

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Б. Я. КАПЛАН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

(Химическая лаборатория Геологического управления Центральных районов)

Пульсирующее напряжение поляризации использовалось в полярографии уже в тридцатых годах. Миллер с сотрудниками [1] обнаружили, что потенциал полуволны ($E_{1/2}$) можно установить осциллографически по неискаженному виду синусоидальной переменной составляющей тока ($I_{пер}$) в цепи электролизера, на напряжение поляризации E которого наложена синусоидальная переменная составляющая ($E_{пер}$) небольшой амплитуды.

В этой работе высказано важное предположение о возможности использования замеров $I_{пер}$ при потенциале полуволны для количественных анализов. Однако авторы работы ошибочно применили для объяснения наблюдавшихся закономерностей уравнение обратной полярографической волны. На рис. 1 изображен механизм образования $I_{пер}$ (при наложении $E_{пер}$) по представлению авторов [1]; ими не учитывается скорость изменения потенциала и предполагается, что каждому мгновенному значению потенциала соответствует в данном растворе определенное мгновенное значение диффузионного тока, величину которого можно определить, пользуясь полярографической кривой. Несостоятельность такого предположения очевидна: в классической полярографии рост диффузионного поля, связанный с увеличением поверхности капли, и уменьшение диффузионного поля после наложения или изменения напряжения относятся к одному началу отсчета времени — к моменту отрыва капли. В результате на всем протяжении существования капли диффузионный ток растет пропорционально корню ше-

стой степени из времени. В опытах Миллера [1] изменения диффузионного поля за счет пульсаций напряжения протекают значительно быстрее, чем рост поверхности капли, которую

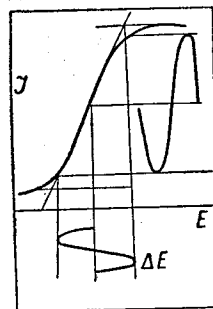


Рис. 1. Механизм образования $I_{пер}$ по представлению Миллера с сотрудниками [1]

можно считать в первом приближении постоянной в каждом периоде $I_{пер}$, вследствие чего $I_{пер}$ зависит не только от амплитуды $E_{пер}$, но и от ее частоты ν . Косвенным доказательством этого является независимость $I_{пер}$ от высоты резервуара со ртутью.

Работы с пульсирующим напряжением поляризации были продолжены. Осциллографический метод определения $E_{1/2}$ обратимо восстанавливающих веществ был дополнен аналогичным методом определения обратимости электродной реакции; была сконструирована соответствующая аппаратура [2—7]. Изменение формы и сдвиг полярографических волн при наложении на напряжение поляризации переменной составляющей были также использованы для определения степеней и причин необратимости электродных реакций [8, 9].

Возможности аналитического использования пульсирующего напряжения поляризации были сначала запатентованы [10,

11], а затем довольно широко исследованы в ряде стран и в первую очередь школой австралийских ученых [12—22]. К сожалению, Брейер с сотрудниками унаследовали и усугубили теоретические ошибки своих предшественников. Это обстоятельство, выявленное на международном электрохимическом форуме [23, 24], вызвало некоторое недоверие к новому методу со стороны ведущей чешской полярографической школы [25]. В дальнейшем австралийские ученые отказались от первоначальных теоретических взглядов [21], а в своих практических работах эти ученые, безусловно, нашли главное направление развития новой области полярографии, изучая в первую очередь кривые зависимости $I_{пер}$ от постоянной составляющей пульсирующего напряжения поляризации ($E_{пост}$). Эти кривые мы будем в дальнейшем называть «пульсполярограммами» и соответственно слово «пульсполярография» и его производные используем для обозначения понятия и производных от понятия, определяемого в отечественных и иностранных источниках терминами: «переменнотоковая полярография» (а. с. polarography), «полярография с пульсирующими токами», «дифференциальная полярография с переменным напряжением» и «полярография с прямоугольной волной» (square wave polarography). Первый из указанных терминов, введенный Брейером с сотрудниками, приобрел в настоящее время более широкое значение; им охватываются и другие области полярографии, например определение зависимости постоянной составляющей тока от $E_{пост}$, определение зависимости тока в цепи электролизера от $E_{пост}$ в условиях изменяющейся во времени амплитуды $E_{пер}$ [26] и т. д.

За последние 11 лет в ряде работ с синусоидальной или прямоугольной $E_{пер}$ были установлены некоторые закономерности пульсполярографии [12—22, 27—45]; присутствие обратно восстанавливающихся веществ в растворе обнаруживается на пульсполярограмме пиками, высота которых (I_p) зависит от концентрации деполаризатора. Потенциал пика (E_p) обычно совпадает с $E_{1/2}$. Необратимо восстанавливающиеся ионы и медленные электродные процессы, в частности полярографические максимумы, не проявляются на пульсполярограммах; I_p иногда сильно зависит от состава и концентрации фона, от величины $E_{пер}$ и от ν . Отношение конденсаторного тока ко всей величине $I_{пер}$ увеличивается (в данном растворе с повышением ν). Пульсполярографически можно определять дифференциальную емкость ртутного капельного электрода. Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ обнаруживается на пульсполярограммах особыми тенсаметрическими пиками. Пульсполярографическая активность органических веществ часто определяется обратимостью не всего электродного процесса, а лишь одной из его ступеней. Конденсаторный компонент $I_{пер}$ сдвинут по фазе относительно диффузионного компонента.

Это явление было использовано для разделения обоих компонентов $I_{пер}$ путем применения прямоугольной $E_{пер}$ и механической или электронной отсечки конденсаторного тока [27, 35, 36, 39, 40], основанной на различном характере зависимости обоих компонентов $I_{пер}$ от времени, прошедшего после импульсного изменения напряжения поляризации — диффузионный ток уменьшается обратно пропорционально квадратному корню из этого времени, а конденсаторный — экспоненциально.

На рис. 2 приведены осциллограммы прямоугольного напряжения поляризации и соответствующих ему конденсаторного

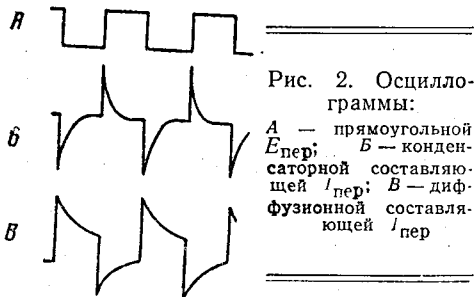


Рис. 2. Осциллограммы:

A — прямоугольной $E_{пер}$; B — конденсаторной составляющей $I_{пер}$; B — диффузионной составляющей $I_{пер}$

и диффузионного токов. Для отсечки конденсаторного тока измеритель $I_{пер}$ включается и выключается периодически с частотой 2 в. Задержка во включении измерителя после начала каждого из полупериодов $E_{пер}$ обеспечивает изменение отношения между конденсаторным и диффузионным компонентом в пользу последнего. Отсечка конденсаторных токов принципиально не может быть полной. Метод¹ ускорения заряда электрического двойного слоя путем применения начальных выбросов П-образного напряжения в каждом из полупериодов $E_{пер}$ также не может гарантировать полную отсечку конденсаторных токов, так как средняя емкость РКЭ не постоянна, а зависит от ряда факторов, нестабильность которых и может явиться причиной ошибок анализа. Во всяком случае пульсполярография с синусоидальной $E_{пер}$ уступает по чувствительности классической полярографии, а чувствительность пульсполярографии с электронной отсечкой конденсаторных токов выше чувствительности классического полярографического метода. По литературным данным [35], концентрации обратно восстанавливающихся ионов порядка $2 \cdot 10^{-6}$ н. могут определяться пульсполярографически с применением электронной отсечки конденсаторных токов с точностью, не уступающей обычной полярографической точности.

В последние годы был создан ряд промышленных приборов для пульсполярографического анализа [20, 35, 41, 42]. На рис. 3 приведена функциональная схема, по которой работает большинство описанных в литературе установок без отсечки конденсаторных токов; $E_{пост}$ подается в

¹ Предложен И. Г. Гринманом на Полярографической конференции Министерства геологии и охраны недр в Свердловске в 1956 г.

цепь электролизера с реохорда полярографа или полярометра, а $E_{пер}$ через делитель от осциллятора, который может быть заменен вторичной обмоткой трансформатора, питающегося от сети. Падение $E_{пер}$ на измерительном сопротивлении отфильтровывается разделительным конденсатором, усиливается и измеряется

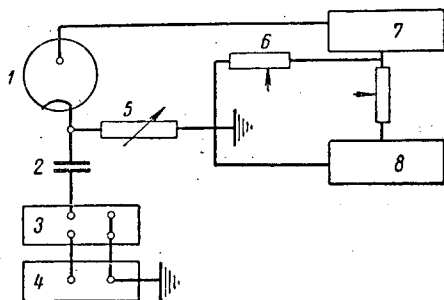


Рис. 3. Функциональная схема пульсполярографической установки без отсечки конденсаторных токов:

- 1 — электролизер; 2 — разделительный конденсатор; 3 — усилитель; 4 — ламповый вольтметр; 5 — измерительное сопротивление; 6 — делитель; 7 — полярометр; 8 — осциллятор

ламповым вольтметром. Обычно использовались пиковые ламповые вольтметры, в некоторых случаях их заменяли осциллографами. При трансформаторном вводе $E_{пер}$ [27, 37] сопротивление делителя в цепи электролизера заменяется вторичной обмоткой трансформатора. Связь между

$I_{пер}$ используется вращающийся переключатель. На рис. 4 приведена функциональная схема пульсполярографической установки Баркера и Дженкинса [35] с электронной отсечкой конденсаторных токов; принципиальная схема этой установки в литературе не описана; $E_{пост}$, получающаяся от генератора напряжения «пилы», и $E_{пер}$ (с $\nu = 225$ гц), получающаяся от генератора прямоугольных импульсов, поступает в цепь электролизера через модулятор. Падение $E_{пер}$ на включенном в цепь электролизера анодном сопротивлении одной из ламп модулятора отфильтровывается, усиливается и передается на регистрирующий самописец через детектор и выходной селектор. Детектор выделяет для измерения соответствующий участок (около 12,5%) в конце каждого из полупериодов $I_{пер}$. Селектор служит для уменьшения осцилляций и для увеличения стабильности работы прибора. Селектор включает самописец лишь на тот период существования капли, когда поверхность ее увеличивается сравнительно медленно, и выключает его перед отрывом капли. Селектор управляется обрывами тока высокой частоты, проходящего через цепь электролизера, которые наступают в момент отрыва капли. Высокочастотная и низкочастотная цепи электролизера разделены конденсаторами и дросселями. Время отключения селектором самописца регистрируется им в виде горизонтальной линии с ординатой, соответствующей моменту отключения.

Выведены приближенные уравнения, связывающие между собой основные

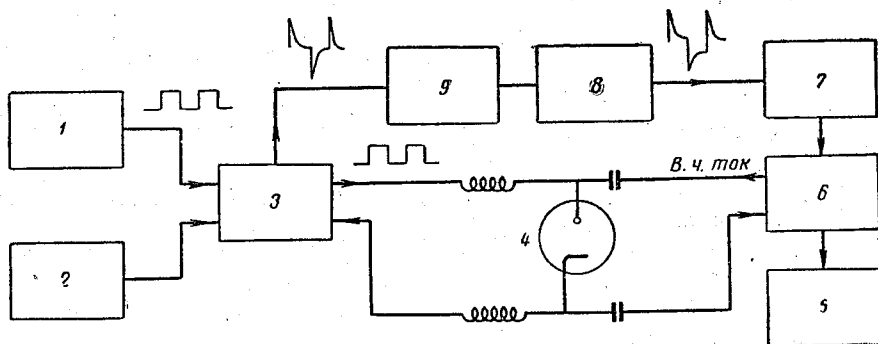


Рис. 4. Функциональная схема пульсполярографической установки Баркера и Дженкинса [35]:

- 1 — генератор прямоугольного напряжения; 2 — генератор напряжения пилы; 3 — модулятор; 4 — электролизер; 5 — самописец; 6 — выходной селектор; 7 — детектор тока; 8 — усилитель; 9 — фильтр

цепью электролизера и усилителем может быть трансформаторной, в этом случае измерительное сопротивление заменяется первичной обмоткой соответствующего трансформатора. В упрощенной пульсполярографической установке [37] отфильтрованную $E_{пер}$ выпрямляют кристаллическим диодом и измеряют зеркальным гальванометром. В коммутаторной установке [27, 34] для отделения и выпрямления

пульсполярографические величины; решено [33] уравнение диффузии обратимо восстанавливающегося иона к ртутному капельному электроду, на который налагается пульсирующее напряжение

$$E = E_{1/2} + A \sin \omega t$$

($E_{1/2}$ — потенциал полуволны деполаризатора) при условии, что амплитуда $E_{пер} \ll 25$ мв. Для амплитудного значения

$I_{\text{пер}}$ при $E_{1/2}$ и при 25° получено выражение

$$I = Kn^2 (m\tau)^{2/3} (\omega D)^{1/2} CA. \quad (1)$$

Здесь n — число фарадеев, связанное с мелем электродной реакции, m — скорость вытекания ртути, D — коэффициент диффузии деполаризатора, C — концентрация деполаризатора в растворе, τ — период капания и K — константа.

Решено уравнение [43] диффузии обратно восстанавливающегося иона к стационарному плоскому электроду, к которому прилагается пульсирующее E с прямоугольной $E_{\text{пер}}$. Для зависимости мгновенной силы тока от времени было получено выражение

$$i = (nFq \sqrt{D/\pi}) \left[\frac{*C - {}^0C}{\sqrt{t}} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{{}^2C - {}^1C}{\sqrt{t - nT}} \right]. \quad (2)$$

Здесь q — поверхность электрода, nF — количество электричества, связанное с мелем электродной реакции, T — продолжительность полупериода $E_{\text{пер}}$, $*C$ — начальная концентрация деполаризатора в растворе, 1C и 2C — равновесные концентрации деполаризатора у поверхности электрода, соответствующие минимальному и максимальному мгновенным напряжениям поляризации.

Для среднего значения выпрямленной $I_{\text{пер}}$ Камбара [43] получил следующее приближенное выражение:

$$\bar{I}_{\text{пер}} = (2,39 \sqrt{\nu - 1/2}) (d\bar{i}/dE) (-\Delta E). \quad (3)$$

Здесь E — двойная амплитуда прямоугольной $E_{\text{пер}}$ и $d\bar{i}/dE$ — производная от среднего постоянного диффузионного тока по напряжению.

Выведенные уравнения (2) и (3) могут быть применены с достаточно хорошим приближением, по-видимому, и к капельно-ртутному электроду [43].

При математическом анализе пульсполярограмм с синусоидальной $E_{\text{пер}}$ Тахи и Камбара [44] подменяли ее эквивалентной прямоугольной $E_{\text{пер}}$ с соответствующей эффективной амплитудой $\Delta E/2 = A/\sqrt{2}$, где A — амплитуда синусоидальной $E_{\text{пер}}$. Брейер и Хакобян [21] предположили, что концентрационные изменения, связанные с $E_{\text{пер}}$, протекают только в приэлектродном слое небольшой толщины, в котором средняя концентрация деполаризатора не зависит от расстояния до электрода и может быть рассчитана, исходя из уравнения обратимой полярографической волны. Для учета концентрационных изменений при наложении $E_{\text{пер}}$ Брейер и Хакобян [21] решили уравнение диффузии и выве-

ли следующее выражение для средней эффективной величины $I_{\text{пер}}$:

$$I_{\text{пер}} = \frac{Kn (m\tau)^{2/3} (\omega D)^{1/2} \cdot (p-1) \cdot C}{[p+1 + \exp(-\psi) + p \cdot \exp \psi]}. \quad (4)$$

Здесь $p = \exp(nF A/RT)$, $\psi = nF (E_{\text{пост}} - E_{1/2})/RT$, остальные обозначения приведены выше. При $E = E_{1/2}$ уравнение (4) превращается в:

$$I_{\text{II}} = \frac{Kn (m\tau)^{2/3} (\omega D)^{1/2} \cdot C \cdot (p-1)}{p+1}. \quad (5)$$

Интересно отметить, что пульсполярографический пик по уравнению (4) не вполне симметричен относительно $E_{1/2}$. Уравнения (1–5), по утверждению их авторов, соответствуют экспериментальным данным. Нельзя не обратить внимания, что между отдельными из приведенных выражений встречаются некоторые расхождения (зависимость $I_{\text{пер}}$ от n , A и $E_{\text{пост}}$). Вызывает сожаление то обстоятельство, что результаты отдельных в различное время опубликованных теоретических работ по пульсполярографии не сопоставлялись самими авторами. Характерным является отсутствие в уравнениях (1–5) параметров, зависящих от скорости электродной реакции, хотя пульсполярография теснейшим образом связана с кинетикой, на что, в частности, указывают результаты опытов по наложению переменного напряжения на амальгамный электрод [45]. Расхождения между экспериментальными данными и теоретическими выводами, наблюдающиеся при больших ν , по-видимому, вызваны не учтенными в упрощенных теориях кинетическими факторами. По тем же причинам не учитываются ни одной из теорий количественные пульсполярографические характеристики основной массы электродных процессов — частично или полностью необратимых реакций.

В заключение краткого обзора литературы по пульсполярографии мы хотели бы подчеркнуть, что необходимые для практической работы данные по пульсполярографическому взаимодействию различных ионов в растворах накоплены еще в недостаточной степени, большинство работ проводилось с растворами чистых солей и конкретные методики по определению различных веществ в природных или промышленных объектах пока в пульсполярографической литературе отсутствуют. В настоящее время особенно важно проверить на конкретных объектах намечающиеся возможности практического применения пульсполярографии для упрощения химической подготовки к анализу за счет большей разрешающей способности метода и для повышения чувствительности полярографического определения за счет отсечки конденсаторных токов.

Для выяснения оптимальных условий определений различных компонентов слож-

ных смесей нами была собрана фоторегистрирующая пульсполярграфическая установка (рис. 5), обеспечивающая возможность снятия пульсполярграмм с синусоидальной $E_{пер}$.

Установка состоит из: полярографа СГМ-8, звукового генератора ЗГ-2, двухкаскадного усилителя звуковых частот и лампового вольтметра ВКС-7. Напряжение $E_{пер}$ заданных амплитуды и частоты

нительного переменного сопротивления, связывающего цепь гальванометра с корпусом ВКС-7.

Мешающее действие трансформатора и коллекторного мотора в кожухе полярографа на работу установки было ликвидировано путем питания абсциссной лампочки полярографа сухой батареей и путем замены мотора СГМ-8 бесколлекторным асинхронным мотором, смонтированным на

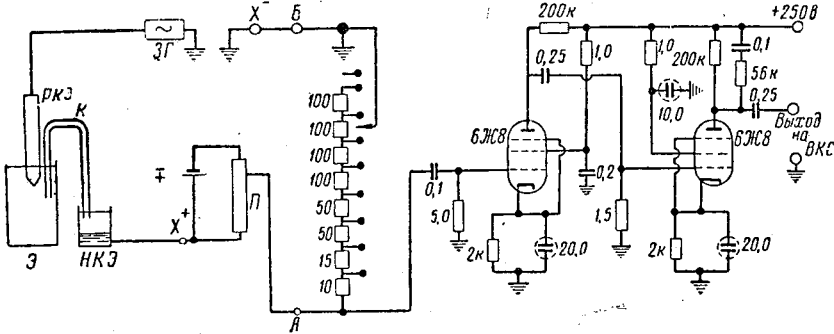


Рис. 5. Схема пульсполярграфической установки с синусоидальной $E_{пер}$: Э — электролизер; РКЭ — ртутный капельный электрод; НКЭ — насыщенный каломельный элемент; ЗГ — звуковой генератор; x^+ и x^- — клеммы полярографа СГМ-8; А и Б — клеммы для подключения гальванометра в полярографе СГМ-8; П — потенциометр полярографа; К — электрический мостик

поступает в цепь электролизера от выходного делителя ЗГ-2. Питающее напряжение ЗГ-2 стабилизировано феррорезонансным стабилизатором. Падение $E_{пер}$ на восьмиступенчатом переменном сопротивлении (10—525 ом) подается через конденсатор на вход усилителя, смонтированного на двух лампах 6Ж8, и измеряется после усиления ламповым вольтметром. Коэффициент усиления около 5000 в пределах применяемых напряжений постояен. Для обеспечения независимости коэффициента усиления в пределах 5% от ν в пределах 20—3000 μ анодная нагрузка второго каскада 200 ком зашунтирована специально подобранной цепью коррекции — конденсатор 0,1 мкф последовательно с сопротивлением 56 ком. Анодное напряжение усилителя поступает от стабилизированного выпрямителя ВУС-1, а накальное — от аккумуляторной батареи в 6,4 в. При использовании для накала переменного тока на выходе усилителя прослушивался значительный фон переменного напряжения. Вся проводка в цепи перед усилителем была максимально сокращена и заэкранирована. Для повышения чувствительности лампового вольтметра и для возможности фоторегистрации точки подключения его измерительного прибора были присоединены к зеркальному гальванометру полярографа через переменные сопротивления. Для подавления осцилляций зайчика гальванометра, связанных с каплеобразованием, использовано конденсаторное демпфирование. Электрорекция гальванометра осуществлялась при помощи ручки «установка нуля» ВКС-7 и при помощи допол-

капитальной стене и связанным со входной осью редуктора полярографа при помощи ременной передачи. Различные направления движения мотора обеспечиваются путем изменения порядка подачи фаз в обмотки статора мотора.

Пульсполярограммы внешне напоминают дифференциальные полярограммы (рис. 6), но отличаются от них более резкой зависимостью от обратимости электродного процесса (а в связи с этим и от состава фона, присутствия поверхностно-активных веществ и т. д.) и большим значением конденсаторных токов, а также зависимостью от параметров $E_{пер}$.

С увеличением степени необратимости электродного процесса пульсполярграфические пики уменьшаются, расширяются и часто становятся несимметричными. В табл. 1 сравниваются I_n цинка и кадмия в различных растворах. В качестве I_n мы принимаем разницу между показаниями гальванометра при E_n для определяемого и холодного растворов. Предложенные Делаэ и Адамсом [33] векторные диаграммы для учета наложения конденсаторных и диффузионных токов кажутся нам не практическими, так как процедура

составления диаграмм обесценила бы пульсполярдиографию как метод для массовых химических анализов.

Пики кадмия, восстанавливающегося обратимо, в значительно меньшей сте-

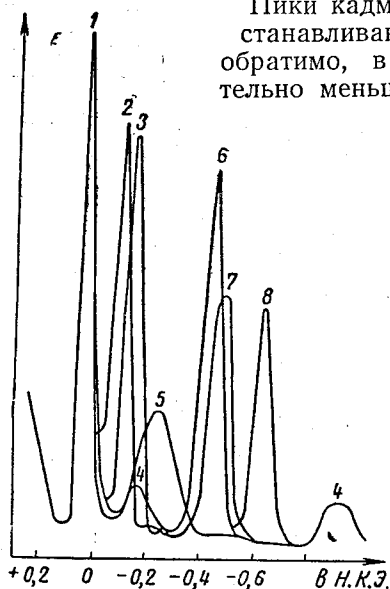


Рис. 6. Пульсполярдиографический спектр 0,001-н. растворов на фоне 1-н. HCl:

пики: 1 — Cl⁻; 2 — Bi³⁺; 3 — Sb³⁺;
4 — UO₂²⁺; 5 — Cu²⁺; 6 — Pb²⁺;
7 — Sn²⁺; 8 — Cd²⁺

пени зависят от состава и концентрации фона, чем пики частично необратимо восстанавливающегося цинка. Со стороны отрицательных напряжений правая ветвь пиков цинка не опускается до уровня фона, а переходит в площадку, возвышающуюся над кривой фона. Высота площадки растет с относительным понижением высоты пика

Таблица 1

Значения $I_{\text{п}}$ для 0,002-м. слабых кислотных растворов цинка и кадмия на фоне сульфатов и хлоридов

Фон и его концентрация, %	$I_{\text{п}}$ (мм шкалы)	
	Zn	Cd
Хлористый аммоний 1,5	82	222
» » 3,0	60	226
Сульфат аммония 1,5	68	191
» » 3,0	34	205

и может, по-видимому, служить мерой необратимости восстановления или мерой растянутости соответствующих полярографических волн.

Различия в обратимости электродных реакций, близких по полярографическому спектру ионов, могут быть использованы для их пульсполярдиографического разделения. При этом, однако, необходимо точно установить размеры ошибок, связанных с присутствием мешающих, не-

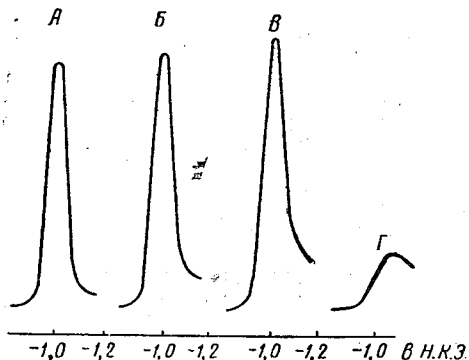


Рис. 7. Пульсполярдиограммы в растворах HCl (1 : 40):

A — 2,5 мг Zn²⁺; B — 2,5 мг Zn²⁺ + 2,5 мг Ni²⁺; B — 2,5 мг Zn²⁺ + 5,0 мг Ni²⁺;
Г — 5,0 мг Ni²⁺

обратимо восстанавливающихся ионов. Например, определению цинка (при калибровке и определению по показанию гальванометра при $E_{\text{п}}$) на фоне HCl (1 : 40) мешает присутствие никеля, завышая результаты по цинку на 2—4% от содержания никеля. На пульсполярдиограмме присутствие никеля можно обнаружить по повышенной площадке правой ветви пика цинка (рис. 7). На пульсполярдиографическом спектре, полученном при раздельном снятии 0,001-м. растворов чистых солей на фоне 1-н. HNO₃ (рис. 8), не были обнаружены пики железа, хрома, никеля, кобальта, ванадия и вольфрама в пределах потенциалов от 0,2 в н. к. э. до начала восстановления водорода при чувствительности, использованной для получения пульсполярдиограмм, приведенных на рис. 8. Однако при попытке определения меди на фоне 1-н. HNO₃ было обнаружено мешаю-

щее влияние Fe^{3+} , пятидесятикратный весовой избыток которого завышает результаты по меди (при калибров-

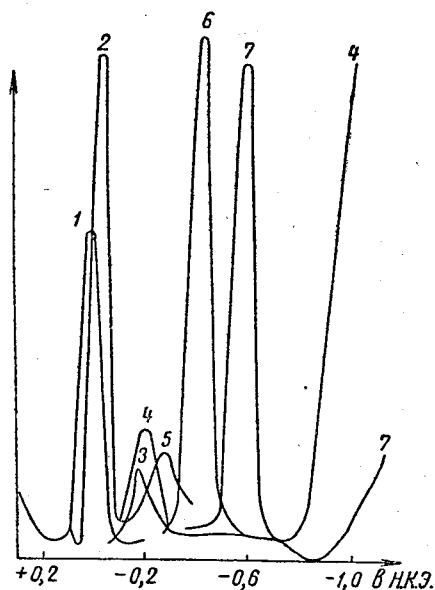


Рис. 8. Пульсполярографический спектр 0,001-м. растворов на фоне 1-н. HNO_3 :

пики: 1 — Cu^{2+} ; 2 — Bi^{3+} ; 3 — Sb^{3+} ; 4 — UO_2^{2+} ; 5 — $MoVI$; 6 — Pb^{2+} ; 7 — Cd^{2+}

ке и определении по показанию гальванометра при E_p) на 6%.

Большие количества железа как будто увеличивают конденсаторный ток при E_p меди. Возможно, что при этом потенциале наблюдается почти горизонтальный «хвост» пика железа. Если восстановление Fe^{3+} необратимо, то пик его может быть очень растянутым.

Массовые пульсполярографические определения могут в большинстве случаев проводиться в присутствии кислорода; определение же с повышенной чувствительностью требует, по-видимому, отсутствия кислорода [35]. Поверхностно-активные вещества способны подавлять пики ряда ионов и в первую очередь необратимо восстанавливающихся.

Ширина пульсполярографического пика ($2E_x$), измеренная между точками, у которых $I_{пер} = 1/2 I_p$, отражает обратимость электродной реакции. Если предположить, что пульсполярограммы представляют собой дифференциальные полярографиче-

ские кривые, то можно подсчитать, что для обратимых реакций $2E_x = 1,74 RT/nF$. Вычисленные по указанной формуле величины n для двухэлектронных обратимых восстановлений меди и свинца превышают теоретические величины не более чем на 20%.

Конденсаторные токи в пульсполярографии вызваны в основном ростом капли, а процессом перезарядки двойного электрического слоя в связи с пульсациями напряжений. Конденсаторные токи в пульсполярографии приблизительно пропорциональны v и зависят от $E_{пост}$ в соответствии с электрокапиллярной кривой ртути. Величина конденсаторного тока при $v = 50$ гц у E_p меди в 1-н. HCl достигает величины I_p меди при концентрации около 17 мг/л.

Повышение эффективной величины переменной составляющей напряжения поляризации ($E_{эф}$) приводит к приблизительно пропорциональному увеличению I_p . Ширина пиков (величина $2E_x$) не зависит от $E_{эф}$ в пределах 1—30 мв; дальнейшее увеличение $E_{эф}$ вызывает расширение пиков (рис. 9). Зависи-

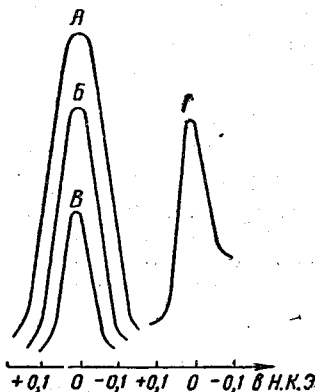


Рис. 9. Зависимость пиков Cu^{2+} от $E_{эф}$. 0,0025-м. растворы Cu^{2+} на фоне 1,2-н. HNO_3 для $E_{эф}$: А — 90, Б — 60, В — 30 и Г — 1 мв.

Кривая Г снята при большей чувствительности

мость E_x от $E_{эф}$ не предусматривается ни одной из предложенных теорий пульсполярографии. Это пока-

зывает, что пульсполярোগраммы, во всяком случае при больших $E_{эф}$, лишь внешне напоминают дифференциальные полярোগраммы. Расширение пиков уменьшает разрешаю-

ном к оси концентраций, наблюдающимся при больших концентрациях. Фотографическое снятие пульсполярোগрам приводит к сдвигу E_p и к занижению I_p . Эффект вызван

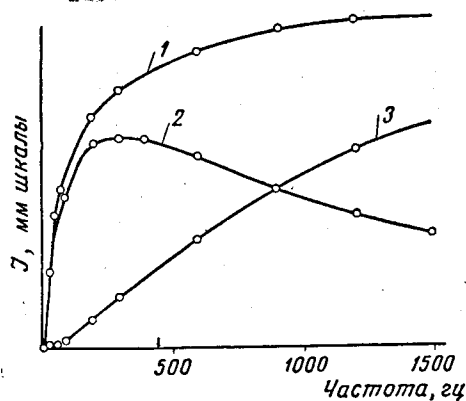


Рис. 10. Зависимость высоты пика 0,001-м. раствора Pb^{2+} в 1-н. HCl от частоты $E_{пер}$:
1 — высота пика; 2 — пик за вычетом фона; 3 — фон

щую способность пульсполярোগрафии. Оптимальным, по-видимому, следует считать $E_{эф} = 30$ мв, при котором получается максимальный I_p и нерасширенный пик. Увеличение ν с 30 гц до нескольких сот приводит к увеличению I_p . Дальнейшее увеличение ν вызывает уменьшение I_p и в пределе — его исчезновение (рис. 10, 11, табл. 2).

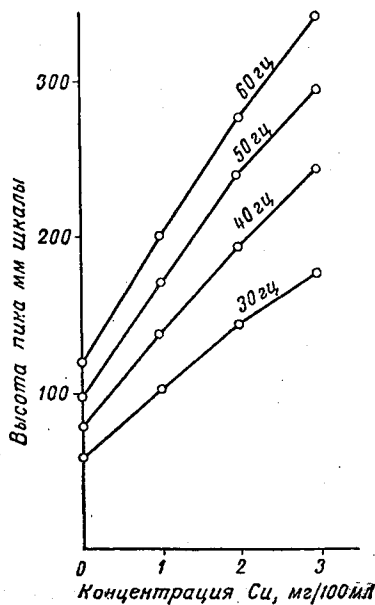


Рис. 11. Зависимость высоты пиков растворов Cu^{2+} в 1-н. HCl от частоты $E_{пер}$

инерционностью измерительной системы. На полярোগраммах диффузионный ток достигает предельного

Таблица 2

Величины I_p растворов цинка (5 мг/100 мл HCl 1:40) при различных ν

Частота, гц	30	60	90	200	300	400	500	600	700	900	1200
Пик+фон, мм	74	97	105	121	131	147	160	174	191	220	265
Фон, мм	16	19	22	45	71	95	120	144	172	217	265
Пик, мм	58	78	83	76	60	52	40	30	19	3	0

Максимум на кривой $\nu - I_p$ и значение ν , при котором исчезает I_p , сдвигаются в сторону малых ν с увеличением степени необратимости электродной реакции.

Как в любом сравнительном физико-химическом методе анализа, неизвестные концентрации могут быть определены в пульсполярোগрафии при помощи калибровочных графиков (см. рис. 11). Зависимость I_p от концентрации обычно выражается прямой с небольшим накло-

значения, и использование гальванометра с большим периодом колебаний и конденсаторов для гашения осцилляций приводит к сдвигу момента достижения предельного тока (и $E_{1/2}$), но не искажает самой его величины. В пульсполярোগрафии и в дифференциальной полярোগрафии конденсатор, не успевший зарядиться до потенциала, соответствующего I_p , начинает разряжаться, так как напряжение поляризации «проскочило» через E_p .

Пульсполярграфия имеет перед производной полярограммой то преимущество, что для снятия пульсполярограмм нет необходимости в постоянном равномерном изменении потенциала поляризации; пульсполярограммы могут быть сняты визуально по точкам.

В ряде случаев пульсполярметрические определения могут быть произведены путем калибровки и определения I_n «по одному замеру» при E_n , так как присутствие в растворе более электроположительных элементов обычно не влияет на I_n . Пульсполярметрия по такому методу требует, однако, некоторых предосторожностей, так как получающиеся пики очень остры и малейший сдвиг напряжения поляризации может привести к грубой ошибке¹, кроме того E_n часто зависит от концентрации фона (рис. 12) и от рН среды, особенно при восстановлении кислородсодержащих анионов.

Разрешающая способность пульсполярграфии не абсолютна и при некотором, иногда очень небольшом отношении определяемого элемента к мешающим начинает проявляться действие последних. В присутствии электроположительных частично необратимо восстанавливаемых ионов, дающих «горизонтальные хвосты» пиков, может оказаться удобным проведение двух замеров при E_n и при потенциале, соответствующем основанию пика. Оба потенциала и в особенности E_n необходимо устанавливать очень точно. При анализе двух близких по полярографическому спектру веществ удобно использовать расчетный метод [16], исходящий из предположения о подобии пиков и об аддитивности $I_{пер}$. I_n для одного иона — a и для другого — b определяются по формулам

$$a = \frac{A - \beta B}{1 - \alpha\beta} \quad \text{и} \quad b = \frac{B - \alpha A}{1 - \alpha\beta},$$

¹ Сдвиг E_n определяемых ионов может, в частности, произойти в результате падения $E_{пост}$ во внешней цепи электролизера за счет большой постоянной составляющей тока восстановления положительнее восстанавливаемых ионов.

где $A = I_{пер}$ при E_n одного иона, $B = I_{пер}$ при E_n второго иона, $\alpha = I_{пер}/I_n$, наблюдающееся в чистых растворах первого иона при E_n второго иона и $\beta = I_{пер}/I_n$, наблюдающееся в чистых растворах второго иона при E_n первого иона.

В расчетном методе часто удобно применять не истинные E_n , как бы-

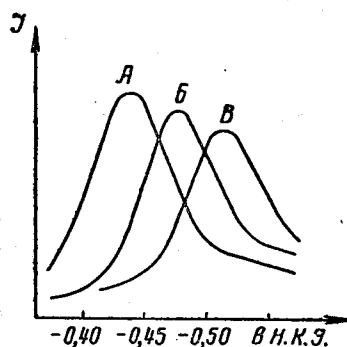


Рис. 12. Пульсполярграммы растворов Pb^{2+} (2,5 мг/100 мл) на фоне HCl различных концентраций:

А — 1-н., Б — 2-н., В — 3-н.

ло предложено Брейером с сотрудниками, а условные.

В растворе соляной кислоты (1 : 40) E_n свинца равен — 0,42 в н. к. э. и E_n таллия — 0,45 в н. к. э. Для определения смеси обоих ионов мы в качестве условного E_n таллия приняли — 0,48 в н. к. э. При этом напряжении пик одноэлектронного восстановления таллия уменьшается незначительно по сравнению с его максимальным значением, а α свинца падает до 0,06. При — 0,45 в н. к. э. для свинца $\alpha = 0,31$. Применение расчетного метода для анализа смеси 5 мг свинца и 5 мг таллия в 200 мл раствора позволило снизить ошибку определения с 20—27% до 3—5%.

Для определения E_n симметричных пиков в пульсполярграфии и в производной полярографии можно снять две полярограммы при движении потенциометрического барабана в обе стороны. В случае одинаковой скорости вращения барабана за истинный E_n следует принять среднее арифметическое от обоих E_n на полярограммах.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Müller, K. L. Garman, M. E. Droz, J. Petras, *Ind. Eng. Chem.* 10, 339 (1936).
2. P. Kivalo, *Suomen Kem.*, B27, 93 (1954).
3. A. A. Medina, *Anales Univ. Murcia*, 11, 137 (1952—1953), *Chem. abstr.*, 48, 7457 (1954).
4. G. T. Atkinson, W. A. E. Mc Bryde, *Can. J. Chem.*, 33, 1272 (1955).
5. A. Rodriguez, J. Sancho, *An. Real. Soc. española fis. y quim.*, B49, 657 (1953), *РЖХим*, 1956, 42680.
6. J. Sancho, A. Arevalo. *An. Real. Soc. española fis y quim.*, B49, 663 (1953), *РЖХим*, 1956, 42681.
7. J. Sancho, A. Arevalo, R. Guzman, *An. Real. Soc. española fis y quim.*, B50, 237 (1954), *РЖХим*, 1956, 42682.
8. M. Fournier, *C. r.*, 232, 1673 (1951).
9. G. S. Buchanan, R. L. Werner, *Austr. J. Chem.*, 7, 239, 313 (1954).
10. Mc. C. Alleavy, (Бельг. патент 443003 (1941)).
11. G. W. Sample. Англ. патент, 599409 (1945).
12. B. Breyer, F. Gutman, *Austr. Eng.*, 7 февр., 51 (1946).
13. B. Breyer, F. Gutman, *Trans. Far. Soc.*, 42, 645, 650 (1946), 43, 785 (1947).
14. B. Breyer, F. Gutman, *Austr. J. Sci.*, 8, 163 (1946).
15. B. Breyer, F. Gutman, *Far. Soc. disc.*, 1, 19 (1947).
16. B. Breyer, F. Gutman, S. Hacobian, *Austr. J. Sci. Res.*, A3, 558, 567 (1950), A4, 595 (1951).
17. B. Breyer, S. Hacobian, *Austr. J. Sci.*, 14, 118 (1952).
18. B. Breyer, S. Hacobian, *Austr. J. Sci. Res.*, A4, 604, 610 (1951), A5, 500 (1952).
19. B. Breyer, S. Hacobian, *Austr. J. Chem.*, 6, 186 (1953).
20. B. Breyer, F. Gutman, S. Hacobian, *Austr. J. Chem.*, 6, 188 (1953).
21. B. Breyer, S. Hacobian, *Austr. J. Chem.*, 7, 225 (1954).
22. B. Breyer, H. H. Bauer, S. Hacobian, *Austr. J. Chem.*, 7, 305 (1954).
23. J. E. B. Randles, *Far. Soc. disc.*, 1, 18, 46 (1947).
24. J. O. M. Bockris, *Far. Soc. disc.*, 1, 47 (1947).
25. J. Heyrovsky, *J. Forejt. Oscilograficka polarografia. Praha* (1953).
26. M. Kalousek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 13, 105 (1948).
27. И. Г. Гринман. О получении дифференциальных полярограмм растворов с помощью переменного напряжения. Дисс. Алма-Ата (1950).
28. G. Doss, H. P. Agarwal, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A33, 66 (1951).
29. K. S. G. Doss, A. Kalyasundaram, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A33, 298 (1951); A35, 27 (1952).
30. A. Kalyasundaram, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A33, 316 (1951).
31. K. S. G. Doss, S. L. Gupta, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A36, 493 (1952).
32. S. L. Gupta, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A39, 282 (1954).
33. P. Delahay, T. J. Y. Adams. *Am. Chem. Soc.*, 74, 5740 (1952).
34. M. Ishibashi, F. Fujihaga, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 23, 261 (1950), 25, 68, 238 (1952).
35. G. C. Barker, J. L. Jenkins, *Analyst*, 77, 685 (1952).
36. D. J. Ferret, J. W. Milner, A. A. Smales, *Analyst*, 79, 731 (1954), 80, 132.
37. M. Senda, M. Okuda, J. Tachi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28, 31 (1955).
38. M. Okuda, J. Tachi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28, 37 (1955).
39. I. Takemori, J. Tachi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28, 151 (1955).
40. D. J. Ferret, G. W. C. Milner, *J. Chem. Soc.*, May, 1186 (1956).
41. *Electr. J.*, 155, 1949 (1955).
42. *J. Sci. Instr.* 33, 87 (1956).
43. T. Kambara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 27, 523, 527, 529 (1954).
44. J. Tachi, T. Kambara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28, 25 (1955).
45. J. E. B. Randles, *Far. Soc. disc.*, 1, 11 (1947).