

Б.П. Шипунов, Е.А. Лейтес

О природе и составляющих фонового тока инверсионной вольтамперометрии

С помощью компьютерного полярографа проведено исследование количественных значений токов и их направление при вольтамперометрических измерениях. Проведено сравнение абсолютных значений токов ртутно-пленочного и платинового электродов. Показано, что основной составляющей фонового тока является ток обмена электрода, который для ртутно-пленочного на несколько порядков больше, чем для платинового. Предложен путь повышения чувствительности метода вольтамперометрии.

Одной из проблем вольтамперометрического метода анализа является максимально возможное снижение предела обнаружения ионов. Предел обнаружения можно снизить, например, подавляя "шум" всей цепи, либо используя более чувствительные приборы. Один из путей решения этой проблемы подсказали результаты измерений абсолютных величин фоновых токов и токов в присутствии электроактивного компонента, проведенных с помощью компьютерного полярографа. Вольтамперометрические характеристики кадмия на ртутном пленочном электроде, полученные с помощью компьютерного полярографа, показали также, что вблизи потенциала пика кадмия фоновый ток и ток пика кадмия имеют различную полярность.

Экспериментальная часть

Все измерения проводились в 0,1 М растворе KCl относительно хлорсеребряного электрода на компьютерном полярографе, позволяющем измерять токи в диапазоне от 10^{-11} до 10^{-2} А. В качестве рабочего электрода использовался ртутно-пленочный электрод. Прямые измерения токов, проведенные нами, выявили отличие реальной электрохимической системы от общепринятой модели.

Первое — при значениях потенциалов отрицательное — 0,3 В (т.е. когда мы работаем в заведомо катодной области на ртутно-пленочном электроде) измеренные токи на несколько порядков (!) превосходят величину теоретического фонового тока и составляют 10^{-5} – 10^{-4} А.

Второе — при развертке потенциала из катодной области (1,2;1,4) В в анодную (0,2;0,1) В в присутствии электроактивного вещества (Cd, Pb, Cu) наблюдается смена знака тока на противоположный вблизи потенциала пика.

На рис. 1 представлена вольтамперная кривая ртутно-пленочного электрода в растворе KCl. Из рисунка видно, что при площади электрода $S(\text{эда})=0,3 \text{ см}^2$ плотность тока равна 10^{-5} – 10^{-4} А/см². График приведен в полулога-

рифмических координатах ($\lg I$ -E) для того, чтобы более полно представить весь динамический диапазон изменения тока электрохимической системы. Диапазон изменения токов включает 2 порядка (от 10^{-7} до 10^{-5} А) в отличие от классического полярографа, где фиксируемый динамический диапазон составляет, как правило, немногим более одного порядка.

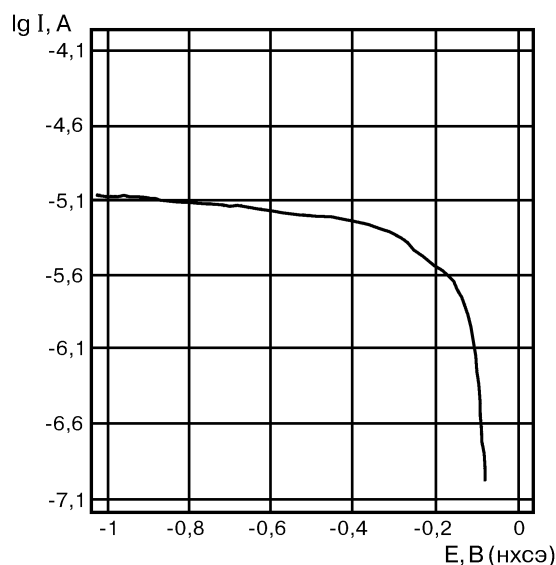


Рис. 1. Вольтамперограмма 0,1 М KCl на ртутно-пленочном электроде

При введении электроактивной компоненты (Cd, Pb, Cu) на графике появляется сигнал в виде пика (рис. 2). Поскольку у нас появилась возможность измерения абсолютных значений токов, то мы обратили внимание, что пик направлен в сторону уменьшения численных значений тока, то есть ток пика противоположен по направлению току фона.

Подобный факт, а именно: направление вершины пика в сторону уменьшения токов, никем из исследователей ранее не отмечался, что, по-видимому, было связано с аппаратными ограничениями классических полярографических систем. Поэтому мы сочли возможным привести свое объяснение полученных фактов.

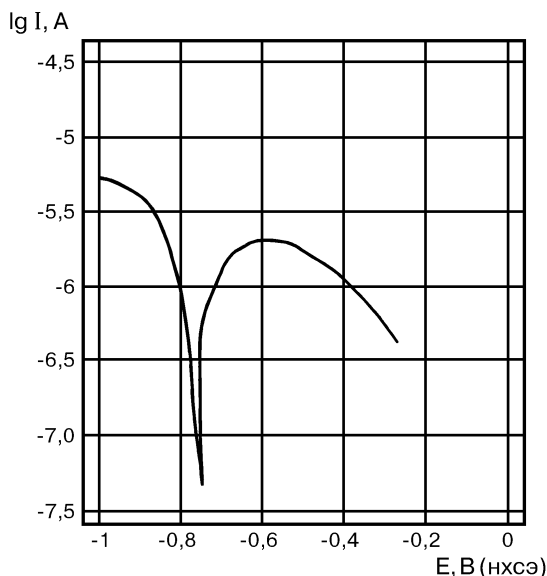


Рис. 2. Вольтамперограмма растворения кадмия с ртутно-пленочного электрода $\tau_{ад}=120$ с, $C=1 \cdot 10^{-5}$ г/л

Обсуждение результатов

Нам представляется важным еще раз обратить внимание на составляющие фонового тока и провести численную оценку каждой из составляющих:

- 1) емкостной ток, который может быть оценен при удельной емкости электрода 20 мкФ/см^2 величиной порядка 10^{-8} А ;
- 2) фарадеевский ток, который обусловлен примесями и составляет 10^{-8} А .
- 3) миграционный ток, который при введении в раствор инертного фонового электролита сводится к ничтожно малой величине [1].

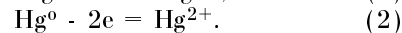
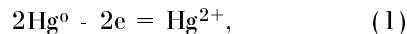
Так как миграционный ток зависит от числа переноса T восстанавливающейся или окисляющейся частицы:

$$T_j = C_j \cdot h_j / [E_{сг} \cdot h_i],$$

где c_j и h_j — концентрация и эквивалентная электропроводность электрохимически активной частицы j , а индекс i относится к любой заряженной частице, имеющейся в растворе, то введение фонового электролита, ионы которого не увеличивают тока, так как они не могут ни окисляться, ни восстанавливаться, уменьшает число переноса электрохимически активной частицы. Если концентрация фонового электролита высока, например в 100 раз выше, чем концентрация электрохимически активного вещества, то число переноса вещества, окисляющегося или восстанавливающегося, становится равным нулю [2].

Суммарная величина емкостью миграционного и фарадеевского токов, по данным ряда авторов [3-6], находится на уровне 10^{-8} - 10^{-7} А . Следовательно, если в системе отсутствуют электроактивные частицы, то значение тока не должно существенно превышать указанную величину. Приведенные же на рис. 1 результаты показывают, что величина тока на ртутно-

пленочном электроде составляет 10^{-5} - 10^{-4} А . Это говорит о том, что в системе должен присутствовать процесс, обеспечивающий столь большие значения тока. Анализ литературных данных [7] дал возможность предположить, что таким процессом может быть собственный электродный процесс ртути, для которого плотность тока обмена i_o оценивается на уровне $10 \dots 1 \text{ А/м}^2$:



В качестве примера приведем расчет. Примем плотность тока $i_o = 1 \cdot \text{А/м}^2$. При площади электрода $S = 0,1 \text{ см}^2 = 10^{-5} \text{ м}^2$, ток обмена $i_o = 1 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. Полученная величина вполне совпадает с экспериментально найденным значением тока при измерении фона.

Следовательно, в отсутствии электроактивной компоненты, определяющим среди всех токов является собственный ток ртути на ртутно-пленочном электроде.

Поскольку все измерения проводились в катодной области потенциалов (от -1,4 до -0,2 В), ток ртути, определяемый реакцией (1) или (2), оставался однозначно катодным, что видно из рис. 1. При появлении электроактивной компоненты, ее накоплении в пленке ртути и последующем растворении на электроде протекает два процесса: катодный процесс, обусловленный ионами ртути, и анодный процесс, обусловленный окислением кадмия из амальгамы. Для объяснения возможного механизма изменения знака тока обратим внимание на направление тока, протекающего в фоновом растворе. Измерения показывают, что во всей области потенциалов от -1,4 В до потенциала растворения ртути ток имеет катодное направление. Рассмотрим случай, когда в системе находится электроактивное вещество — ионы кадмия. При развертке потенциала от -1,4 до -0,2 В в системе вблизи потенциала пика протекает анодный ток и зарегистрировать этот ток можно, если величина будет в 2-3 раза превышать величину катодного тока. Превышение этого тока необходимо для компенсации катодного тока фона. При этом реальное превышение пика может приводить к изменению направления тока на противоположное, что наблюдалось экспериментально.

Суммарное значение тока и его направление в области, соответствующей пику, будет определяться разностью этих токов. В зависимости от концентрации кадмия, накопленного в пленке, а соответственно, и его начальной концентрации, суммарный ток может менять свое направление вблизи максимума.

Аналитические возможности вольтамперометрического метода анализа на ртутно-пленочном электроде в значительной степени зависят от отношения сигнал/шум. Многие исследователи и разработчики аппаратуры предпринимали серьезные усилия для уменьшения шумов и повышения чувствительности токоиз-

мерительной цепи. В свете вышеприведенных количественных измерений эти усилия представляются недостаточно обоснованными. Если ток фона — шума в области проявления наиболее распространенных полярографических объектов имеет величину порядка $10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ А}$, то на его фоне, с достоверностью 30%, может быть определен ток, отличающийся, как было сказано выше, в 2...2,5 раза. В принципе можно, конечно, измерять и много меньшие токи, если позволяет абсолютная чувствительность токоизмерительного блока. Допустим, чувствительность по току составляет 10^{-8} А . При токе фона в области пика около 10^{-5} А невоспроизводимость тока фона должна составлять не более 0,001, или 0,1% при 100% невоспроизводимости сигнального пика. Поэтому полярографисты обоснованно считают, что фон не воспроизводится. При переходе к "малощумящим" электродам можно повысить чувствительность на несколько порядков на стандартном оборудовании. Поясним это расчетом.

При точности 10%, что при чувствительности полярографа типа ПУ-1 $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ составит величину сигнала — превышение тока пика над током фона $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ А}$. При скорости развертки потенциала в режиме инверсионной вольтамперометрии 0,1 В/с, полуширине пика 0,05 В и форме пика, близкого к треугольной, — количество электричества, создающего аналитический сигнал, будет равно:

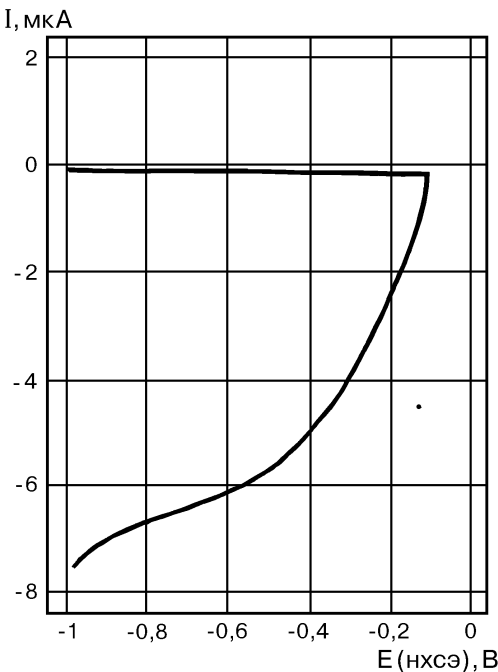


Рис. 3. Вольтамперограммы 0.1 М КСl:
1 - на ртутно-пленочном электроде;
2 - на платиновом электроде

$$Q = (2,5 \cdot 10^{-7}) \cdot 0,05 / 0,1 = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ К.}$$

Это соответствует, в случае кадмия, количеству $m = 56 \cdot 1,25 \cdot 10^{-7} / 96500 = 7 \cdot 10^{-11} \text{ г}$. При степени накопления (извлечения) 0,1% количество кадмия в растворе будет на уровне $7 \cdot 10^{-8} \text{ г}$ или 10^{-8} моля. Эта величина близка к предельно достижимой, полученной с привлечением всех известных способов нивелирования шумов. Для реального типового прибора при токе фона 10^{-5} А , токе пика того же порядка получим чувствительность на два порядка ниже, то есть — 10^{-7} М , что приведено в типовой инструкции ПУ-1. Отсюда вытекает наиболее простое решение — уменьшение шума или фоновых токов индикаторного электрода. Анализ литературных данных показывает, что собственный ток обмена для инертных в химическом отношении материалов (Pt, Ir, Au) значительно меньше, чем для ртути. Это навело нас на мысль измерить в этих же условиях фоновые токи платинового электрода. Вольтамперная кривая, приведенная на рис. 3 и рис. 4, убедительно иллюстрирует правильность нашего предположения. Таким образом, шумовая чувствительность вольтамперометрии определяется природой электрода. Следовательно, поиск и замена материала электрода на более приемлемый ("малощумящий") может привести к повышению чувствительности метода при работе на стандартном оборудовании в 100-1000 раз.

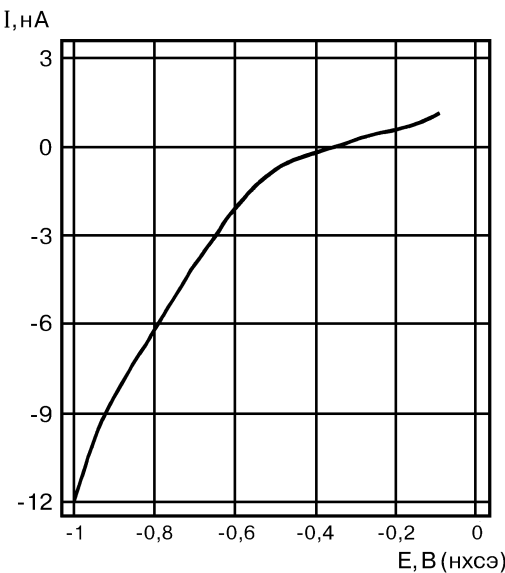


Рис. 4. Вольтамперограмма 0.1 М КСl на платиновом электроде, соответствующая кривой 2 на рис. 3 в увеличенном масштабе

Литература

1. Meijtes L. Polarographik techniques, 2nd ed., Interscience, New York, 1965.
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. Москва: Химия, 1983.
3. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Хи-

-
- мня, 1985. 264 с.
4. Стромберг А.Г., Иванов Ю.А., Пигула Н.П. Снижение предела обнаружения с накоплением за счет дополнительной компенсации остаточного тока//Заводск. лаборатория. 1976. N 6. С. 639-640.
 5. Гомза В.А., Рахмонбердыев А.Д., Назаров Б.В., Стромберг А.Г. Компенсация остаточных токов пленочных амальгамных электродов на вторых разностях//Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. Вып. I. С. 170-172.
 6. Иванов Ю.А., Плотников А.И., Стромберг А.Г. Поляррограф А. с. 569935. Оpubл. в Б.И., 1977. N 31.
 7. Антропов А.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984.
