrody metaliczne (np. ze złota lub platyny), elektrody z węgla szklanego.

Kationy

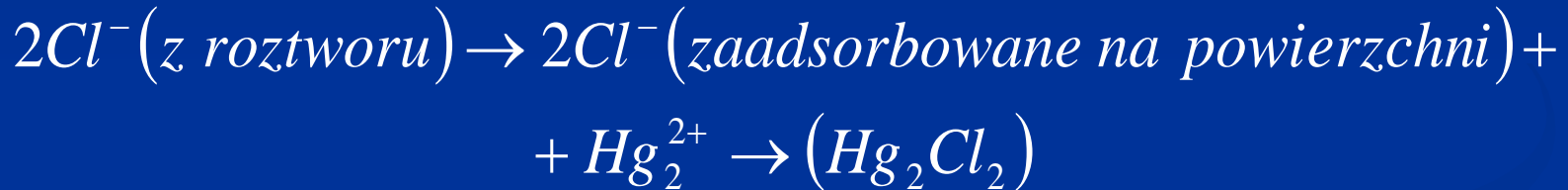
Redukcja np. jonów metalu zachodzi (zawsze przy potencjale znacznie mniejszym od potencjału półfali) wg reakcji:



Wydzielony metal (najczęściej tak oznaczane metale to Cd, Zn, Pb (II), In (III), Tl (I), Bi (III), Ga (III), Au (III), Ag (I)) tworzy amalgamat z rtęcią, osadza się na powierzchni elektrody z węgla szklanego lub na powierzchni elektrody Au lub Pt.

Aniony

Niektóre aniony (np. Cl^- , Br^- , CN^- , S^{2-}) mogą tworzyć słabo rozpuszczalne sole z uprzednio utlenioną elektrolitycznie rtęcią:



Chelaty

Do elektrodowego zateżnienia można również wykorzystać adsorpcję chelatów metali, zwłaszcza tych metali ciężkich, które z trudnością tworzą amalgamaty z rtęcią (Fe, Co, Ni, V, Mo, Ti). Proces zachodzi w dwu etapach:



Warunki gromadzenia kationów niektórych metali w postaci chelatów na stacjonarnej elektrodzie rtęciowej.

Oznaczany kation	Związek kompleksujący	Potencjał gromadzenia [V]	Środowisko	Stężenie kationu [10^{-7} mol l ⁻¹]
Fe ³⁺	fiolet eriochromowy W	-0,40	bufor octanowy pH = 5,1	0,4
Ni ²⁺	dimetylogliksym	-0,75	0,2 mol l ⁻¹ NH ₄ Cl	0,06
Co ²⁺	dimetylogliksym	-0,75	0,1 mol l ⁻¹ sól tetraetylo- aminowa	0,1
Zr ⁴⁺	kupferron	-0,60	0,5 mol l ⁻¹ kwas szczawiowy	0,4

Związki organiczne

W wyniku adsorpcji na stacjonarnej elektrodzie rtęciowej (Hg) lub na rtęci naniesionej na stały nośnik zateżza się wiele związków organicznych.

Związek	Elektroda	Potencjał gromadzenia [V]	Środowisko	Stężenie [mol l ⁻¹]
Atropina	Hg	-0,70	0,05 mol l ⁻¹ KOH	2·10 ⁻⁶
Kokaina	Hg	-0,70	0,05 mol l ⁻¹ NaOH	1·10 ⁻⁶
Papaweryna	Hg	-0,70	1,0 mol l ⁻¹ NaOH	1·10 ⁻⁷
Kwas foliowy	Hg	-0,85	0,05 mol l ⁻¹ NaClO ₄	1·10 ⁻⁸
Ketotifen	Hg	-0,20	0,2 mol l ⁻¹ KCl	1·10 ⁻⁸
Samazyna	Hg	0,50		8·10 ⁻⁸
Ryboflawina	Hg na nośniku	-0,10	bufor octanowy pH = 5,0	1·10 ⁻⁸
Kwas pipemidynowy	Hg na nośniku	-0,50	bufor Brittona-Robinsona pH = 3,0	1·10 ⁻⁹

ANODOWE ROZPUSZCZANIE

Po wydzieleniu substancji na elektrodzie (zateżeniu) można przystąpić do odwrotnego procesu, tj. do anodowego utlenienia i zarejestrowania procesu w postaci krzywej.

Proces anodowego rozpuszczenia metalu z amalgamatu:



można go przeprowadzić dwiema metodami: stosując liniowo zmieniający się w czasie potencjał lub stosując pulsową i różnicową zmianę potencjału w czasie.

OZNACZALNOŚĆ

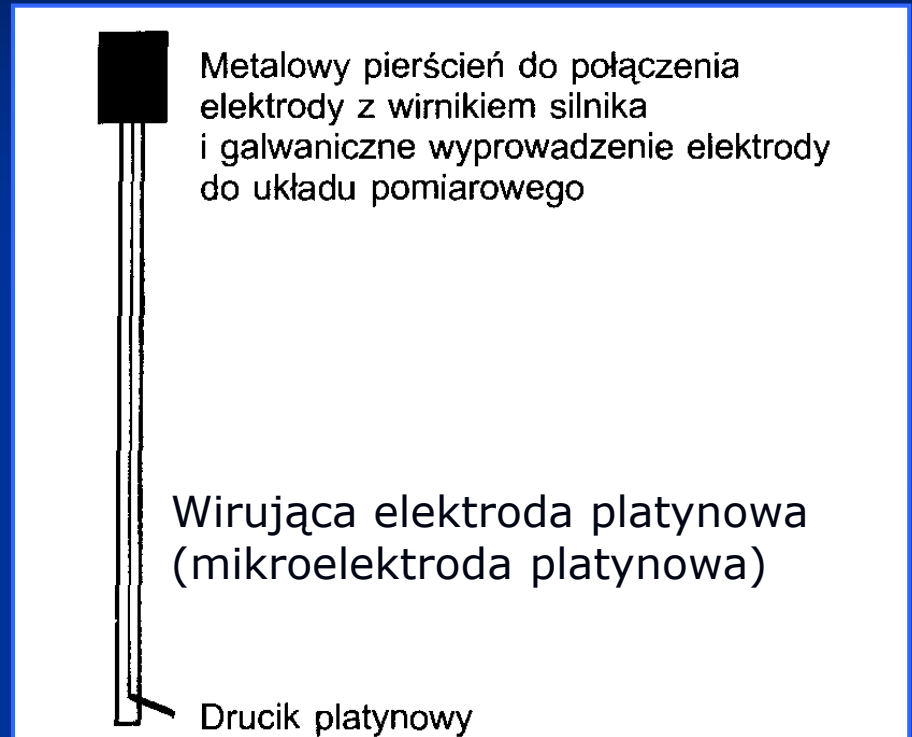
- Woltamperometria inwersyjna jest jedną z najczulszych metod instrumentalnych, nie tylko elektrochemicznych, przede wszystkim dzięki możliwości zagęszczania (zateżniania) oznaczanej substancji.
- Połączenie metod polarograficznych z woltamperometrią inwersyjną pozwoliło na zwiększenie oznaczalności zagęszczonej substancji o stężeniach 10^{-6} - 10^{-8} mol/dm³ za pomocą polarografii stałoprądowej i stężeń 10^{-8} - 10^{-10} mol/dm³ przy wykorzystaniu polarografii zmiennoprądowych.
- Zastosowanie nowego typu elektrod stacjonarnych, takich jak rtęciowa elektroda błonkowa o znikomej objętości błonki w stosunku do tradycyjnej, wiszącej elektrody kroplowej spowodowało przesunięcie granicy oznaczalności o kolejny rząd wielkości.

MIARECZKOWANIE AMPEROMETRYCZNE

➤ W metodach amperometrycznych wykorzystuje się, podobnie jak w polarografii, zależność natężenia prądu dyfuzyjnego płynącego przez roztwór od stężenia substancji ulegającej reakcji na jednej spolaryzowanej elektrodzie.

➤ Reakcjom elektrodowym może ulegać tylko substancja oznaczana lub odczynnik miareczkujący, lub też obie substancje.

➤ Otrzymuje się graficzne zależności, z których łatwo jest wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania (PK).



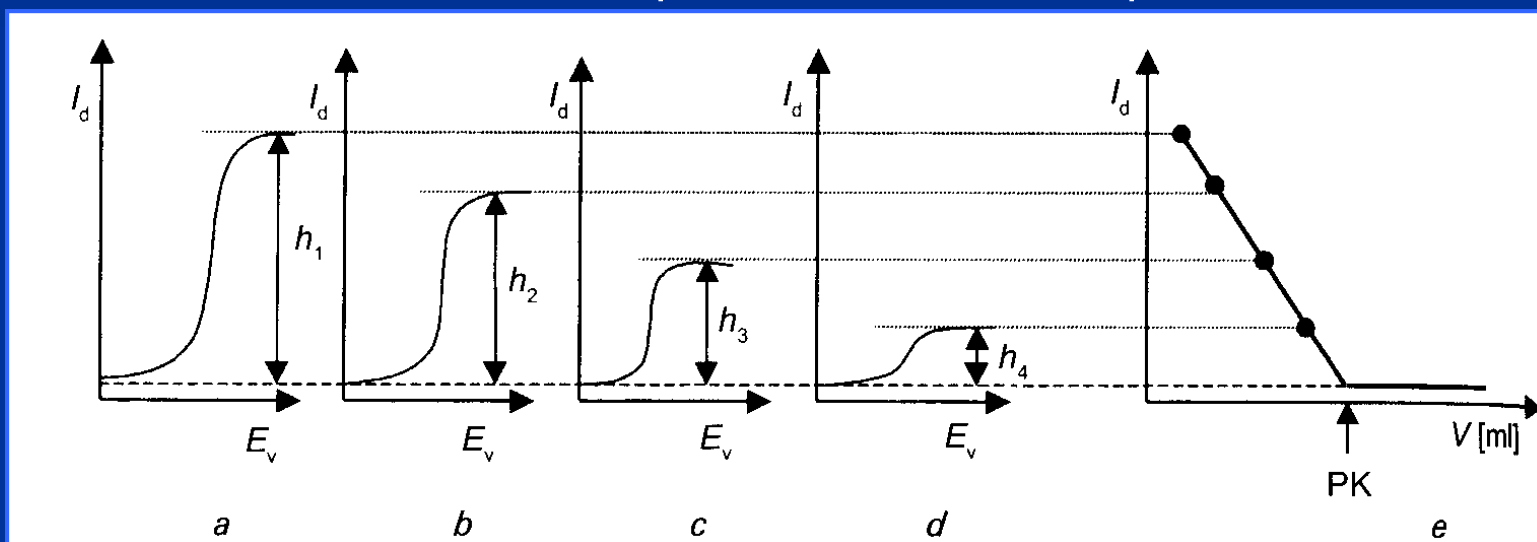
- Do celów miareczkowania amperometrycznego bardzo niepraktyczną i niewygodną w użyciu kroplową elektrodę rtęciową (KER) zastępuje się zazwyczaj innymi elektrodami wskaźnikowymi np. wirującą mikroelektrodę platynową.
- Wirująca elektroda platynowa zbudowana jest z drucika platynowego o długości ok. 4 mm i średnicy ok. 0,5 mm wtopionego w rurkę szklaną z wyprowadzeniem do metalowego pierścienia stanowiącego jednocześnie ruchomy styk z przewodem dołączonym do układu pomiarowego. Elektroda połączona jest mechanicznie (poprzez przekładnię) z wirnikiem niewielkiego silnika elektrycznego o zalecanych obrotach 300600 obrotów/min. Proporcjonalność natężenia prądu dyfuzyjnego od stężenia jest zachowana, jeśli zachowana jest stałość obrotów elektrody.

MIARECZKOWANIE Z JEDNĄ ELEKTRODĄ SPOLARYZOWANĄ

Przypadek 1:

odczynnik miareczkujący nie jest aktywny polarograficznie

oznaczenie jonów ołowiu (II) Pb^{2+} miareczkowanych roztworem Na_2SO_4



Zmiana wysokości krzywych polarograficznych (h) w zależności od stężenia jonów ołowiu (II) wytrącanych w postaci $PbSO_4$ podczas miareczkowania roztworem Na_2SO_4 (a, b, c, d) i odpowiadająca temu zależność natężenia prądu dyfuzyjnego w funkcji objętości czynnika miareczkującego- Na_2SO_4 (e).

MIARECZKOWANIE Z JEDNĄ ELEKTRODĄ SPOLARYZOWANĄ

Przypadek 2:

odczynnik miareczkujący jest aktywny polarograficznie

miareczkowanie jonów ołowiu Pb^{2+} roztworem chromianu (VI) potasu:

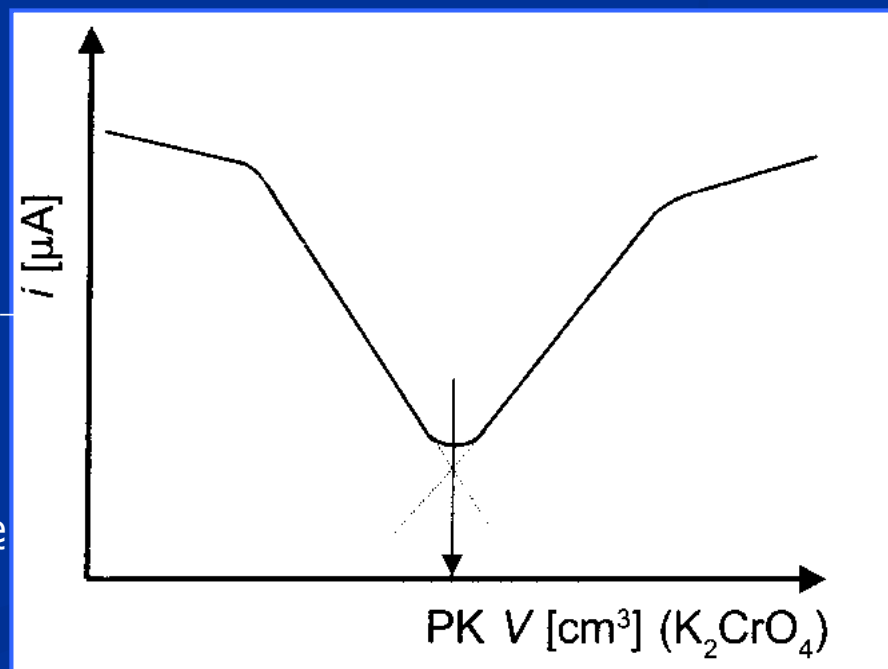
W przypadku gdy odczynnik miareczkujący jest również aktywny polarograficznie (redukuje się), jego nadmiar, po przekroczeniu PK miareczkowania, ulega reakcji elektrodowej i następuje proporcjonalny do stężenia wzrost natężenia prądu dyfuzyjnego.



Po przekroczeniu PK, następuje jego redukcja na katodzie wg równania:

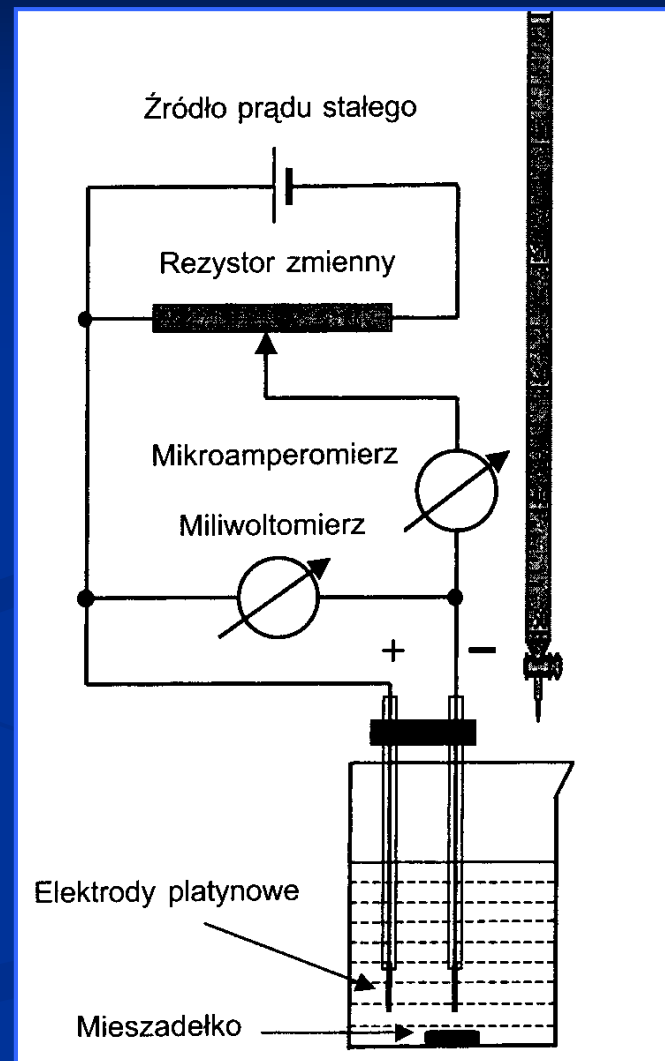


Jako elektrodę porównawczą w układach z jedną elektrodą spolaryzowaną stosuje się elektrodę kalomelową lub obecnie bardziej popularną elektrodę chlorosrebrową (a nie, jak w polarografii, wewnętrzną elektrodę rtęciową) połączoną kluczem elektrolitycznym z roztworem



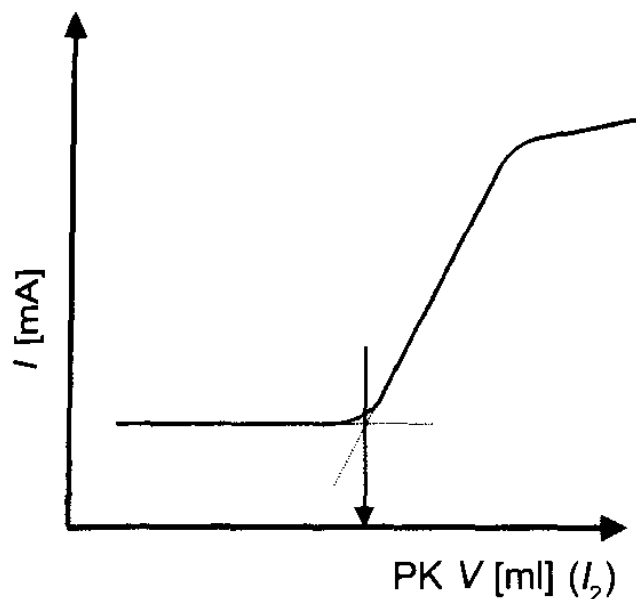
MIARECZKOWANIE Z DWIEMA ELEKTRODAMI SPOLARYZOWANYMI („DO MARTWEGO PUNKTU”)

- Dwie identyczne elektrody platynowe polaryzuje się niewielką różnicą potencjałów rzędu kilkunastu do kilkuset miliwoltów.
- Polaryzacja elektrod powoduje brak przepływu prądu w obwodzie. Jeśli jednak w roztworze znajdują się jony aktywne elektrodowo (ulegające redukcji lub utlenieniu na odpowiedniej to jedna elektroda (lub obie) ulega depolaryzacji, co w konsekwencji powoduje przepływ prądu dyfuzyjnego o natężeniu proporcjonalnym do stężenia jonów depolaryzatora.
- Miareczkowanie z dwiema elektrodami spolaryzowanymi nazywane jest miareczkowaniem „do martwego punktu” (dead stop point), ponieważ w pobliżu PK zazwyczaj płynie prąd o natężeniu bliskim zeru.



MIARECZKOWANIE Z DWIEMA ELEKTRODAMI SPOLARYZOWANYMI („DO MARTWEGO PUNKTU”)

Przykład: oznaczanie jodu roztworem tiosiarczanu (VI) sodu



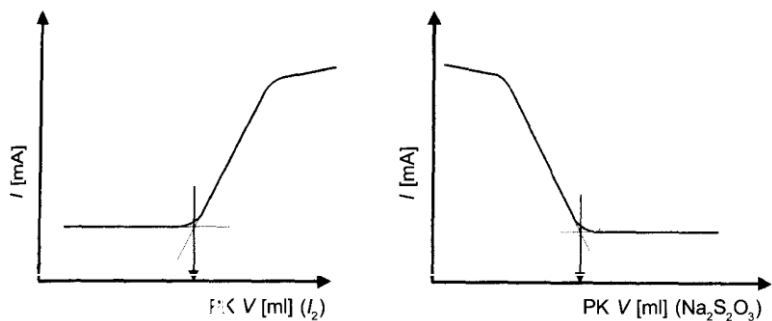
W obwodzie będzie płynął prąd tak długo, jak długo będzie istniał odwracalny układ I^-/I_2 (nadmiar wolnego jodu). Na katodzie będzie wówczas zachodziła redukcja jodu:



W punkcie końcowym miareczkowania nie będzie już wolnego jodu, a zatem nie będzie zachodziła jego elektrodowa reakcja redukcji. Ponieważ układ $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ jest nieodwracalny, po przekroczeniu PK w obwodzie praktycznie nie będzie płynął prąd.

Krzywe miareczkowania amperometrycznego

a - tiosiarczanu (VI) sodu jodem
b- jodu tiosiarczanem (VI) sodu



Krzywa miareczkowania amperometrycznego dla przypadku, gdy substancja oznaczana ulega elektrodowemu utlenieniu, a odczynnik miareczkujący elektrodowej redukcji.

Taki typ krzywej otrzymuje się np. podczas miareczkowania jonów Ti^{3+} jonami Fe^{3+} :



Jony Ti^{3+} ulegają reakcji elektrodowej:



(lewa część krzywej miareczkowania)

po przekroczeniu PK - po pojawieniu się nadmiaru jonów Fe^{3+} redukują się one na katodzie:



(prawa część krzywej miareczkowania)

