

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. Б. ЦФАСМАН

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИЕ НА ЭЛЕКТРОННОМ САМОПИШУЩЕМ ИНТЕГРО- ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕМ ПОЛЯРОГРАФЕ

(Центральная лаборатория автоматики Министерства черной металлургии СССР)

Метод дифференциальной полярографии

При дифференцировании уравнения Ильковича-Гейровского по напряжению получают уравнения, которые лежат в основе дифференциального полярографического анализа:

Кривые, построенные в координатах $(\frac{di}{dU}, U)$, называются дифференциальными полярограммами. Они более наглядны, чем обычные полярограммы (в координатах i, U), проще и быстрее обрабатываются.

При наличии в исследуемом растворе нескольких компонентов в

$$\frac{di}{dU} = 4 \left(\frac{di}{dU} \right)_{\text{макс}} \cdot \frac{e^{-\frac{nF}{RT}(U - U_{1/2})}}{\left[1 + e^{-\frac{nF}{RT}(U - U_{1/2})} \right]^2}, \quad (1)$$

где

$$\left(\frac{di}{dU} \right)_{\text{макс}} = \left(\frac{di}{dU} \right)_{U=U_{1/2}} = \frac{nF}{4RT} i_d. \quad (2)$$

Если для исследуемого раствора снять кривую в координатах $(\frac{di}{dU}, U)$, то на ней будет явно выраженный максимум, высота которого пропорциональна концентрации вещества, находящегося в растворе. Этот максимум существует только при напряжении, равном потенциалу полуволны, который определяется природой вещества и не зависит от его концентрации. Таким образом, на кривой $\frac{di}{dU} = f(U)$ существует точка с координатами $U_{1/2} \left(\frac{di}{dU} \right)_{\text{макс}}$, однозначно определяющая качество и количество вещества, находящегося в растворе.

практической полярографии часто не удается определить их природу и концентрацию. Это бывает, когда потенциалы полуволн соседних элементов близки и концентрация вещества, восстанавливающегося при более положительном потенциале, намного превышает концентрации остальных веществ.

Для получения количественных критериев полярографической разрешающей способности элементов используем понятия статической и динамической разрешающей способности. Статическая разрешающая способность характеризует разделительные возможности полярографического метода; динамическая — разделительные возможности полярографа. Ввиду того, что в полярографии качественный и количественный анализы ведутся по потенциалам и токам или по потенциалам и амплитудам производной, следует соответственно различать и разрешающие способности.

За количественную меру разрешающей способности по потенциалам можно принять наименьший интервал между потенциалами полувольт соседних элементов и за количественную меру разрешающей способности по амплитудам — наименьшее отношение концентраций последующего элемента к предыдущему, при которых эти элементы еще разделяются.

Для вывода уравнения разрешающей способности определим сначала интервал напряжений для получения волны тока. Для этого используем уравнение полярографической волны:

$$U = U_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3)$$

Для избежания неопределенности в предельных значениях положим:

$$\begin{aligned} U &= U_n \text{ при } i = 0,01i_d, \\ U &= U_k \text{ при } i = 0,99i_d, \end{aligned} \quad (4)$$

где U_n и U_k — напряжения начала и конца волны полярограммы.

При таких условиях будем иметь:

$$\begin{aligned} U_n &= U_{1/2} - \frac{RTM}{nF} \lg \frac{i_d - 0,01i_d}{0,01i_d} \approx \\ &\approx U_{1/2} - 2 \frac{RTM}{nF}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} U_k &= U_{1/2} - \frac{RTM}{nF} \lg \frac{i_d - 0,99i_d}{0,99i_d} \approx \\ &\approx U_{1/2} + 2 \frac{RTM}{nF}. \end{aligned} \quad (6)$$

Вычитая уравнение (5) из уравнения (6), получим интервал напряжения ΔU_n , занимаемый волной полярограммы

$$\Delta U_n = U_k - U_n \approx 4 \frac{RTM}{nF} \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) численные значения универсальных постоянных, получим:

$$\Delta U_n = \frac{0,24}{n} \text{ в.} \quad (8)$$

Последнее уравнение показывает, что интервал напряжений, занимаемый волной полярограммы, не зависит от концентрации и определяется только количеством электронов, принимающих участие в реакции.

Это следует также из того, что при выводе этого уравнения мы не накладывали никаких ограничений на величину предельного тока.

Если имеется двухволновая полярограмма, то мерой статической разрешающей способности по потенциалам будет минимум интервала между потенциалами полувольт $\Delta U_{1/2} = U_{21/2} - U_{11/2}$, при котором можно определить величины предельных токов i_{d1} и i_{d2} . Для разделения двух элементов без искажений, очевидно, необходимо выполнение условия:

$$\Delta U_{1/2} \geq \frac{\Delta U_{n1}}{2} + \frac{\Delta U_{n2}}{2} \quad (9)$$

Подставив в уравнение (9) выражение (7), получим:

$$\Delta U_{1/2} \geq \frac{2RTM}{n_1F} + \frac{2RTM}{n_2F} \quad (10)$$

или

$$\Delta U_{1/2} \geq \frac{0,12}{n_1} + \frac{0,12}{n_2}$$

Уравнение (10) определяет статическую разрешающую способность по потенциалам. Если известно, какие элементы необходимо разделить, т. е. известны величины n_1 , n_2 , $U_{11/2}$ и $U_{21/2}$, то уравнение (10) позволяет судить о возможности полярографического разделения этих элементов. Обычно на полярограммах участки остаточного и предельного токов не параллельны оси напряжения, и точки начала предельного тока и полувольт не существуют на полярограмме в явном виде и их получают геометрическим построением. По экспериментальным данным автора, приемлемые результаты получаются, если участки остаточного и предельного токов составляют по 0,1 в. Поэтому полный интервал напряжения для снятия полярограммы будет:

$$\Delta U_n = \frac{0,24}{n} + 0,2 \text{ в.} \quad (11)$$

Интервал между потенциалами полувольт будет определяться соотношением:

$$\Delta U_{1/2} = \frac{0,12}{n_1} + \frac{0,12}{n_2} + 0,1 \text{ в.} \quad (12)$$

характеризующим динамическую разрешающую способность полярнографа по потенциалам.

Обычно инструкциями к серийным полярнографам разрешается полярнографировать растворы при соотношениях концентраций $\frac{1}{10} \div \frac{1}{15}$.

Рассмотрим возможности дифференциальной полярнографии. Здесь остается справедливым положение, что выделение данных ионов определяется только напряжением и не зависит от присутствия других ионов. Ординаты дифференциальной полярнограммы двухкомпонентной смеси равны сумме ординат дифференциальных полярнограмм отдельных компонентов. Для определения состава двухкомпонентного раствора дифференциальная полярнограмма должна иметь два неискаженных максимума.

Необходимые условия неискаженных максимумов будут:

$$\Delta U_{1/2} \geq \frac{0,12}{n_1}, \text{ если } n_1 < n_2,$$

и

$$\Delta U_{1/2} \geq \frac{0,12}{n_2}, \text{ если } n_2 < n_1. \quad (13)$$

Для отсчета высот максимумов необходимо иметь между ними отчетливую седловину. Ордината седловины будет зависеть от интервала напряжений между потенциалами полуволн и от соотношения высот максимумов волн отдельных компонентов.

Метод дифференциальной полярнографии позволяет разделять два вещества при любых соотношениях концентрации только при выполнении условия (10), т. е. когда статическая разрешающая способность по амплитудам равна бесконечности. Практически же вследствие наличия погрешностей измерения в самом полярнографе динамическая разрешающая способность будет конечной величиной.

Опыт показывает, что дифференциальная полярнография позволяет разделить вещества, когда концентрация предыдущего вещества превышает концентрацию последующего в сотни раз.

Известно, что, помимо диффузионных токов, связанных с окислитель-

но-восстановительными процессами, в цепи ячейки проходит ток заряжения, обусловленный наличием двойного ионного слоя.

При медленном подъеме напряжения и не очень малых концентрациях можно в первом приближении считать ток заряжения пропорциональным напряжению на ячейке. При снятии дифференциальных полярнограмм производная тока заряжения по напряжению является постоянной величиной, которая определяет начало отсчета максимума производной диффузионного тока. Таким образом, в дифференциальной полярнографии зарядный ток оказывает меньшее мешающее действие.

Кроме того, при полярнографировании очень малых концентраций представляется возможным снимать отдельную полярнограмму фона и вычитать производную зарядного тока в точке максимума из величины максимума дифференциальной полярнограммы. Это позволяет полярнографировать более разбавленные растворы.

В обычной полярнографии при наличии в растворе нескольких электровосстанавливающихся ионов предельные токи суммируются и большие токи предыдущих элементов «забивают» малые токи последующих. Для точного измерения малых концентраций более отрицательных элементов пользуются смещением нуля тока (электрокоррекцией).

В дифференциальной полярнографии максимум производной тока данного вещества при выполнении условия (10) не зависит от присутствия других веществ, поэтому здесь нет необходимости в электрокоррекции. Полярнографирование можно вести также и без удаления кислого рода.

При снятии дифференциальных полярнограмм вследствие большой разрешающей способности по амплитудам во многих случаях нет необходимости предварительно удалять большие концентрации вещества с более положительным потенциалом восстановления. Кроме того, дифференциальная полярнография позволяет получать некоторые данные по кинетике электродных процессов.

Схема полярографа¹

В ряде случаев оказывается полезным совместное использование обычных и дифференциальных полярограмм.

Для этой цели нами разработана схема электронного самопишущего интегро-дифференцирующего поля-

рографа. При линейном подъеме напряжения на ячейке производная тока по напряжению пропорциональна про-

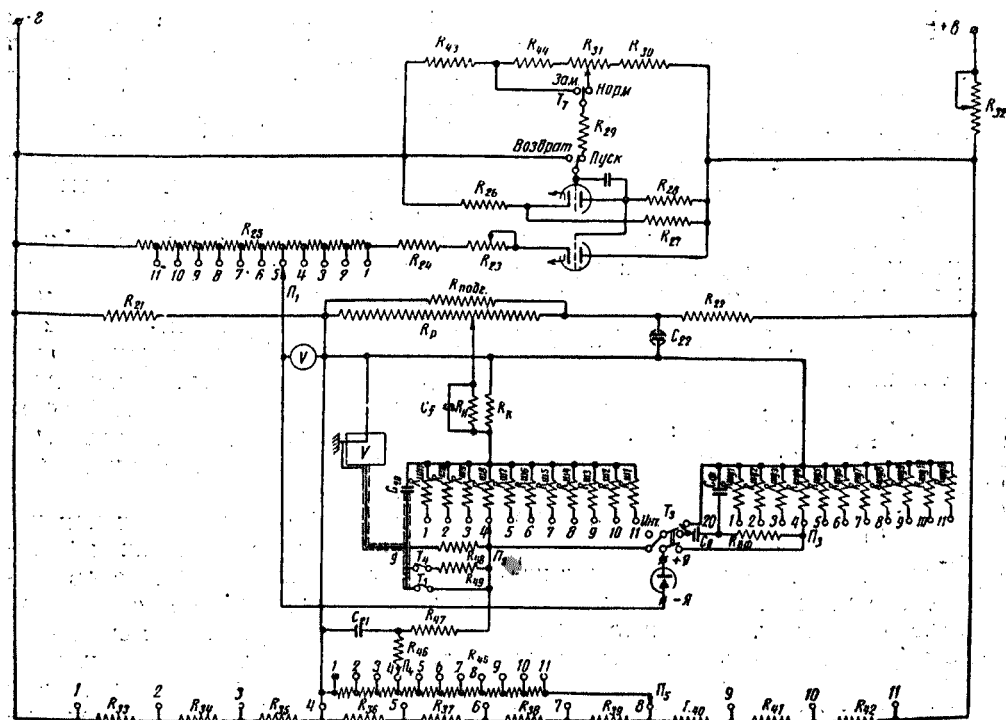


Рис. 1. Принципиальная схема электронного самопишущего интегро-дифференцирующего полярографа

рографа. Принципиальная схема прибора показана на рис. 1.

Для плавного подъема напряжения на ячейке применен одноламповый интегратор с выходом на катодный повторитель. Ячейка питается с нагрузки катодного повторителя. При такой схеме увеличивается фактическая постоянная времени интегрирующего контура, спрямляется характеристика лампы и обеспечивается возможность включения сравнительно низкоомной нагрузки. В результате этого напряжение на ячей-

ки находится в линейной зависимости от времени. Это позволяет применять дифференцирующий RC -контур для измерения производной.

Для уменьшения структурной погрешности дифференцирующего контура за счет падения напряжения на его сопротивлении в цепь контура введена динамическая обратная связь.

Снятие обычных полярограмм производится при установке тумблера T_3 в положение «инт». Действие схемы подробно описано в нашей предыдущей работе².

¹ При выполнении данной работы большую помощь автору оказали И. З. Белицкий, А. С. Беневольский, Г. А. Измайлов и А. П. Никольский.

² Заводская лаборатория, XX, 8 (1954).

Запись дифференциальных полярограмм производится при установке тумблера T_3 в положение «диф» и установке переключателя диапазона тока P_2 на максимальную чувствительность. Ток ячейки проходит по одному из сопротивлений $R_{шд}$. Из-

Результаты экспериментов

Экспериментальная проверка работы полярографа проводилась в полярографической лаборатории Гинцегмета. Использовалась обычная электролитическая ячейка. Для про-

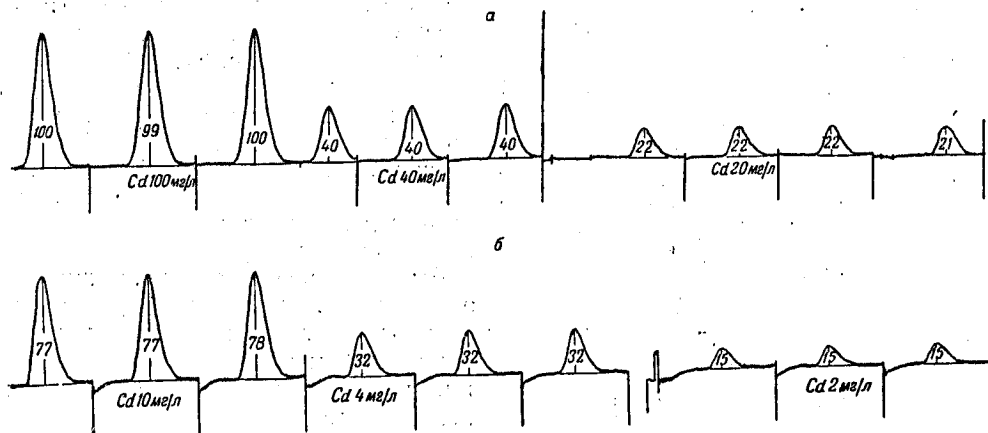


Рис. 2. Дифференциальные полярограммы кадмия:
а — 100; 40 и 20 мг/л; б — 10; 4 и 2 мг/л

менение напряжения на этом сопротивлении дифференцируется $R_{шд}$ контуром при помощи электронно-следящей системы. Полярограф записывает кривую зависимости производной тока от напряжения. Набор сопротивлений $R_{шд}$ служит для выбора масштаба дифференциальной полярограммы в зависимости от концентрации анализируемого вещества.

Для уменьшения осцилляций при снятии дифференциальных полярограмм применены фильтры, включенные до и после дифференцирующего контура.

В Центральной лаборатории автоматики изготовлен действующий макет полярографа³.

Полярограф имеет следующие технические характеристики: интервал измерения тока от $4 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-4} а, диапазон изменения напряжения на ячейке от нуля до ± 3 в, интервал смещения нуля тока от нуля до 10^{-4} а, напряжение питания 110/220 в переменного тока.

верки пропорциональности между величиной максимума дифференциальной полярограммы и концентрацией вещества снимались полярограммы кадмия в диапазоне концентраций от 1 до 100 мг/л на фоне 2-н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2$ -н. NH_4OH .

Одновременно проверялась воспроизводимость записей полярограммы. Результаты измерений приведены в табл. 1. Фотографии подлинных дифференциальных полярограмм приведены на рис. 2.

Таблица 1

Воспроизводимость записей полярограмм

Концентрация мг/л	Высота максимума, мм
100	100; 99; 100
40	40; 40; 40
20	22; 22; 22
10	11; 11; 11
10*	77; 77; 78
4*	32; 32; 32
2*	15; 15; 15
1*	7; 7; 7

³ В изготовлении макета полярографа принимал участие М. П. Кулиметьев.

* Увеличен масштаб дифференцирования.

Из данных табл. 1 следует, что полярограф записывает воспроизводимые дифференциальные полярограммы и что соблюдается пропорциональность между высотами макси-

мумов были сняты полярограммы раствора, содержащего по 100 мг/л кадмия, никеля и цинка и отдельные полярограммы каждого из этих элементов [фон 2-н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2\text{-н. NH}_4\text{OH}$].

Опыты показали, что высоты максимумов никеля и цинка больше, чем соответствующие высоты максимумов в полярограммах отдельных растворов (рис. 3).

Эксперименты с различными сочетаниями и концентрациями элементов подтвердили эти данные. Таким образом, количественный анализ сложных смесей по эталонным полярограммам отдельных компонентов проводить нельзя.

Была проверена возможность определять концентрации веществ в сложных составах по эталонным полярограммам отдельных составляющих при снятии на приборе обычных полярограмм.

Электролизу подвергались растворы, содержащие по 80 мг/л меди и цинка и содержащие только 80 мг/л цинка.

Было установлено, что высота волны цинка в присутствии меди составляла 127 мм, а высота волны чистого цинка 124 мм; волна цинка в присутствии меди имела более крутой наклон; участки предельного и остаточного тока цинка в присутствии меди имели большую амплитуду оцилляций.

Этот эксперимент показывает, что если элементы с более положительным потенциалом восстановления влияют на полярограмму остальных элементов, то это должно сказываться и на дифференциальных полярограммах.

При сравнении дифференциальной полярограммы анализируемой многокомпонентной системы с дифференциальной полярограммой эталонной многокомпонентной системы с аналогичным соотношением концентраций наблюдается пропорциональность между высотами максимумов соответствующих компонентов.

Результаты измерений для растворов, содержащих кадмий, никель и цинк в концентрациях по 100; 60; 40 и 20 мг/л каждого элемента на фоне

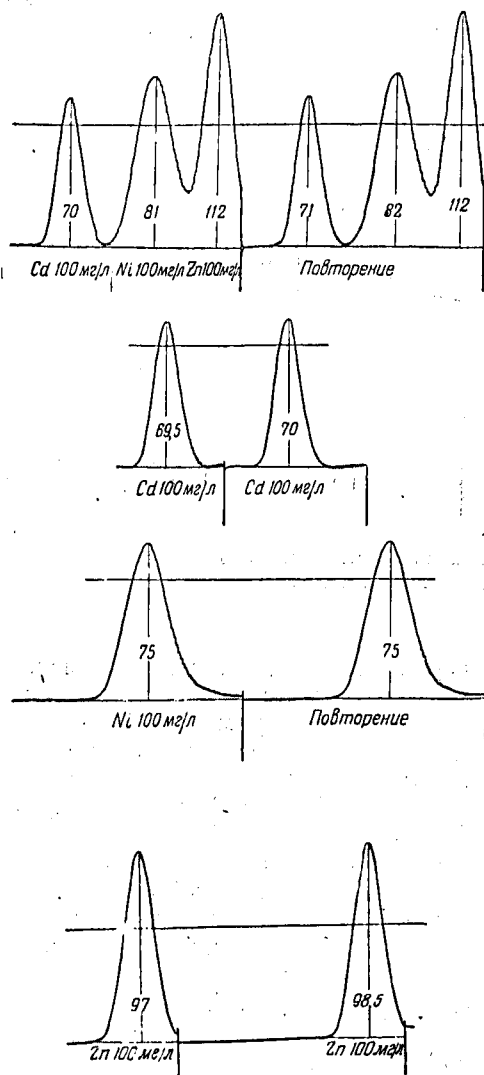


Рис. 3. Дифференциальные полярограммы совместно присутствующих в растворе кадмия, никеля и цинка (по 100 мг/л) и полярограммы кадмия, никеля и цинка в отдельных растворах

мумов дифференциальных полярограмм и концентрациями вещества.

Для проверки возможности количественного анализа путем сравнения дифференциальных полярограмм, снятых для многокомпонентных смесей, с полярограммами эталонных растворов отдельных ве-

2-н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2\text{-н. NH}_4\text{OH}$, приведены в табл. 2.

Фотографии подлинных полярограмм приведены на рис. 4.

ных полярограмм некоторых трудно-разделимых веществ и для сравнения — полярограмма легко-разделимых веществ; сопоставление показы-

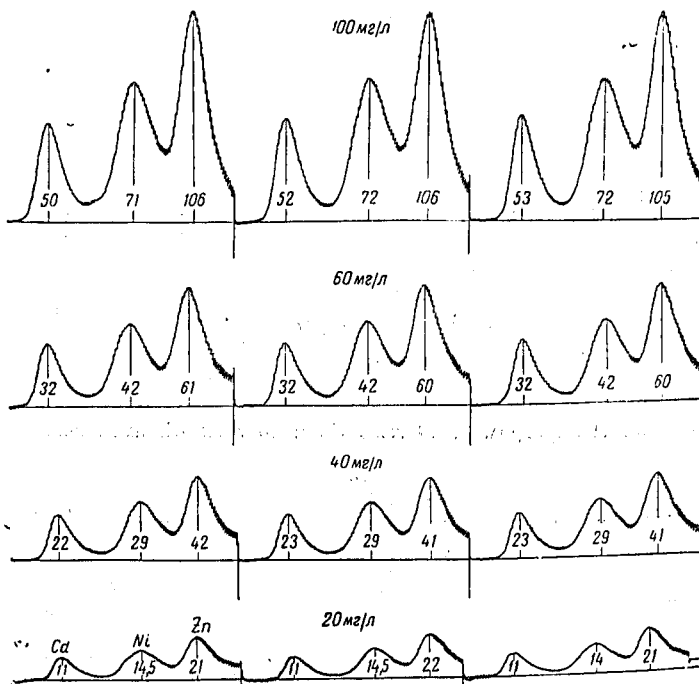


Рис. 4. Дифференциальные полярограммы кадмия, никеля и цинка в концентрациях по 100; 60; 40 и 20 мг/л

Таблица 2

Результаты анализа многокомпонентных смесей при использовании многокомпонентных эталонов

Концентрация каждого компонента мг/л	Высоты максимумов дифференциальных полярограмм м.м.		
	Cd	Ni	Zn
100	52	72	106
60	32	42	61
40	22	29	42
20	11	14,5	21

Следует отметить, что использование многокомпонентных эталонов позволяет увеличить разрешающую способность, ибо в этом случае обязательно выполнение уравнения (13).

На рис. 5—10 представлены фотографии обычных и дифференциаль-

вает, что разрешающая способность дифференциальных полярограмм больше. Совместное использование обычных и дифференциальных полярограмм позволяет относительно просто судить о степени необратимости электродных процессов при полярографировании на ртутно-капельном электроде.

Подставляя в уравнение (2) значения универсальных постоянных, получим

$$\left(\frac{di}{dU}\right)_{\text{макс}} / i_d = 10n. \quad (14)$$

Если в последнее равенство подставить значение $\left(\frac{di}{dU}\right)_{\text{макс}}$ из дифференциальной полярограммы и значение i_d из обычной, то можно определить «неизвестное» число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

В тех случаях, когда n известно, выполнение равенства (14) указывает на применимость уравнения Ильковича-Гейровского⁴, которое выведено для обратимых процессов.

где масштабный коэффициент M зависит от диапазона измерения тока, масштаба дифференцирования, скорости подъема напряжения и параметров фильтровых цепей. Имея по-

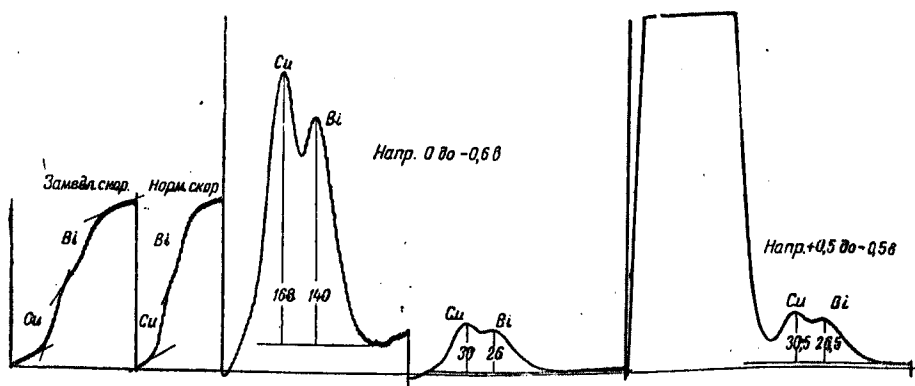


Рис. 5. Полярограммы 10 мг/л Cu и 10 мг/л Bi, аммиачный фон

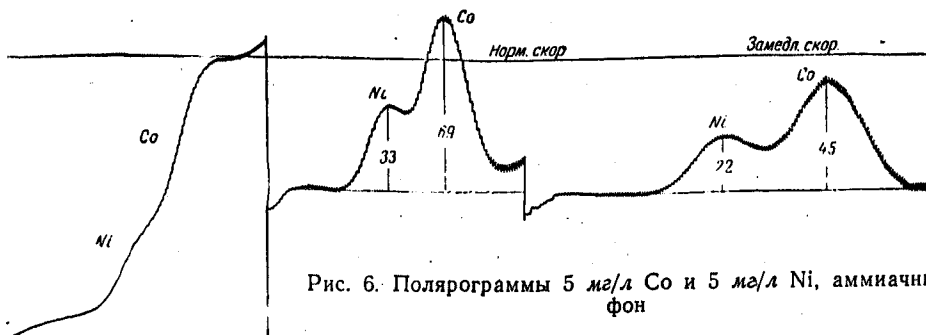


Рис. 6. Полярограммы 5 мг/л Co и 5 мг/л Ni, аммиачный фон

Если это равенство не удовлетворяется, то величина W , определяемая выражением

$$W = \frac{\left(\frac{di}{dU}\right)_{\max}}{10n \cdot i_d} \quad (15)$$

может служить критерием необратимости. Для обратимых процессов $W = 1$.

Обозначив высоту максимума дифференциальной полярограммы через H и высоту волны обычной полярограммы через h , можно написать

$$W = \frac{M}{10n} \cdot \frac{H}{h} \quad (16)$$

⁴ В тех случаях, когда ион данного заряда присутствует в растворе в разной химической форме (например, комплексы с различными координационными числами), данное утверждение является неоднозначным.

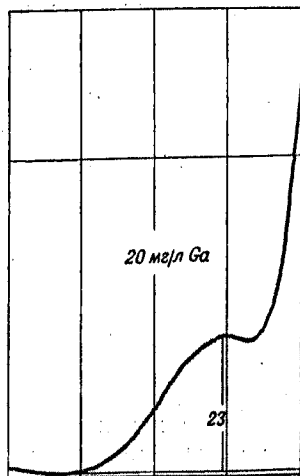


Рис. 7. Дифференциальная полярограмма 20 мг/л Ga, аммиачный фон

лярограммы обоих видов, снятых для двух веществ при одинаковом масштабном коэффициенте, можно определить относительный критерий необратимости W_0 :

$$W_0 = \frac{W_2}{W_1} = \frac{H_2/h_2}{H_1/h_1} \cdot \frac{n_1}{n_2} \quad (17)$$

В табл. 3 приведены данные, полученные при полярографировании четырех растворов: 100 мг/л Cd, 100 мг/л Ni, 100 мг/л Zn и 100 мг/л In.

Для W_0 приведены расчетные данные по отношению к кадмию.

Таблица 3

Определение степени необратимости процессов

Элемент	H мм	h мм	H/h	W_0	Фон
Cd ²⁺	76	77	~1	1	2-н. (NH ₄) ₂ SO ₄ + +1,2-н. NH ₄ OH
Ni ²⁺	93	130	0,71	0,71	То же
Zn ²⁺	100	126	0,80	0,80	» »
In ³⁺	130	124	1,05	0,70	3-н. HCl

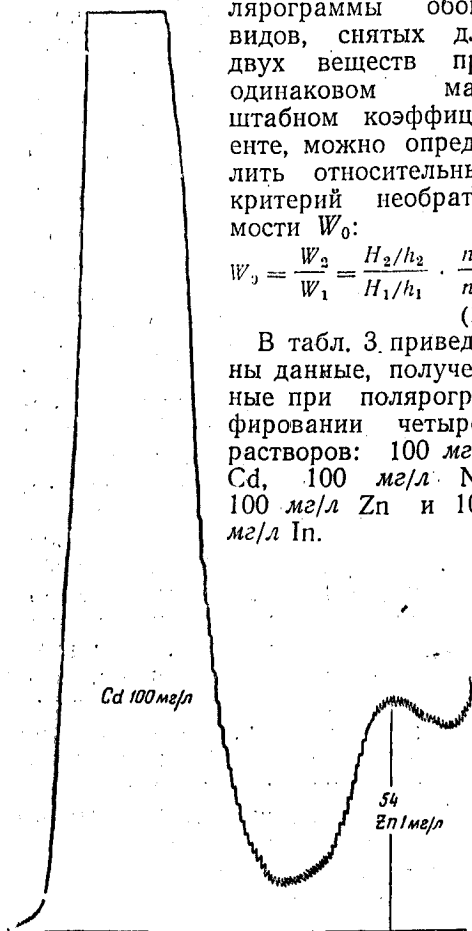


Рис. 8. Дифференциальная полярограмма 100 мг/л Cd и 1 мг/л Zn, аммиачный фон

Из этих данных следует, что по меньшей мере два из четырех элементов восстанавливаются на ртутно-капельном электроде необратимо.

В заключение укажем на возможность некоторого увеличения разрешающей способности полярографического анализа путем совместного использования обычных и дифференциальных полярограмм.

Предположим, что обычная полярограмма не имеет двух отчетливо выраженных волн, а дифференциальная имеет только первый максимум. По каждой из этих полярограмм невозможно определить концентрации двух веществ, находящихся в растворе.

Воспользовавшись тем, что при выполнении условия (13) максимум

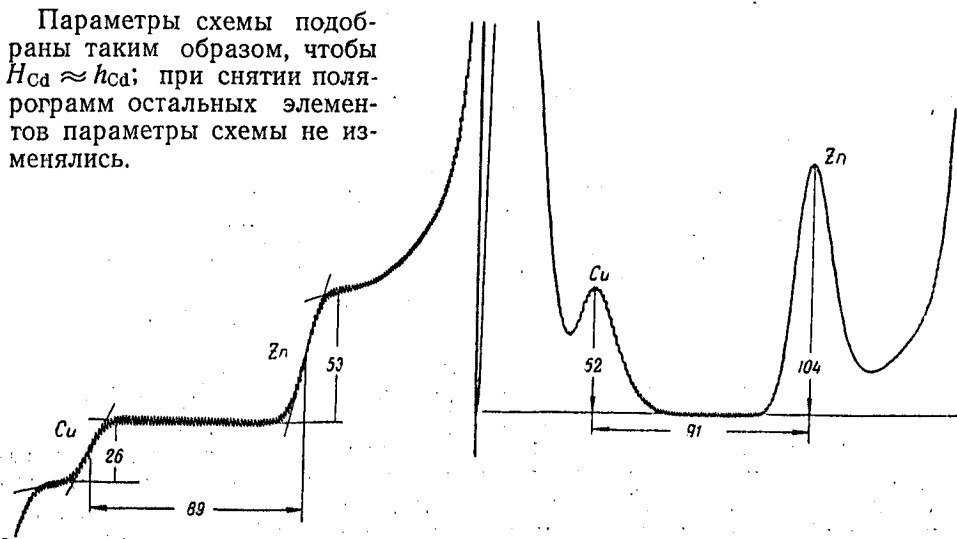


Рис. 9. Полярограммы 80 мг/л Cu и 80 мг/л Zn, аммиачный фон

Параметры схемы подобраны таким образом, чтобы $H_{Cd} \approx h_{Cd}$; при снятии полярограмм остальных элементов параметры схемы не изменялись.

первого вещества в многокомпонентной дифференциальной полярограмме

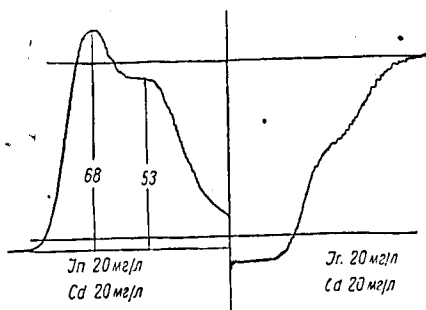


Рис. 10. Полярограммы 20 мг/л In и 20 мг/л Cd, кислый фон

ме не искажается, можно по эталонному раствору определить концентрацию первого вещества. Затем нужно снять интегральную полярограмму первого вещества на растворе полученной концентрации. После этого по разности суммарного и первого предельных токов и эталонному раствору второго вещества можно определить его концентрацию. Этот способ в ряде случаев может оказаться полезным.

Выводы

1. Описан разработанный в ЦЛА электронный самопишущий поляро-

граф, предназначенный для записи обычных и дифференциальных полярограмм.

2. Показано, что при использовании дифференциальных полярограмм получается большая разрешающая способность и упрощается предварительная подготовка растворов.

3. При наличии в растворе нескольких сортов ионов величины максимумов дифференциальной полярограммы, соответствующие более отрицательным компонентам, завышены по сравнению с полярограммами отдельных компонентов. Поэтому для количественного анализа многокомпонентных растворов по дифференциальным полярограммам предлагается использование многокомпонентных эталонных растворов.

4. Совместное использование обычных и дифференциальных полярограмм расширяет возможности полярографического анализа. При этом увеличивается разрешающая способность и упрощается анализ обратимости электродных процессов при полярографировании на многокапельном ртутном электроде.

5. Предлагается критерий необратимости электродных процессов при использовании многокапельного ртутного электрода.

В. С. ФИХТЕНГОЛЬЦ

О ПОВЫШЕНИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Ленинградский научно-исследовательский институт гигиены труда и профзаболеваний)

Чувствительность полярографических определений можно повысить, увеличив чувствительность гальванометра. Под этим следует понимать как использование полной чувствительности имеющегося гальванометра и увеличение расстояния от него

до шкалы, так и замену его более чувствительным прибором.

Первым препятствием при повышении чувствительности гальванометра является увеличение амплитуды осцилляций, вследствие чего редко используются чувствительности