

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Нефёдова А.А., Королёва О.Г., Концелярчик А.И., Тамилович Т.М.
 Научный руководитель – МИХАЛЬЦЕВИЧ Г.А.

Электрохимические методы анализа (ЭМА) – это методы качественного и количественного анализа веществ, находящихся в газообразном, жидком (в растворах и расплавах) или твердом состояниях, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границах соприкасающихся фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации [1]. Именно электрохимические методы анализа являются универсальными методами анализа тяжелых металлов. Аналитическим сигналом служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению.

Согласно общей классификации ЭМА подразделяются на методы, в которых возбуждаемый электрический сигнал постоянен или равен нулю и на методы, в которых возбуждаемый сигнал меняется во времени. Исходя из этой преамбулы, выделены следующие методы ЭМА: электрогравиметрические, кулонометрические, кондуктометрические, потенциометрические, вольтамперометрические.

В данной работе мы подробнее рассмотрим вольтамперометрические методы анализа. Они основаны на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, от внешнего наложенного напряжения. Использование данного метода дает информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора. Все разновидности вольтамперометрических методов используют рабочий микроэлектрод с площадью поверхности 10^{-7} – 10^{-1} см² [2]. Получаемые с его помощью вольтамперные кривые позволяют идентифицировать растворенные вещества, определить их концентрацию, а нередко – термодинамические и кинетические параметры.

Электрохимические методы анализа (ЭХМА). Электрохимические методы анализа и исследования основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих в приэлектродном пространстве или на поверхности электродов, входящих в состав электрохимической ячейки. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), который функционально связан с концентрацией анализируемого раствора и поддается правильному измерению, может служить аналитическим сигналом [3].

В любом из ЭХМА для измерения аналитического сигнала необходима электрохимическая ячейка, в состав которой входят анализируемый раствор и два электрода, которые представлены на рисунке 1.

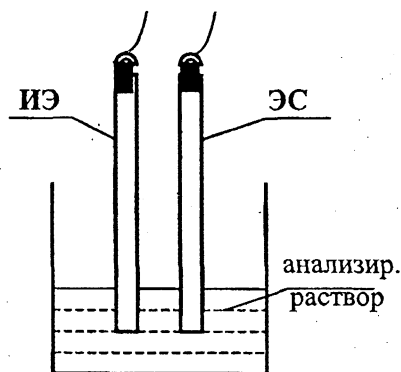


Рис. 1. Электрохимическая ячейка:
 ИЭ – индикаторный электрод (чувствителен к определяемому компоненту); ЭС – электрод сравнения (не реагирует на компоненты в растворе)

Вольтамперометрические методы анализа. Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы дает информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора.

Если в качестве индикаторного (рабочего) электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные графические зависимости силы тока от напряжения называют *полярограммами* и соответственно метод анализа – *полярографией* (метод был создан выдающимся чешским электрохимиком лауреатом Нобелевской премии Яр. Гейровским в 1922 г.) [3].

Метод классической полярографии. Подавая на электролитическую ячейку напряжение от внешнего источника E , регистрируют протекающий через нее ток (рисунок 2 и 3).

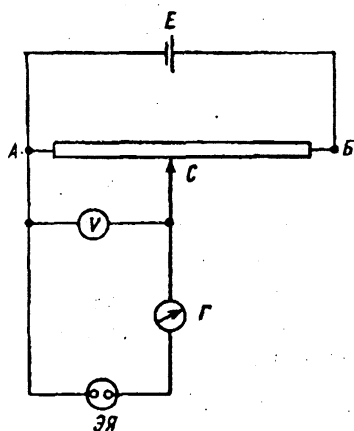


Рис. 2. Схема полярографической установки:
ЭЯ – электролитическая ячейка; E – источник
постоянного напряжения; V – вольтметр;
Г – устройство для регистрации тока

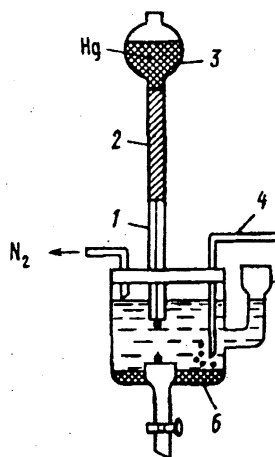


Рис. 3. Электролитическая ячейка:
1 – стеклянный капилляр; 2 – полиэтиленовая
трубка; 3 – резервуар с ртутью; 4 – трубка
для подачи инертного газа; 5 – воронка
для смены раствора; 6 – донная ртуть

Электролитическая ячейка состоит из ртутного капающего электрода (катода) и электролизера с анализируемым раствором и толстым слоем ртути на дне в качестве электрода сравнения (анода).

Условия регистрации полярограмм. Чтобы внешнее налагаемое на полярографическую ячейку напряжение заметно изменяло только потенциал капающего ртутного электрода (катода), необходимо соблюдать следующие условия:

– площадь поверхности электрода сравнения (анода) должна быть во много раз больше, чем у катода, тогда из-за малой плотности тока его потенциал будет оставаться практически постоянным;

– для снижения сопротивления анализируемого раствора в него вводят избыток индифферентного электролита, или просто фона (соли щелочных и щелочноземельных металлов, растворы кислот, щелочей, а также разнообразные буферные смеси).

Кроме того, перед регистрацией полярограммы необходимо удалить из раствора растворенный кислород, который может восстанавливаться на ртутном электроде, тем самым, искажая аналитический сигнал при определении большинства веществ.

Полярограмма и ее характеристика. Если в электролизер поместить раствор CdCl_2 ($1 \cdot 10^{-3}$ М), фон-раствор KCl (0,1 М), удалить растворенный кислород, подать на-

пряжение на катод и регистрировать изменение тока, протекающего через ячейку, то получим полярограмму – полярографическую волну. Полярограмма имеет три характерных участка (рисунок 4):

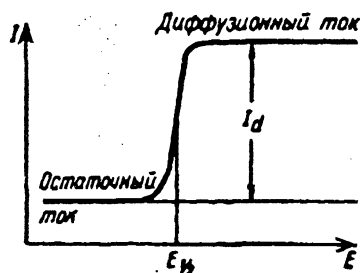


Рис. 4. Полярограмма

– с момента замыкания цепи через ячейку протекает небольшой ток, называемый *остаточным*;

– затем наблюдается резкое увеличение тока. Потенциал в точке E_{v_2} называют *потенциалом выделения*. Он соответствует началу электрохимической реакции восстановления ионов кадмия (II) на электроде с образованием раствора металлического кадмия в ртути (амальгамы): $\text{Cd}^{+2} + 2e + \text{Hg} \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$;

– ток растет, а потом достигает некоторой постоянной величины, называемой *предельным током*.

Характеристиками полярограммы, связанными с природой восстанавливающегося на электроде вещества и его концентрацией, являются соответственно потенциал полуволны $E_{1/2}$ и I_d . Зависимость диффузионного тока от концентрации депполяризатора выражается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c,$$

где I_d – диффузионный ток, мкА;

n – число участвующих в электрохимической реакции электронов;

D – коэффициент диффузии депполяризатора (количество вещества, диффундирующее в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равной единице), $\text{см}^2\text{с}^{-1}$;

m – скорость вытекания ртути из капилляра, мг/с;

t – время жизни капли, с;

c – концентрация депполяризатора, $\text{мл}\cdot\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Качественный анализ. В основе качественного полярографического анализа лежит величина потенциала полуволны, характеризующая природу депполяризатора. Это табличная величина, зарегистрировав полярограмму по $E_{1/2}$ по таблице определяют вещество. **Количественный анализ.** Для количественного определения веществ в полярографии используют три способа: метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок.

Метод градуировочного графика. Регистрируют полярограммы приготовленных стандартных растворов определяемого компонента в одинаковых условиях. Строят градуировочный график в координатах высота волны (или **диффузионный ток**) – концентрация. В идентичных условиях регистрируют полярограмму анализируемого раствора и, измерив высоту волны, по градуировочному графику находят искомую концентрацию.

Метод стандартов. Сравнение высот волн на полярограммах анализируемого и стандартного растворов, полученные в идентичных условиях.

$$c_X = c_{st} \frac{h_x}{h_{st}},$$

где c_X – концентрация вещества в анализируемом растворе;

c_{st} – концентрация стандартного раствора;

h_x – высота волны на полярограмме анализируемого раствора;

h_{st} – высота волны на полярограмме стандартного раствора.

Метод добавок. После того как полярограмма анализируемого раствора записана, в ячейку добавляют известное количество определяемого вещества и записывают полярограмму раствора с добавкой. Измерив высоты волн на обеих полярограммах, рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

Применение. Полярографическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества. Достоинства метода. Высокая воспроизводимость, хорошая чувствительность метода – 10^{-8} – 10^{-2} М. Простота конструкции. Широкая область поляризации ртутного электрода. Недостатки: токсичность ртути, хрупкость конструкции, может засориться капилляр.

Метод инверсионной вольтамперометрии. Метод пригоден для определения органических и неорганических веществ вплоть до 10^{-9} – 10^{-10} М [4]. В этом методе используют предварительное концентрирование определяемых компонентов на поверхности индикаторного электрода электролизом, а затем регистрируют инверсионную вольтамперограмму.

Проводят электролиз анализируемого раствора при постоянном перемешивании при потенциале предельного тока самого трудно восстанавливающегося вещества в течение строго контролируемого времени (не более 15 мин), при этом на электроде выделяются пропорциональные части определяемых компонентов (хорошо воспроизводимые при соблюдении условий эксперимента постоянными). По истечении заданного времени электролиза выключают мешалку и позволяют раствору в течение 30 с успокоиться. После этого включают развертку потенциала и регистрируют вольтамперограмму.

Заключение. Электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрические, являются очень удобными для качественного и количественного анализа многих веществ. С их помощью можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, органические и неорганические вещества. Существенное внимание уделяется электрохимическим ячейкам и датчикам аналитического сигнала (электродным системам, различным электрохимическим сенсорам), именно эти первичные электрохимические преобразователи определяют аналитические возможности любого метода. В настоящее время не представляет проблемы самая совершенная и быстрая обработка сигнала от датчика, расчет статистических характеристик, как исходного сигнала, так и результатов всего анализа в целом. Именно поэтому важно получить достоверный исходный сигнал, чтобы прокалибровать его в единицах концентрации.

Электрохимические методы анализа и контроля уже давно используются в различных областях науки, в химии, медицине, биологии, а также во многих отраслях промышленности и в сельском хозяйстве. Благодаря высокой чувствительности, селективности, скорости проведения анализов и удобству записи результатов (в частности, автоматической и дистанционной) эти методы приобрели особенно большое значение в последнее время, когда остро встала проблема контроля окружающей среды. Однако возможности этих методов далеко не исчерпаны; более широкому их применению часто препятствует отсутствие необходимых знаний и специальной подготовки у работников, которые могли бы (и должны) их использовать. Это положение особенно усугубилось в последние двадцать лет, когда некоторые из электрохимических методов, осо-

бенно вольтамперометрия и полярография, обогатились новыми современными приемами и средствами, которые на несколько порядков повысили чувствительность определения ионов почти всех металлов и многих классов органических соединений. Последнее обстоятельство послужило причиной нового повышения интереса к электрохимическим методам анализа.

Литература

1. Ляликов М.А. Физико-химические методы анализа. – Минск: Высшая школа, 1997. – 297 с.
2. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 398 с.
3. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М. Методы анализа загрязнений воздуха. – М.: Химия, 1984. – 384 с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 286 с.

УДК 621.004.31

ОБРАБОТКА РАДИОСИГНАЛОВ В РАДИОПРИЁМНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Астапенко А.А., Николаенко А.С.

Научный руководитель – МИХАЛЬЦЕВИЧ Г.А.

Обработка радиосигналов в радиоприемных устройствах – это процесс преобразования сигнала с целью выделения первичного сигнала передаваемой информации при минимальных его искажениях, т. е. это по существу процесс демодуляции радиосигнала. В простейшем случае этот процесс называется детектированием. Детектором называется каскад радиоприёмника, в котором осуществляется преобразование входного модулированного радиосигнала в напряжение (или ток), изменяющиеся по закону первичного модулирующего сигнала.

Рассмотрим амплитудные детекторы. Амплитудный детектор – устройство, на выходе которого создаётся напряжение в соответствии с законом модуляции амплитуды входного радиосигнала. Амплитудно-модулированное колебание АМК (рисунок 1) является сложным колебанием, которое при модуляции одним тоном в своём составе имеет три составляющих: с частотой несущего колебания, с комбинационными частотами $f_n + F$ и $f_n - F$.

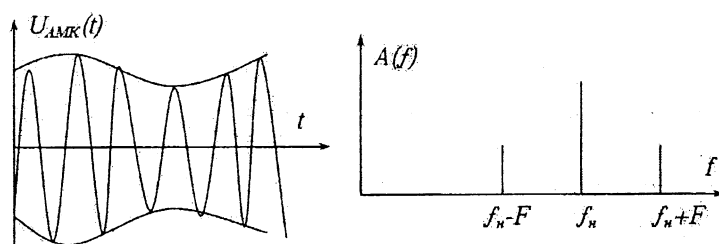


Рис. 1

В составе спектра отсутствует составляющая с частотой F , поэтому с помощью частного фильтра выделить её не представляется возможности. Для того чтобы в составе спектра АМК появилась составляющая с частотой F , необходимо сделать преобразование сигнала с помощью нелинейного элемента с односторонней проводимостью (диода). В результате чего АМК преобразуется в импульсный высокочастотный сигнал с огибающей амплитудой, пропорциональной модулирующему сигналу (рисунок 2).