

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса. 2.

Поляррография

Вольтамперометрия

Электрохимические сенсоры

Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева, Поляррографический анализ. М, Госхимиздат, 1959.

Я. Гейровский, Я. Кута, Основы поляррографии. М., Мир, 1965.

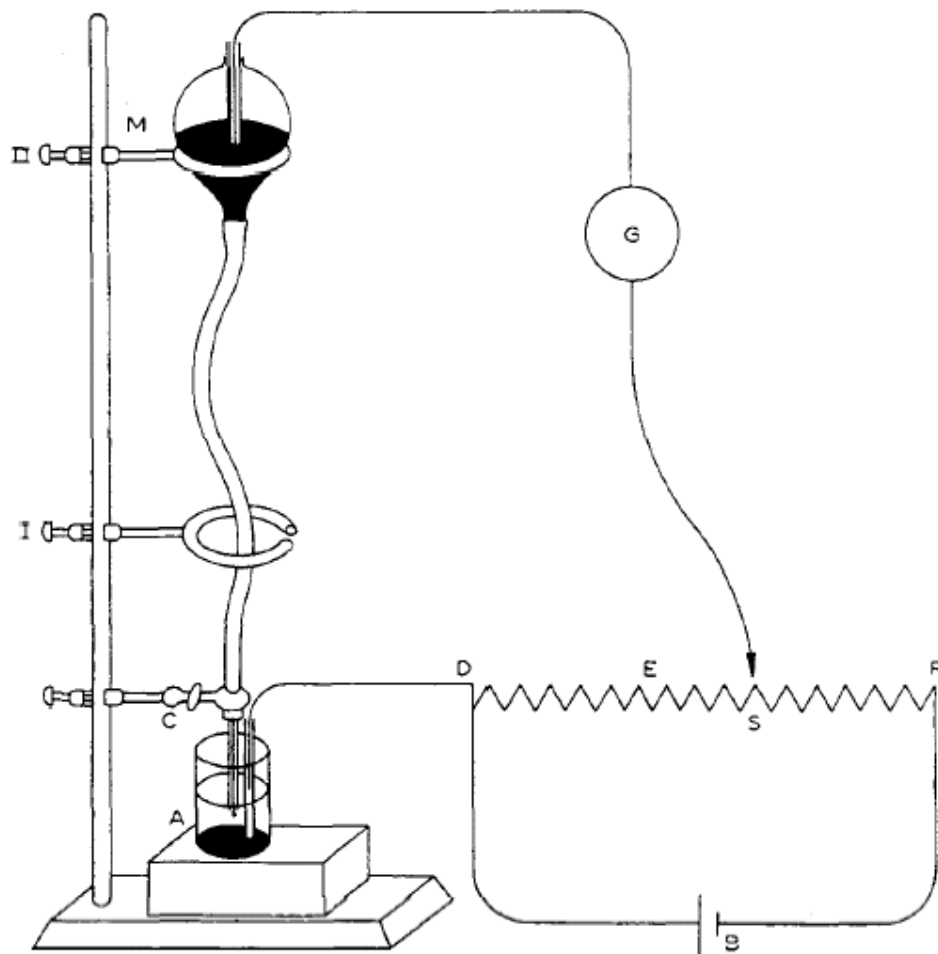
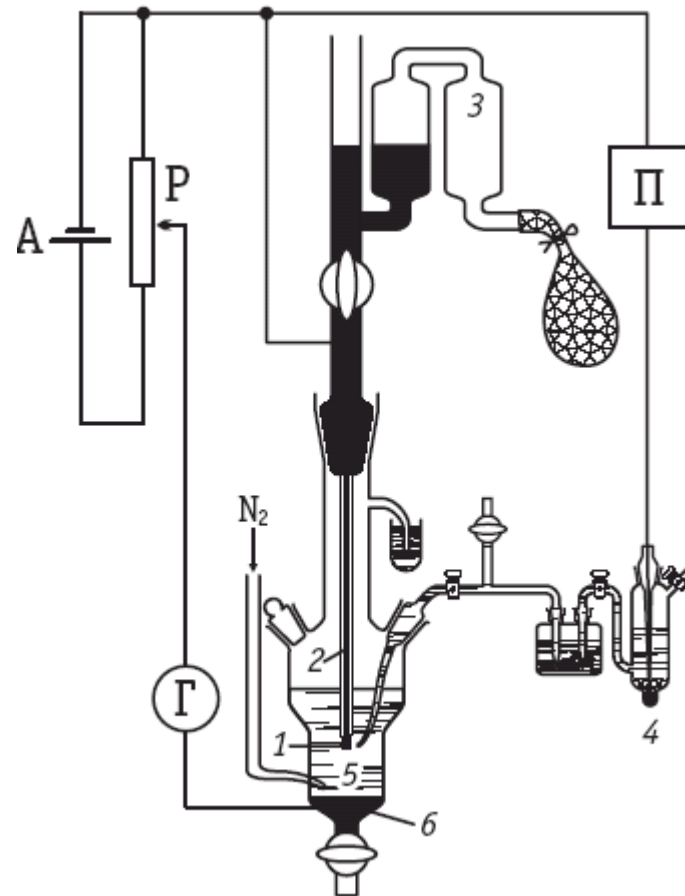


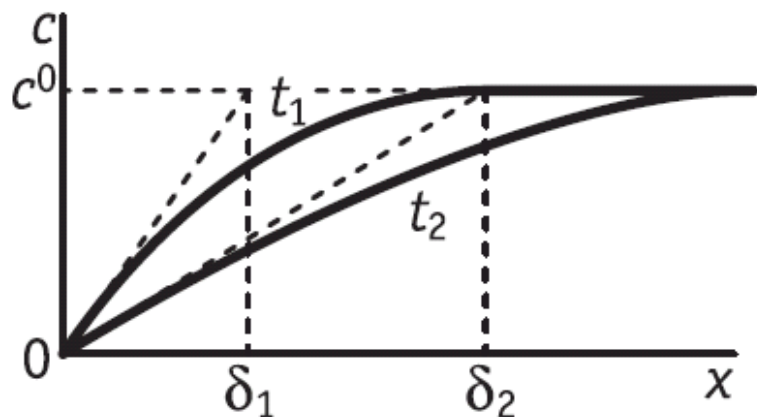
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

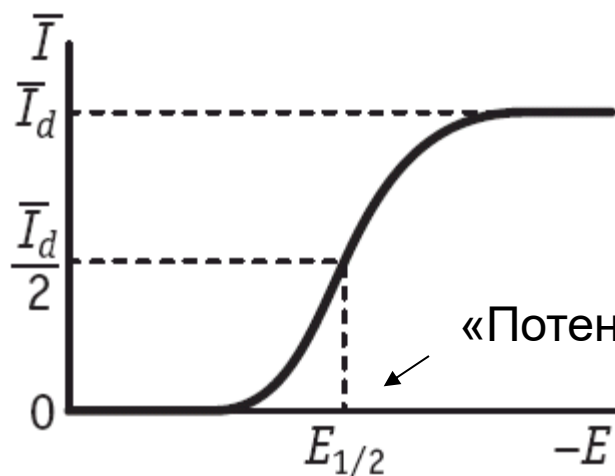
поляррография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина
диффузионного слоя

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$



Поляррографическая волна

«Потенциал полуволны» (half-wave potential)

Ртутный капающий электрод (dropping mercury electrode, DME)

Уравнение Ильковича (1934)

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

DME

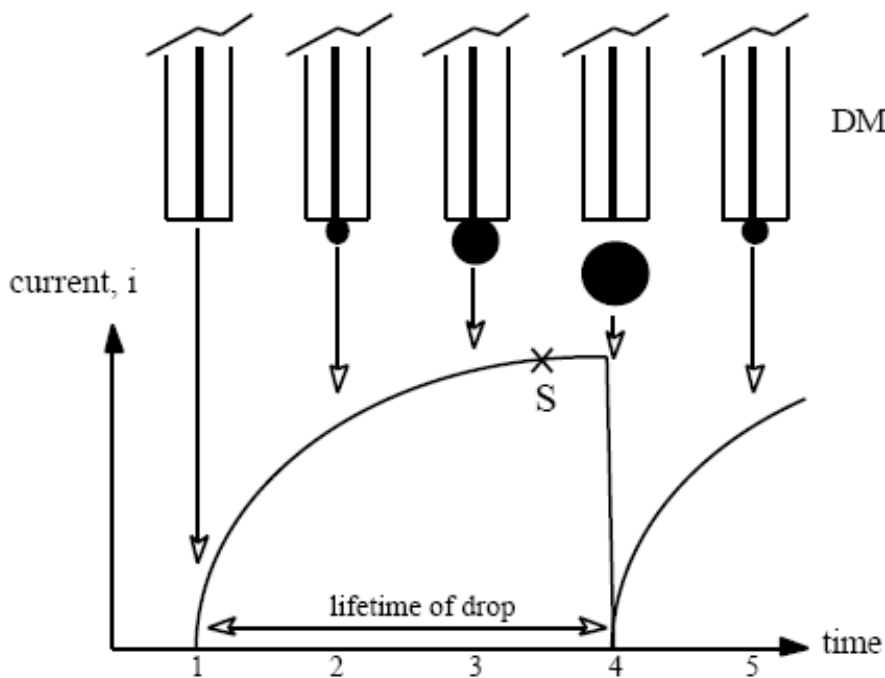
Скорость
вытекания

Период
капания

Средний ток
за время
жизни капли

параметры

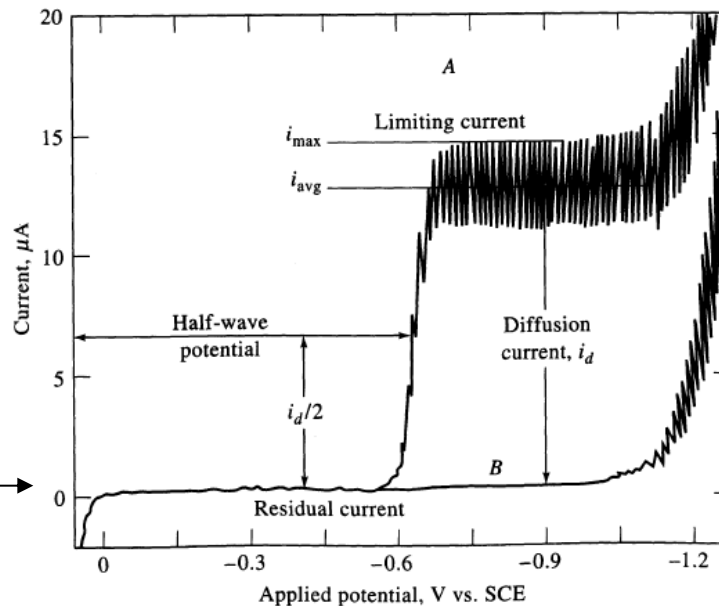
Восстановление
растворителя



$$s = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3}$$

Ток заряжения

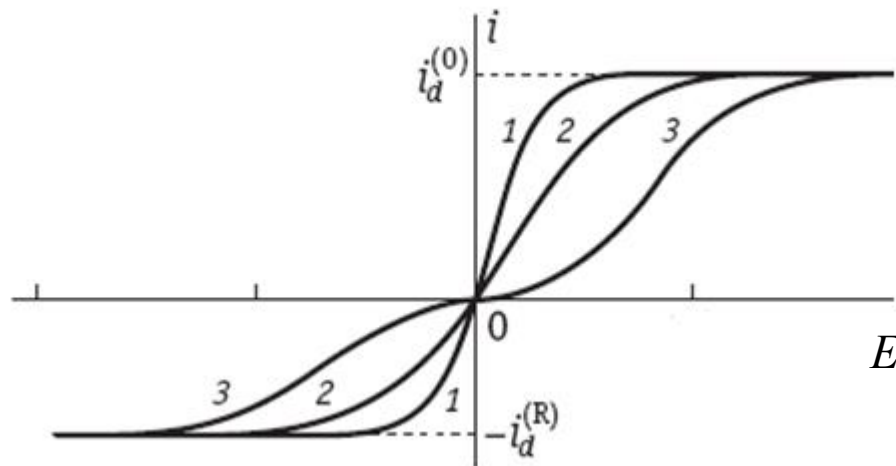
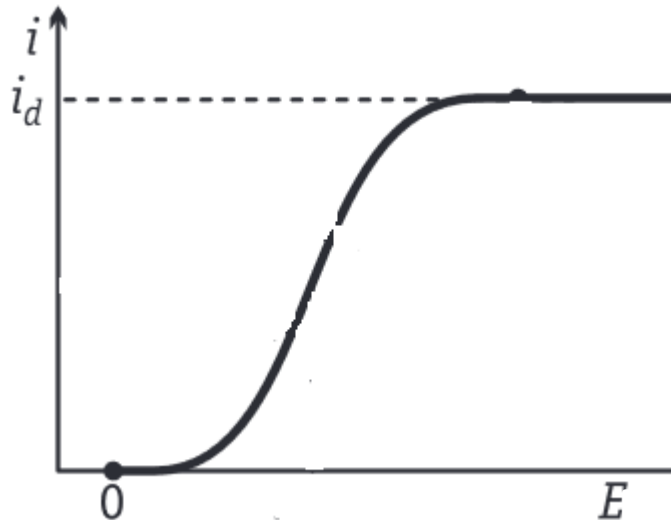
(в фоновом растворе)



При диффузии к плоскости:

Смешанная кинетика

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k} \quad \Rightarrow \quad \bar{i}_{\text{пэ}} = \frac{i i_d^{(0)}}{i^{(0)} - i}$$



При диффузии к сфере:

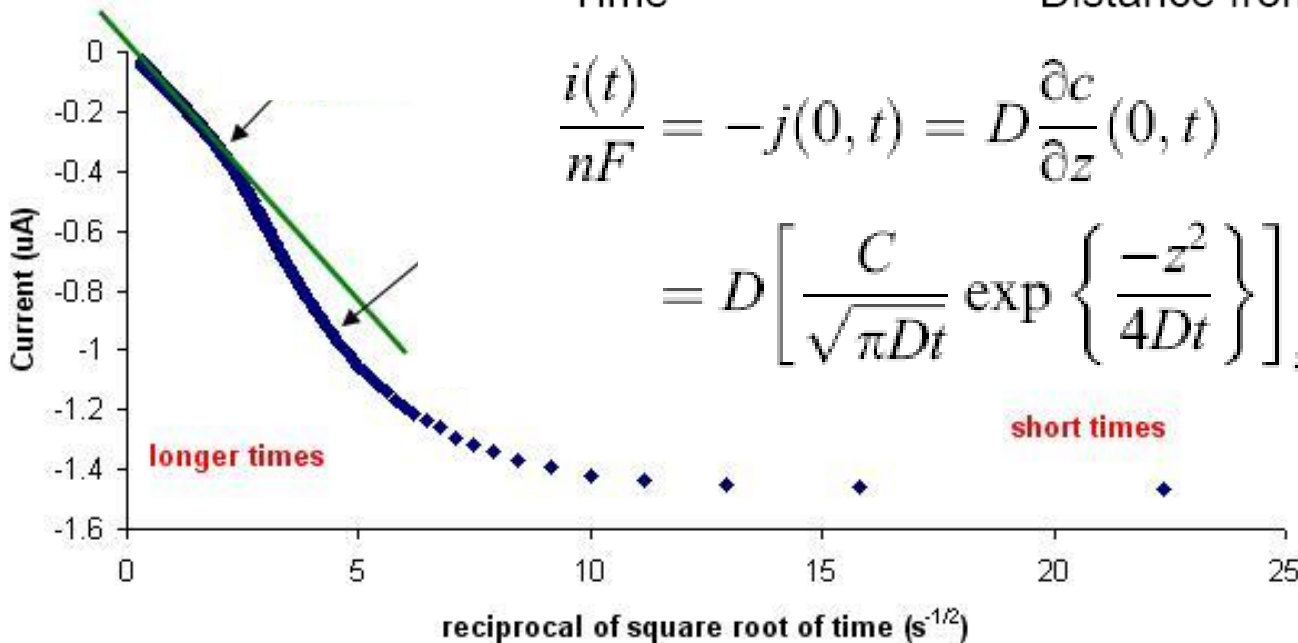
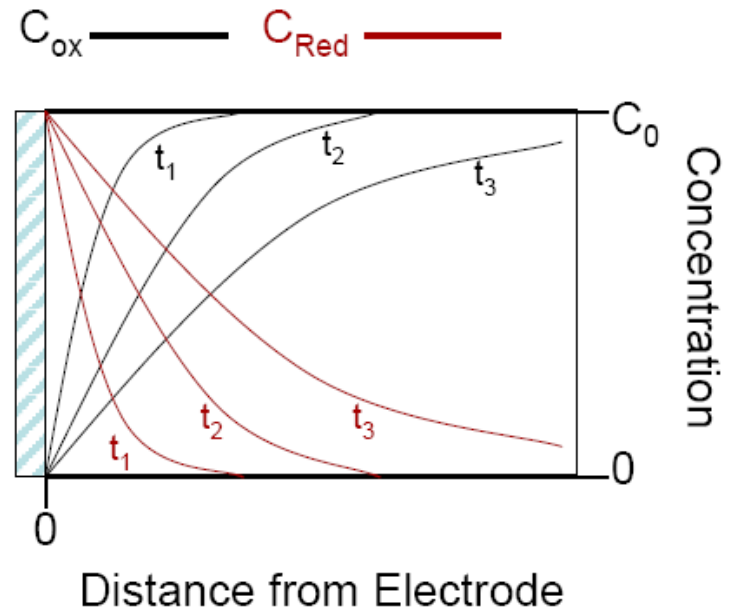
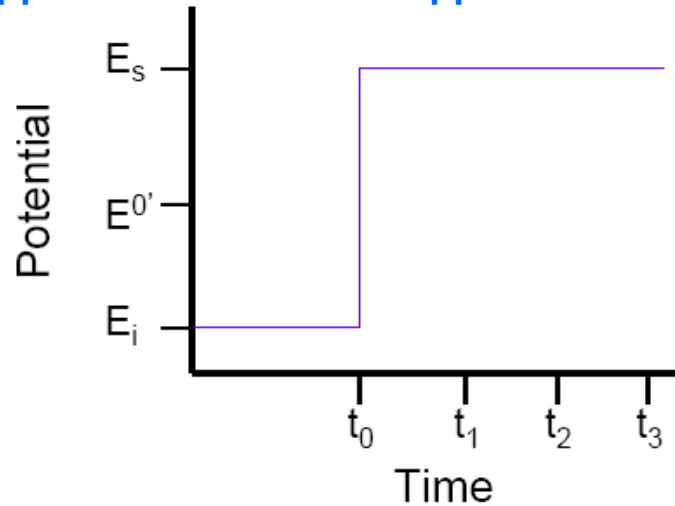
Н.Н.Мейман, В.С.Багоцкий, Журн.физич.химии, 1948, т.22, №12, с.1454-1465

В.С.Багоцкий, Журн.физич.химии, 1948, т.22, №12, с.1466-1477

Задача: оценить ошибку определения скорости переноса электрона при в зависимости от отношения измеряемого тока к предельному диффузионному с учетом погрешности типичного амперметра.

Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903): задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости

Диффузионный слой внутри неподвижного слоя жидкости



Вольтамперометрия

Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{\text{эфф}}(t)}$$

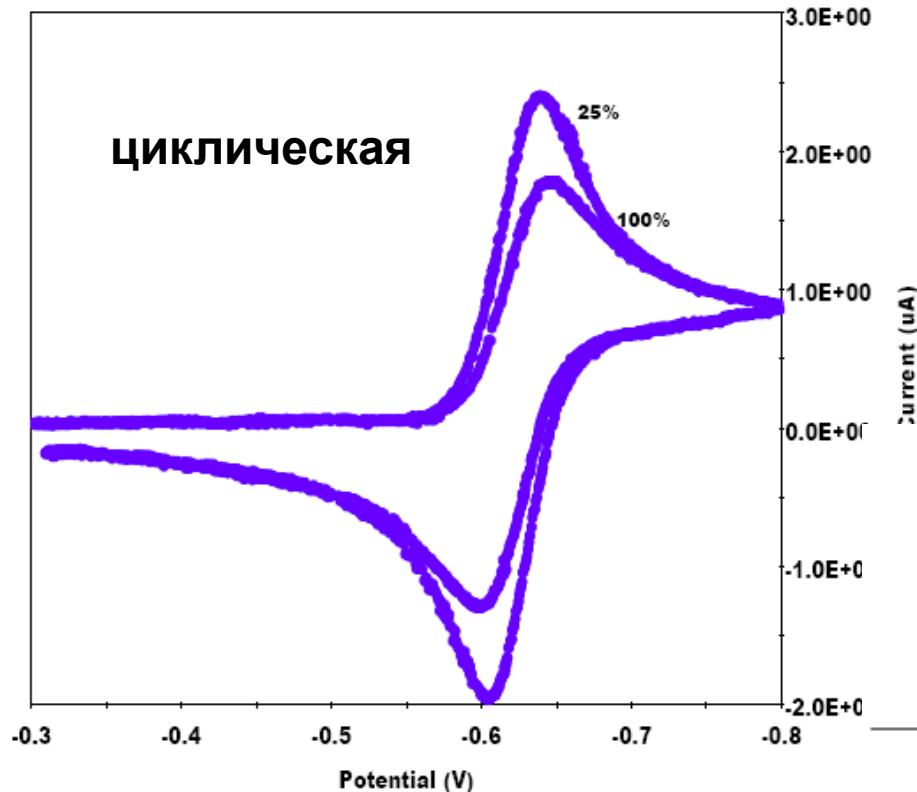
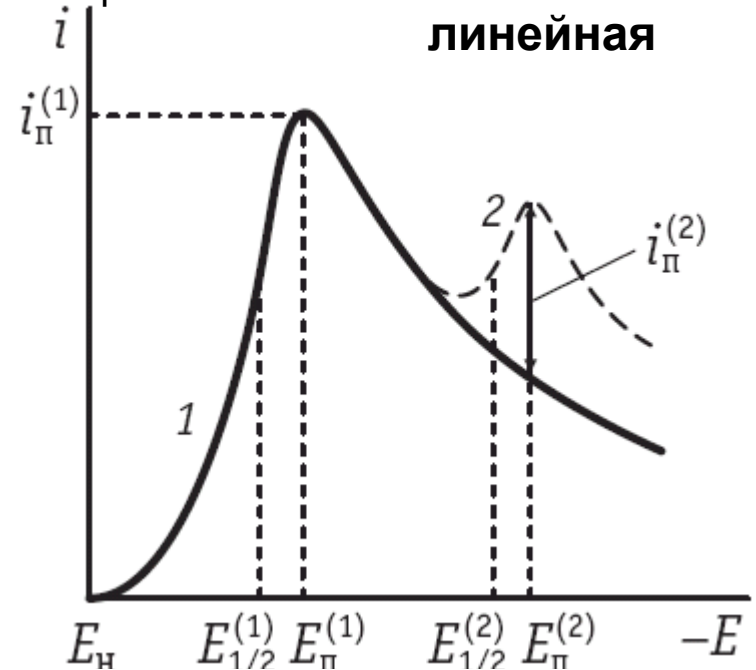
$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

↑
скорость развертки потенциала

$$I_{\Pi} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

I vs E

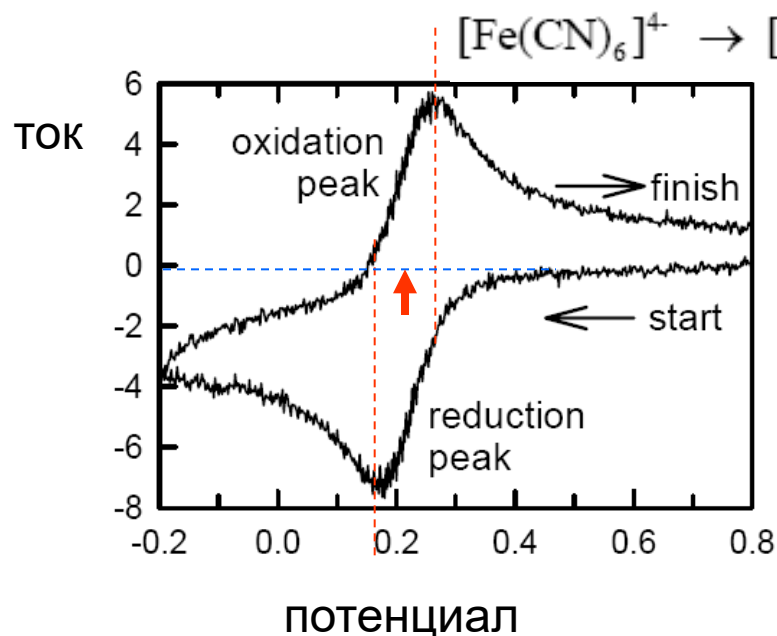
линейная



25% 50% 75% 100%

Sampling Points

Циклическая вольтамперометрия (cyclic voltammetry)



Randles-Sevcik

Уравнение Рэндлса-Шевчика для тока:

$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}$$

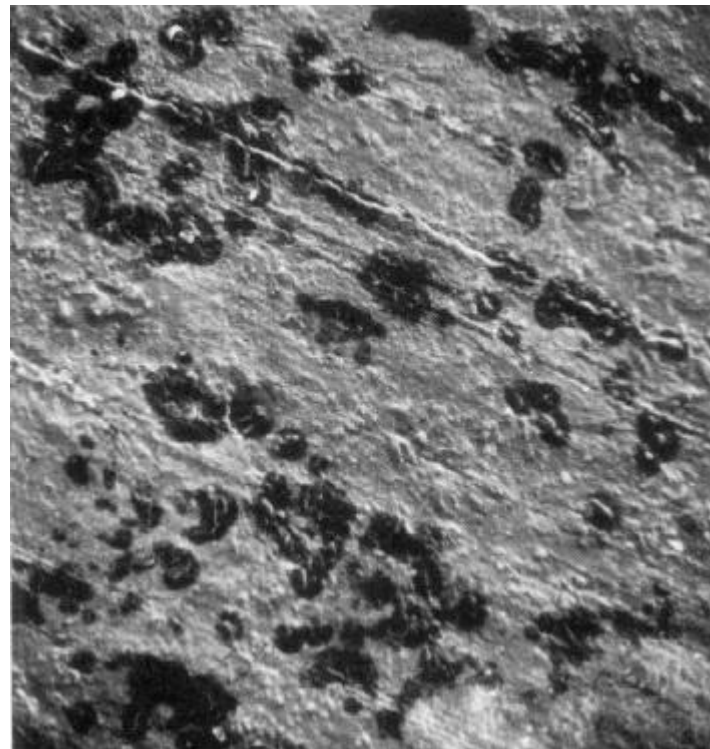
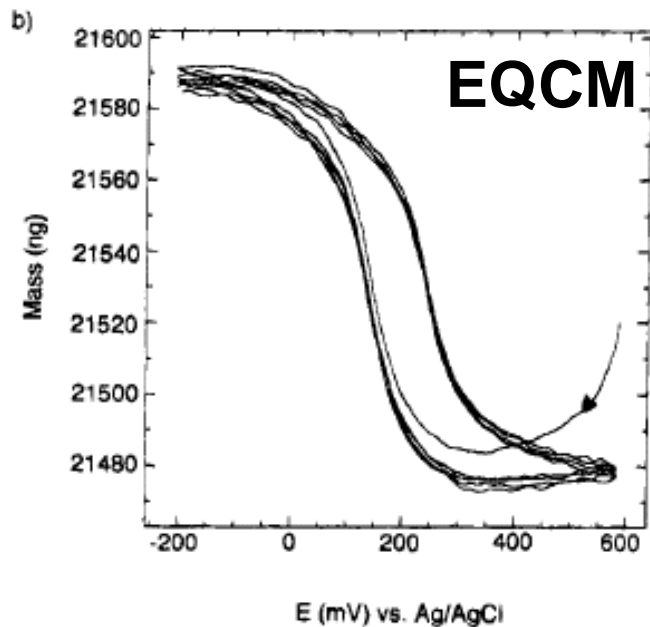
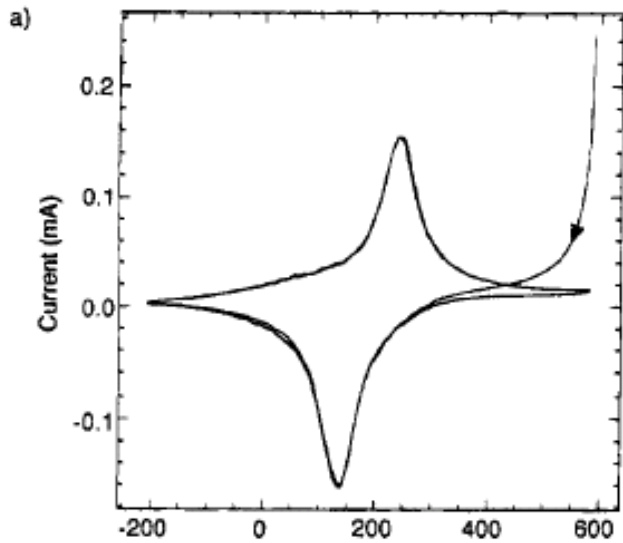
↑
Геометрическая поверхность!!!

↑ Формальный потенциал

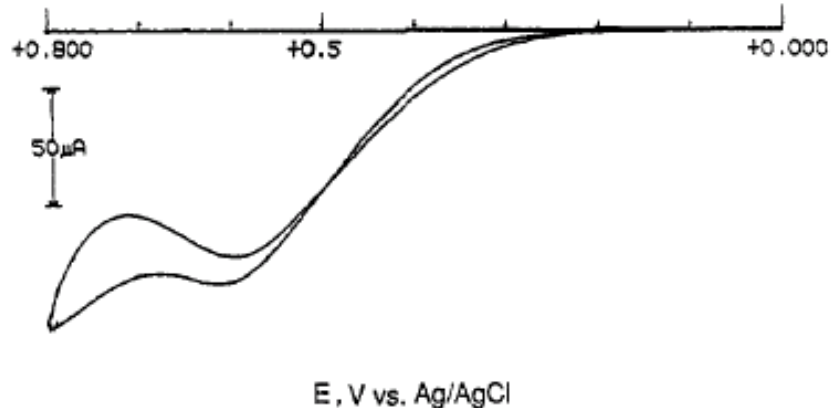
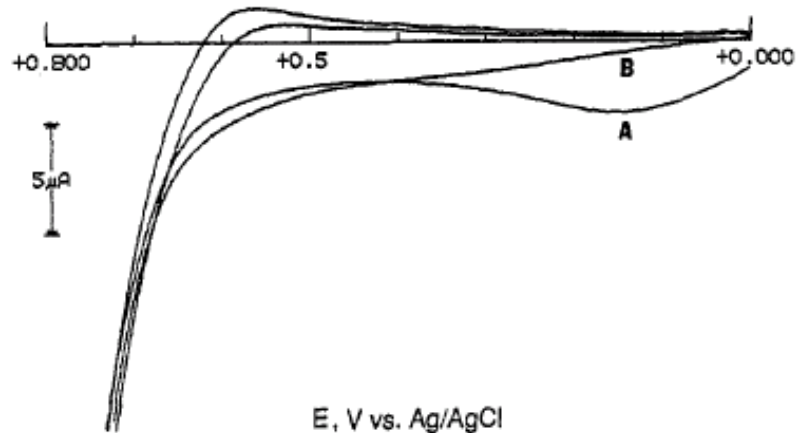
Внимание:

- проверять вклад токов заряжения
- исключить или учесть омический скачок
- пределы потенциала – не менее 200 мВ от пиков

Напрессованные (mechanically attached) и пастовые (paste) электроды



Определение глюкозы на пастовом электроде из CuO



Определение Fe(II) на пастовом электроде из алмаза (!)

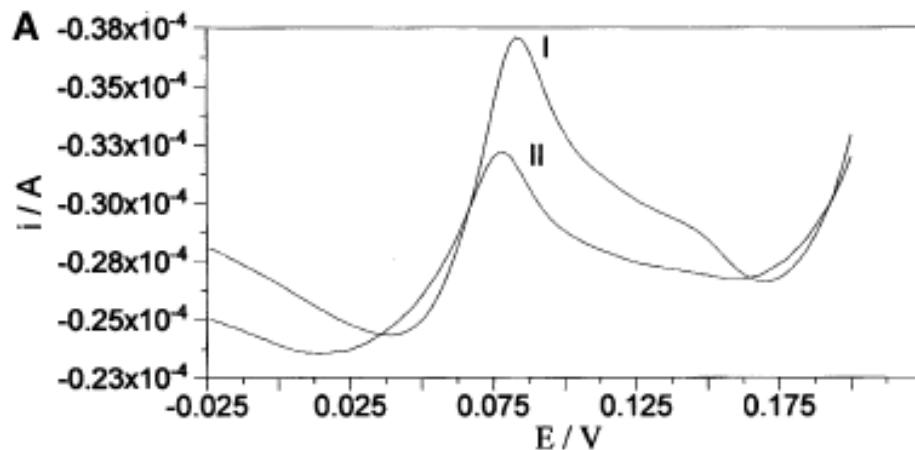


Table 1. Amperometric Selectivity Coefficients^a

interfering species (J)	electrode based on		
	natural diamond	synthetic-1	synthetic-2
	K^{amp}		
Mg ²⁺	1.20×10^{-3}	3.50×10^{-3}	1.10×10^{-3}
Cr ³⁺	2.10×10^{-3}	3.26×10^{-3}	1.25×10^{-3}
Mn ²⁺	2.30×10^{-3}	8.29×10^{-3}	1.18×10^{-3}
Cu ²⁺	6.67×10^{-4}	4.78×10^{-3}	8.14×10^{-4}
Zn ²⁺	1.91×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.36×10^{-3}

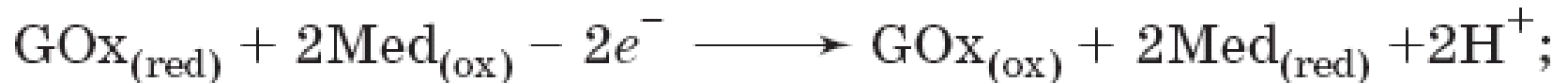
^a All measurements were made at 25 °C; all values are the average of ten determinations.

Биосенсоры

Первое поколение



Второе поколение

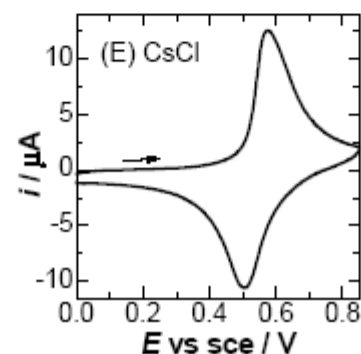
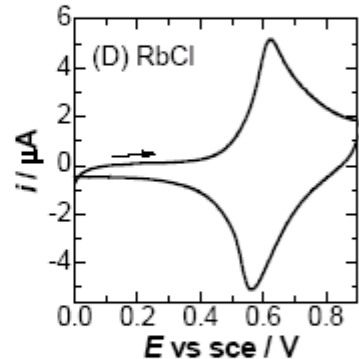
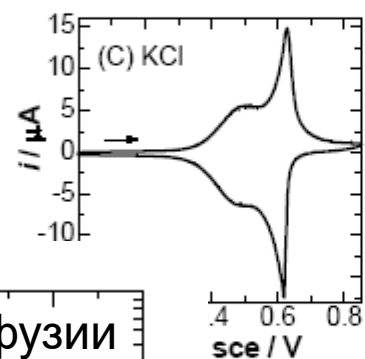
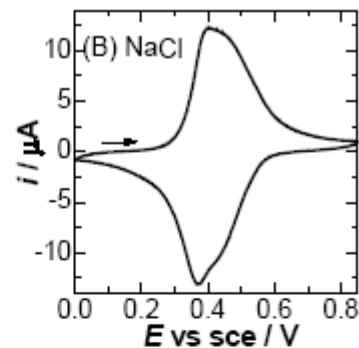
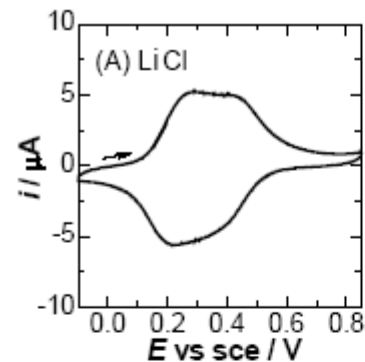
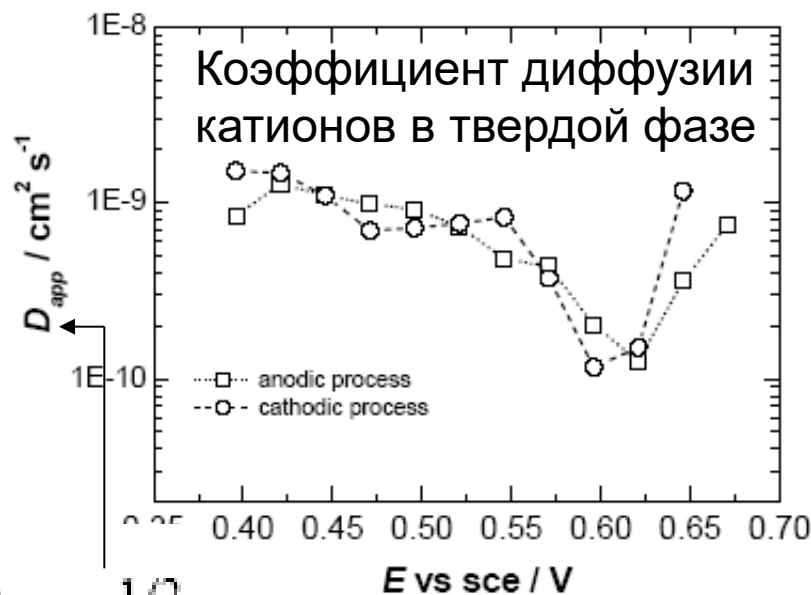
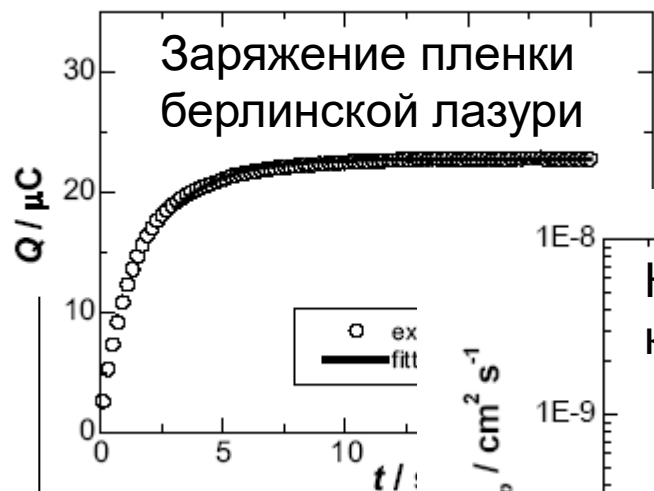
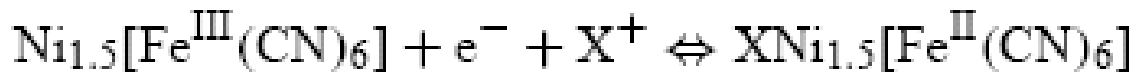


Третье поколение?

Прямой перенос электрона с фермента на электрод

Берлинская лазурь и ее аналоги

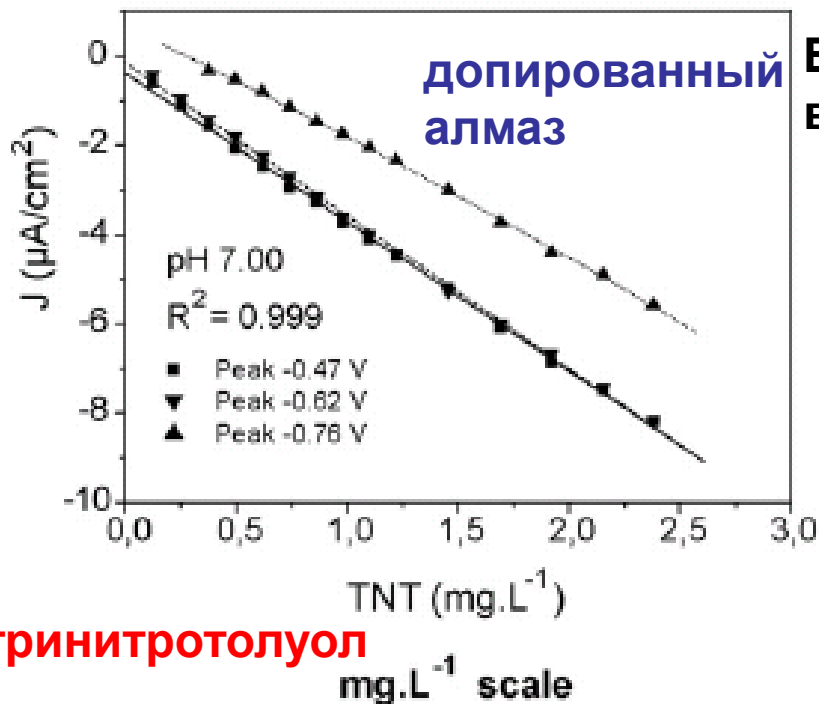
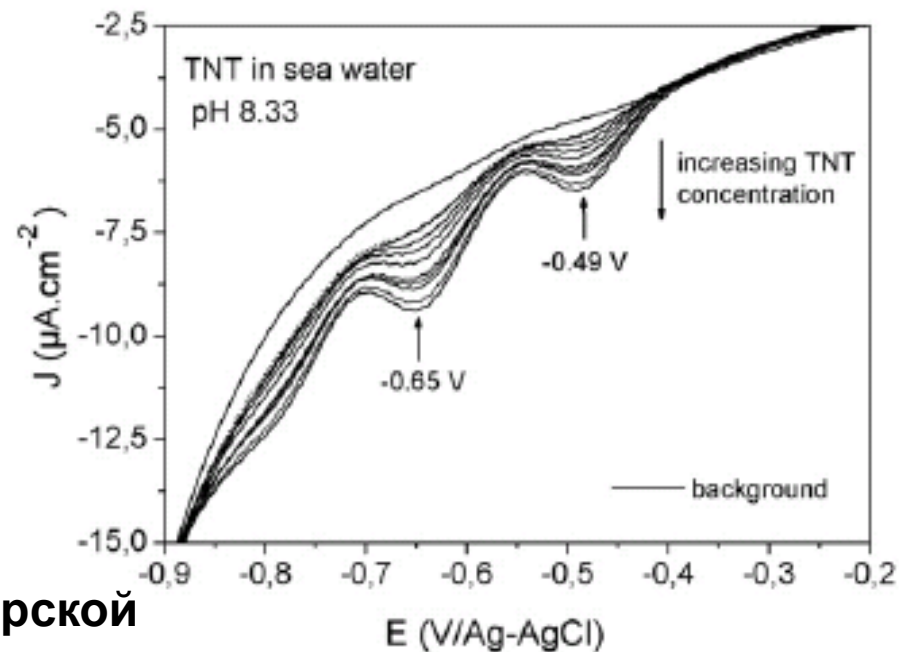
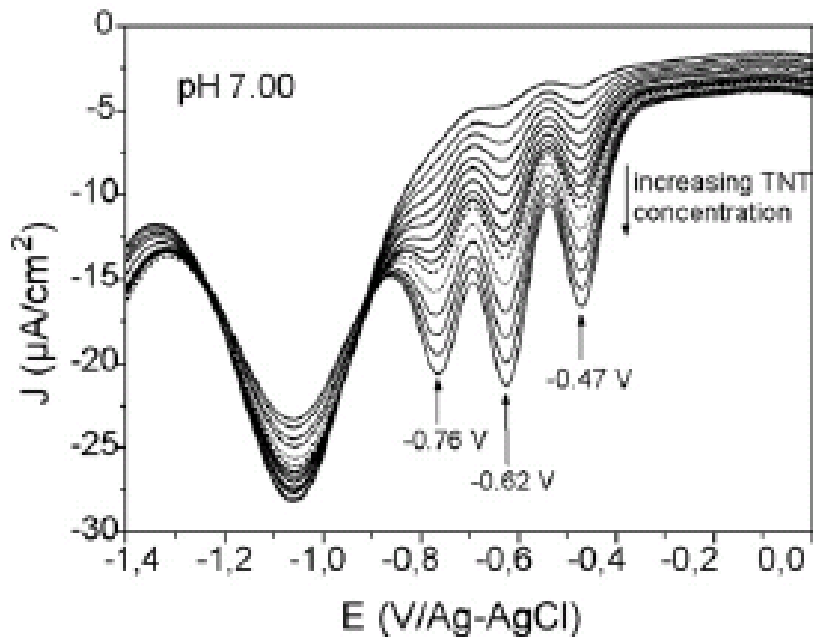
- твердые медиаторы переноса заряда



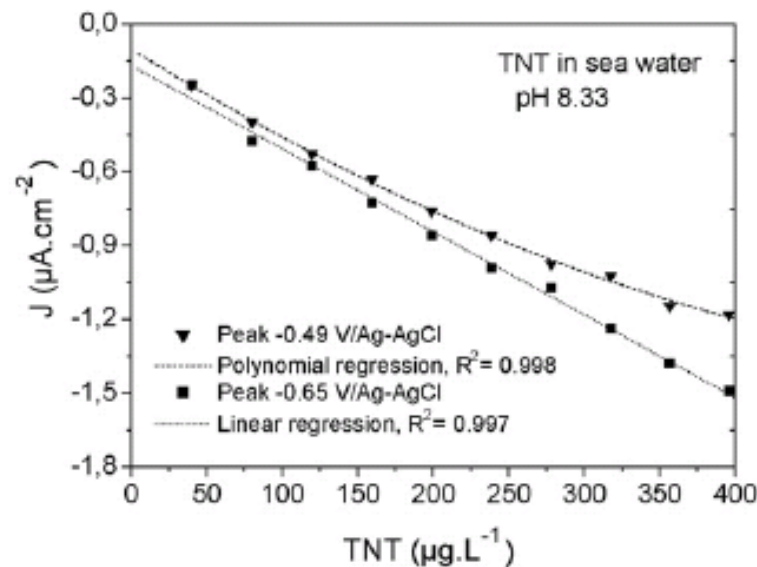
Редокс-переходы в берлинской лазури

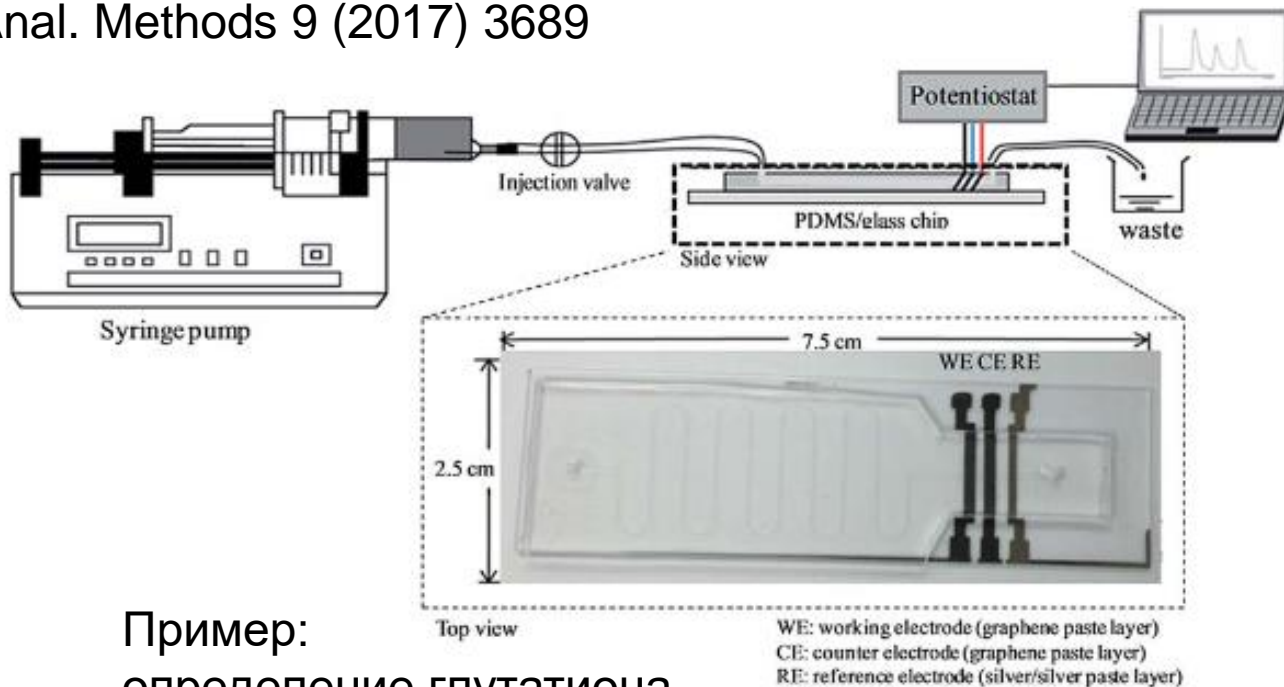
$$\left[\frac{Q}{t^{1/2}} \right] = 2nF\pi^{1/2}r^2C_0D_{\text{app}}^{1/2}$$

Электрохимические сенсоры – примеры



В морской воде





Проточные ячейки для современного электроанализа

Пример:
 определение глутатиона
 на углеродном электроде

