

УДК 543.253

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Г. К. Будников

Обзор посвящен основным достижениям осциллографической полярографии с заданной формой поляризующего напряжения. Обсуждены способы повышения чувствительности и разрешающей способности этого аналитического метода и использование его как метода исследования механизма электрохимических процессов. Рассмотрено влияние некоторых факторов, обусловленных составом раствора в ячейке и природой полярографируемых веществ, на форму осциллополярографических кривых, а также особенности применения метода в анализе неорганических и органических соединений.

Библиография — 238 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2047
II. Некоторые теоретические аспекты состояния осциллополярографического метода анализа	2049
III. Аналитическое применение осциллографической полярографии	2067

I. ВВЕДЕНИЕ

Последние годы характеризуются дальнейшим развитием осциллополярографического метода анализа. Появился ряд новых работ, в которых большое внимание уделяется теории метода, его различным практическим приложениям; имеются исследования, в которых показаны преимущества осциллополярографии как высокочувствительного метода анализа по сравнению с другими электрохимическими методами. Осциллографическую полярографию в настоящее время применяют в органической и биоорганической¹, аналитической и физической химии, в фармакологии и медицине, в клинических исследованиях и терапии, в геохимии, океанографии и ботанике. Таким образом, предметами исследования являются уже не только лабораторные искусственные смеси, но и такие природные объекты, как минералы, нефть, живые ткани, растения и т. д.

Однако за последнее время привычное название метода «осциллографическая полярография» в зарубежной литературе часто стало заменяться другими, что создает известные неудобства, а иногда и путаницу. Для унификации терминологии и облегчения классификации электрохимических (в частности, полярографических) методов, а также для обобщения результатов работ различных исследователей, применявших по существу один и тот же способ, но под различными названиями, термин «осциллографическая полярография», с нашей точки зрения, следует сохранить, хотя можно отметить, что это название не вполне отражает сущность метода. Кривые поляризации в этом методе, в котором быстрое изменение потенциала электрода вызывает быстрое изменение силы тока, регистрируют безынерционным прибором — катоднолучевым осцилло-

графом; отсюда и название метода. Известно, однако, что осциллограф используют также вместо струнного гальванометра для регистрации кривых ток — время при постоянном потенциале, а также для регистрации кривых в хронопотенциометрии² и других релаксационных электрохимических методах³, применяемых при исследовании кинетики и механизма электродных процессов. С другой стороны, в осциллографических полярографах скорость нарастания потенциала можно менять в определенных пределах и делать ее относительно небольшой, сравнимой со скоростью в классической полярографии. Таким образом, резкой грани между этими методами не существует^{1, 4}.

Современное состояние осциллографической полярографии характеризуется большим разнообразием вариантов метода и связанной с ними техники осциллополярграфических измерений⁵⁻⁹. Эти варианты классифицируются по известным четырем признакам⁶, из которых основным является форма поляризующего напряжения. Последняя в большой степени определяет электрическую схему и устройство осциллографического полярографа. В зависимости от формы поляризующего напряжения различают методы с линейным импульсом поляризации — пилообразным, симметричным треугольным и др. и с потенциалом, меняющимся нелинейно, например, по синусоидальному закону.

Метод регистрирующий зависимость $I=f(E)$ при линейно-изменяющемся напряжении, носит название осциллографической полярографии по Рендлсу — Шевчику; другие названия, встречающиеся в литературе: — вольтамперометрия с непрерывно изменяющимся потенциалом, вольтамперометрия с изменением потенциала или с разверткой его, хроноамперометрия с разверткой потенциала (особенно в американской⁹). Другой метод осциллографической полярографии — с заданным синусоидальным током⁷ — позволяет получать осциллополярграммы в координатах $\frac{dE}{dt} \div E$ (эти кривые выражают зависимость скорости изменения потенциала поляризуемого электрода от его потенциала).

Метод кривых $\frac{dE}{dt} = f(E)$ получил свое развитие, главным образом, в трудах пражской школы полярографистов. Периодически проводимые симпозиумы по осциллографической полярографии, а также специальные курсы по подготовке специалистов способствовали развитию и широкому распространению этого метода анализа на Европейском континенте¹⁰⁻¹², недавно появились также работы южноамериканских исследователей¹³. Что касается метода кривых $I=f(E)$, то и он в последнее время получил заметное развитие; значительно увеличился объем фактического материала, получаемого с его помощью.

В нашей стране этому способствует выпуск отечественных серийных осциллографических полярографов ОП-1-61 и, особенно, осциллографических полярографов модели О 1-0 2 и О2А типа ПО-5122.

Отсутствие обзора работ, опубликованных к настоящему времени, в известной мере затрудняет оценку основных достижений осциллографической полярографии. В предлагаемой статье делается попытка восполнить этот пробел и дать представление о современном состоянии этого физико-химического метода анализа.

Наибольшее внимание уделяется методу кривых $I=f(E)$, так как о другом упоминавшемся выше методе достаточно сказано в предыдущем обзоре¹. Однако там, где необходимо для сопоставления, привлекаются данные некоторых работ, где используется метод снятия кривых $\frac{dE}{dt} = f(E)$.

II. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОСТОЯНИЯ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

1. Чувствительность и разрешающая способность, пути их повышения

Аналитическую применимость классической и осциллографической полярграфии обычно оценивают, исходя из чувствительности метода и его разрешающей способности. Чувствительность характеризуется величиной минимальной концентрации, которая надежно может быть определена по осциллополярграмме, а разрешающая способность определяется возможностью одновременного полярграфирования двух веществ. При этом различают разрешающую способность по потенциалам и по концентрациям. Если при полярграфировании использовать одну полярграфическую ячейку, т. е. не применять разностный метод, о котором будет сказано ниже, и не применять метода накопления на электроде, то минимально определяемая концентрация обратимо восстанавливающегося вещества в растворе составит $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л⁴ при разрешающей способности метода и потенциалам ~ 40 мВ¹⁴ (при линейной форме поляризующего напряжения).

Основным фактором, ограничивающим чувствительность современных осциллографических полярграфов, является емкостный ток. Как известно, суммарный ток при электровосстановлении, регистрируемый осциллографом, состоит из фарадеевского тока I_e электрохимической реакции, связанного с переходом электронов, и емкостного тока I_c , который появляется из-за наличия двойного электрического слоя. Чувствительность осциллополярграфического метода определяется не величиной общего тока, а отношением «полезного» тока I_e к току I_c , который в аналитических определениях является помехой. Снижать скорость изменения потенциала поляризации V при малых концентрациях исследуемого вещества для увеличения отношения I_e/I_c можно лишь до определенного предела. При небольших V и без того малое значение I_e уменьшается настолько, что становится соизмеримым с аппаратными помехами, а при больших V величина I_c теряется на фоне во много раз большего I_e . Таким образом, уменьшение емкостного тока при неизменном I_e означало бы увеличение чувствительности метода. Поэтому создатели новой аппаратуры пошли по пути поиска новых способов устранения или уменьшения помехи I_c . Однако эта задача в осциллополярграфии долгое время решалась неудовлетворительно. Если, например, в несколько более чувствительном электрохимическом методе — переменноточковой полярграфии для устранения емкостного тока применяют разнообразные способы, использующие специальной формы поляризующее напряжение и специальные устройства³, то в осциллографической полярграфии до последнего времени устраняли емкостный ток только линейной компенсацией, которая, однако, недостаточно эффективна вследствие нелинейности зависимости емкости двойного слоя от потенциала.

Первые осциллографические полярграфы имели сравнительно невысокую чувствительность, и те показатели, о которых упоминалось выше, не сразу были достигнуты. Сравнительно недавно¹⁵ разностный метод осциллографической полярграфии позволял надежно определять ионы кадмия, свинца и цинка до концентрации 10^{-6} моль/л, и, следовательно, обычная, не разностная, осциллополярграфия имела еще меньшую чувствительность.

Поэтому в ряде последующих работ была усовершенствована электронная схема и конструкция отдельных блоков осциллографических по-

лярографов¹⁶⁻¹⁸, устранен дрейф нуля¹⁴, предложена схема для частичной компенсации емкостного тока¹⁷. Одним из способов устранения емкостного и других мешающих компонентов тока, протекающего через ячейку, явился метод разностной осциллографической полярографии, разработанный Поздеевым¹⁹. Он позволяет повышать и чувствительность и разрешающую способность анализа^{5, 15}, так как дает существенное увеличение отношения I_e/I_c за счет получения осциллографической кривой при одновременном электролизе растворов в двух идентичных ячейках, например, с помощью этого метода можно устранить нежелательные компоненты тока, связанные с загрязнением электролита, с присутствием больших концентраций других веществ, а также с зарядением емкости двойного слоя.

Этим методом решаются и другие задачи⁴, однако он имеет некоторые недостатки. Помимо того, что для работы требуются две ячейки и соответствующее усложнение аппаратуры, эффективность такого способа полярографирования ограничивается погрешностью вычитающих устройств, а также трудностью в подборе двух одинаковых ртутных капельных электродов⁹. Поэтому чувствительность разностного метода¹⁴, достигнутая к настоящему времени, равная $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, ненамного превосходит чувствительность современных осциллографических полярографов $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, работающих с одной ячейкой^{20, 21}.

Теоретическая и практическая разработка осциллополярографического метода, который имел бы, по сравнению с ранее существовавшим, значительно меньший уровень емкостного тока, была проведена Вяселевым²². В основу метода был положен принцип временной селекции, позволяющей разделить емкостный и фарадеевский токи и заключающийся в том, что при подаче скачка напряжения на полярографическую ячейку емкостный ток затухает быстрее фарадеевского. Если ток электрохимической реакции пропорционален $t^{-1/2}$, то емкостный ток — $e^{-t/RC}$, где R — омическое сопротивление ячейки, C — емкость двойного слоя. Поэтому спустя некоторое время от момента подачи скачка напряжения ток, проходящий через ячейку, в основном будет определяться фарадеевской составляющей. Мысль о возможности применения в осциллографической полярографии ступенчатого по форме поляризующего напряжения была высказана впервые Баркером^{23, 24}. Однако до работы Вяселева²² эта идея оставалась длительное время не осуществленной ни в теоретическом, ни в практическом отношении. Теоретическое исследование зависимости диффузионного тока от ступенчатого поляризующего напряжения показало, что при ступенчатом напряжении измеряемые значения емкостного тока оказываются в действительности значительно меньше, чем при линейном напряжении^{25, 26}. В результате был предложен осциллополярографический метод, в котором использовалось поляризующее напряжение в виде скачков экспоненциальной формы²⁷. Кроме Вяселева и Нигматуллина^{25, 26}, теоретические вопросы осциллографической полярографии со ступенчатым изменением поляризующего напряжения решали Лингейн и Кристи^{28, 29}. Чувствительность метода со ступенчатым напряжением (по раствору хлористого кадмия) определяется величиной $5 \cdot 10^{-8}$ г-моль/л, т. е. на порядок выше чувствительности метода, использующего линейно-изменяющееся напряжение²⁶.

Для увеличения разрешающей способности, наряду с разностным методом¹⁹, применяют дифференцирование осциллополярографической кривой^{6, 14, 16, 17}. Аналитическое выражение первой производной кривой $I=f(E)$ определил Шекун³⁰, который расчетным путем показал, что

высота пика на дифференциальной осциллополярограмме первого порядка $\frac{dI}{dE} = f(E)$ является линейной функцией концентрации деполяризатора, что позволяет использовать эту зависимость для количественного анализа подобно тому, как это делается в классической полярографии.

В отличие от первой производной интегральной классической полярограммы, осциллографическая дифференциальная полярограмма имеет отрицательный выброс за счет спада тока на исходной кривой, а потенциал ее максимума не совпадает с $E_{1/2}$. Такая форма осциллополярограммы с отрицательным выбросом затрудняет ее расшифровку, особенно при изучении многокомпонентных систем, и не удобна для аналитических целей.

Нигматуллин³¹ впервые показал, что для обратимой электродной реакции осциллополярографическая зависимость $I = f(E)$ представляет собой дробную производную половинного порядка от интегральной классической кривой поляризации. На основании этого для улучшения разрешающей способности метода было предложено проводить не обычное дифференцирование, а дифференцирование половинного порядка, т. е. так называемое дробное дифференцирование осциллографической кривой. Получаемая при этом дробнодифференцированная осциллополярограмма по виду соответствует первой производной интегральной классической полярограммы, т. е. не имеет отрицательного выброса и может быть использована для аналитических целей.

Сочетая метод разностной осциллополярографии¹⁹ и метод дифференцирования осциллополярограмм⁶, Девис и Руни¹⁴ смогли получить вторую производную осциллополярограммы, дающую хорошее качественное разрешение по потенциалам, но неудобную для количественной обработки.

Известно, что вследствие взаимного влияния различных деполяризаторов, присутствующих одновременно в растворе, на форму пиков осциллополярограммы количественные расчеты не всегда имеют достаточную точность и воспроизводимость. Для увеличения точности измерения А. Я. Гохштейн и Я. П. Гохштейн³² предложили способ продления нисходящей ветви осциллополярограммы в том случае, если на нее накладывается волна другого компонента. Метод дает положительные результаты, если отсутствует заметный емкостный ток; поэтому его с успехом можно применить лишь при сравнительно больших концентрациях исследуемых веществ, когда емкостный ток удовлетворительно компенсируется линейным способом.

Как известно, в осциллографической полярографии с линейной формой поляризующего напряжения соотношения для высоты и положения пика осциллополярограммы выведены при условии, что потенциал микроэлектрода является линейной функцией времени^{33, 34}. Однако вследствие падения напряжения на омических сопротивлениях электролитической ячейки и элементов ее цепи, этот закон изменения потенциала в условиях опыта не соблюдается. В результате осциллографическая волна растягивается, ее высота уменьшается, а пик смещается к отрицательным потенциалам и становится менее острым, и, следовательно, чувствительность измерений падает. При очень больших омических сопротивлениях волна совершенно «размазывается» и исследование становится невозможным. Эти явления экспериментально наблюдались и в частности воспроизведены на электрической модели в работах³⁵⁻³⁸, а также обсуждены в работе³⁹. Для компенсации объемного сопротивления, чтобы получить осциллографическую кривую, пригод-

ную для обработки, а также повысить точность измерений, было сконструировано специальное устройство⁴⁰. В нем удачно совмещена автоматическая компенсация объемного сопротивления с ручной регулировкой, которую предложили ранее Валента и Фогель⁴¹. Автоматическая компенсация объемного сопротивления осуществляется осциллографическим полярографом совместно с трехэлектродной ячейкой специальной конструкции. Методика регулируемой компенсации объемного сопротивления заключается практически в последовательном увеличении сигнала обратной связи до тех пор, пока полярограмма на экране осциллографа не будет соответствовать теоретической. Этот вид компенсации менее удобен, так как в каждом конкретном случае требуется подбор сигнала обратной связи в зависимости от величины объемного сопротивления. Но с помощью этого метода можно оценить величину скомпенсированного сопротивления.

В последнее время осциллографическую полярографию включили в число высокочувствительных методов, при помощи которых можно проводить анализ следовых количеств элементов⁴². Несмотря на то, что в литературе имеются данные о точности, чувствительности, разрешающей способности этого метода, нельзя считать, что эти вопросы с метрологической точки зрения изучены достаточно полно.

Можно предполагать, что зависимость погрешности измерения от концентрации определяемого вещества имеет вид, типичный для микроопределений⁴³, когда ошибка возрастает вблизи предела обнаружения, так как на этом уровне концентраций полезный сигнал и сигнал фона (или холостого опыта) сравнимы по величине. Достоверные измерения сигналов на уровне предела обнаружения веществ и «шумов» осциллографической аппаратуры имеют отношение к метрологии и являются одной из актуальных задач измерительной техники⁴⁴. Если применить методы, известные под названием амальгамной полярографии с накоплением (АПН)⁴⁵ и пленочной полярографии, то чувствительность можно повысить; эти способы достаточно подробно рассмотрены в литературе.

Другой принцип повышения чувствительности полярографических определений основан на адсорбции молекул деполаризатора на поверхности электрода. Известно, что многие реакции на электроде протекают с участием адсорбированных частиц⁴⁶. При этом концентрация таких частиц на поверхности электрода может во много раз превышать их концентрацию в объеме раствора. Поэтому при подаче на ячейку поляризующего напряжения ток восстановления в первые моменты времени должен значительно превышать величину, которая могла бы получиться в отсутствие адсорбции, что дает в принципе возможность существенно изменить величину определяемого минимума концентрации.

Впервые возможность практического осуществления подобного эксперимента была показана в работах Кальвода и автора обзора^{47, 48} на примере некоторых трудно растворимых в водно-спиртовых средах органических веществ (бензофенон, дибензилртуть и др.) и тиосемикарбазонов⁴⁹.

Для эффективного использования явления адсорбции с целью повышения чувствительности очевидны следующие условия⁵⁰: 1) для существенного «обогащения» поверхности электрода адсорбированными молекулами необходимо достаточное время, например, для установления адсорбционного равновесия на микроэлектроде в разбавленном растворе в некоторых случаях⁴⁶ требовалось около одного часа; 2) поскольку количество адсорбированных молекул на поверхности микроэлектрода сравнительно невелико, то осциллополярограмму необходимо снимать в

течение короткого времени, т. е. следует подбирать соответствующую скорость поляризации; 3) для съемки осциллополярграммы нужно применять совершенную аппаратуру, позволяющую устранять зарядный ток емкости двойного слоя, например осциллографический полярограф со ступенчатым напряжением^{26, 27, 50}.

Использование явления адсорбции для повышения чувствительности открывает большие возможности в анализе органических веществ методом осциллографической полярграфии. Если для определения следовых количеств ионов в растворах с успехом применяют метод АПН, то для органических соединений это исключено по вполне понятным причинам. Однако для некоторых классов органических веществ, содержащих активные по отношению к материалу электрода группировки, таких, как альдегиды, кетоны, производные мочевины и тиомочевины, тиосемикарбазоны, сераорганические соединения и других, реагирующих при положительных потенциалах со ртутью¹ с образованием соответствующих ртутьорганических соединений или сульфида ртути^{51, 52}, возможно применение принципов пленочной полярграфии. В этом случае, по существу, происходит предварительный электролиз исследуемого раствора при потенциале начального уровня съемки кривой $I = f(E)$, в результате которого на поверхности электрода образуются упомянутые соединения в виде пленки, при катодной поляризации электрода они проявляются в виде острых пиков восстановления соответствующих веществ, что и используется в аналитических целях. Для тиомочевины по этому методу определяемый минимум составляет 10^{-7} моль/л⁵².

Чувствительность осциллополярграфического метода можно также повысить, если использовать явление образования трудно растворимых и мало диссоциирующих веществ в растворе⁵³⁻⁵⁶. Как известно, уменьшение активности вещества приводит к снижению его адсорбируемости на поверхности электрода⁵³. Поскольку при малой растворимости веществ их активность изменяется обратно пропорционально изменению их растворимости, то уменьшение растворимости будет способствовать увеличению степени заполнения поверхности электрода, т. е. адсорбции.

Механизм, приводящий к увеличению глубины пиков под влиянием анионов, еще не достаточно ясен. Вероятно, кроме изменения ψ' -потенциала в растворах с легко адсорбирующимися на электроде анионами, некоторый вклад дает адсорбционно-химическое взаимодействие анионов с атомами восстановленного металла. Отсюда следует, что при установлении чувствительности осциллографического полярографа по какому-либо веществу (а обычно для этих целей используют соли кадмия) необходимо указывать состав фона. Увеличению чувствительности способствует не только образование труднорастворимых веществ, но и мало диссоциированных комплексов определяемых ионов с органическими лигандами^{13, 57, 58}. Так, кобальт хорошо определяется в растительных экстрактах, если снимать осциллополярграммы его внутрикомплексных соединений с диметилглиоксимом⁵⁸.

По-видимому, близкой к рассматриваемому механизму концентрирования является экстракция из водных растворов некоторых ионов урана, циркония, ртути и редкоземельных элементов фосфорорганическими соединениями, находящимися в адсорбированном состоянии на поверхности стационарного электрода⁵⁹. В этом случае предполагается, что между металлом и фосфорорганическим соединением образуются координационные связи в поверхностном слое⁶⁰, что приводит к накоплению вещества и, следовательно, к увеличению чувствительности. В методе осциллографической полярграфии такой способ увеличения чувствительности, однако, по существу еще не применялся.

Наконец, следует отметить еще один путь повышения чувствительности осциллополярографического анализа органических веществ — использование эффекта высаливания. В первых работах по осциллографической полярографии исследователи, как правило, применяли сильно концентрированные основные электролиты (1 М и более) для уменьшения сопротивления в полярографической ячейке. Для ряда органических соединений увеличение концентрации фона не безразлично, так как при этом обычно происходит высаливание органического вещества из раствора. Известно, что высаливание органических веществ из концентрированных растворов электролитов приводит к повышению их поверхностной концентрации⁶¹. Таким образом, если последний эффект будет наблюдаться, то высоты пиков или зубцов на осциллополярограммах будут возрастать при увеличении концентрации фоновых электролитов, что и приведет к повышению чувствительности. Так, Кальвода⁶² на примере производных бензойной кислоты показал, что при увеличении концентрации КФ до 10 моль/л становится возможным их определение, в то время как на фоне обыкновенного нейтрального буфера емкостные эффекты на осциллополярограммах растворов этих производных почти незаметны.

2. Форма осциллополярографических кривых и механизм электродных реакций

Источником информации о характере электродного процесса и составе анализируемого раствора является осциллографическая кривая, форма которой зависит от ряда факторов.

Прежде всего, вид кривой и, в частности, положение пика от V зависит от типа электродного процесса и его особенностей¹. В прежних работах^{51, 52, 63, 64} выводы о характере электродной реакции, как правило, делали по коэффициенту скорости, или так называемому «критерию Семерано»^{1, 65}. В последнее время для выяснения природы некоторых стадий электрохимического процесса, связанных с переходом электронов и включающих сопряженные химические реакции, были выведены различные диагностические критерии. Для этих целей Николсон и Шайн⁶⁶ предложили использовать не только характер изменения тока в пике I_p от V , но и зависимости таких параметров, как потенциал E_p , потенциал полупика $E_{p/2}$ (когда пик «размыт» по оси потенциалов на несколько милливольт), ширина осциллополярограммы (протяженность кривой по оси потенциалов между абсциссами E_p и $E_{p/2}$), отношение высот пиков анодного и катодного I_{pa}/I_{pk} от V , а также зависимость токовой функции ψ (функция тока ψ определяется выражением $I_p/nFAc_0\sqrt{D}\psi$, где I_p — ток в пике, A — площадь электрода, C_0 — объемная концентрация деполаризатора, a — кинетический параметр, $a = \frac{nFV}{RT}$, остальные величины общеизвестны) от V . Эти критерии выведены для обычных условий осциллографического полярографирования с электродом, поверхность которого не меняется в течение съемки кривой. Следует, однако, отметить, что вид осциллополярограммы при определенной форме поляризующего напряжения зависит от типа применяемого электрода^{4, 67, 68}, т. е. от того, является ли электрод жидким или твердым, сферическим, плоским или пленочным и т. д., от размеров околоэлектродного пространства⁶⁹, от омических факторов ячейки^{39, 70}, которые зависят от концентрации фоновых электролитов и, по-видимому, от природы растворителя⁴. Если получать осциллополярограммы в координатах $I—E$ на ртутном электроде с очень малым периодом капания, $\sim 0,008$ сек, то вид кривых иден-

тичен обычным классическим кривым⁶⁷. Если поверхность ртутного электрода меняется в течение съемки осциллополярграммы, то для расчета I_p при разных V и задержках импульса поляризации наиболее подходящим критерием является момент, когда кривая достигает E_p ⁷¹. В принципе метод осциллографической полярграфии позволяет определить ряд параметров, характеризующих электродный процесс, таких как α — коэффициент переноса, D — коэффициент диффузии вещества к электроду, n — число электронов, участвующих в электродной реакции, k_s — константа скорости ее, ΔG — стандартная свободная энергия активации процесса разряда. Кроме того, можно установить характер отдельных электрохимических стадий, осложненных химическими реакциями, их константы скорости, порядок этих реакций, а также обнаружить образование промежуточных частиц в ходе электровосстановления или окисления. Однако соотношения для расчета параметров выведены без учета адсорбции частиц деполаризатора на поверхности электрода, например,⁶⁶ или в предположении, что вклад адсорбции незначителен. Для органических соединений это лишь частный случай. Ниже будет рассмотрено применение осциллографической полярграфии для изучения адсорбционных явлений.

Если электродный процесс контролируется скоростью диффузии и стадия перехода электронов является обратимой или близка к ней и не осложнена химическими реакциями, то соответствующие осциллополярграммы имеют острый максимум. E_p в этом случае не зависит от концентрации деполаризатора. Величина I_p определяется известными уравнениями Шевчика или Рендлса^{33, 34, 72, 73}, не зависит от давления на каплюющую ртуть⁷⁴ и прямо пропорциональна $V^{1/2}$. Для обратимых процессов справедливыми являются следующие соотношения^{66, 75}:

$$E_{p/2} - E_p = \frac{0,057}{n} (1) \text{ и } E_p = E_{1/2} - (1,109 \pm 0,002) \frac{RT}{nF} \quad (2)$$

или для размытого пика $E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF}$, где $E_{1/2}$ — полярграфический потенциал полуволны, R , T и F — общеизвестные константы. По ниспадающему участку осциллополярграммы при потенциалах, на 0,2 в более отрицательных, чем E_p , можно определить n по уравнению

$$I_p/I = n^{1/2} \cdot \text{const} \quad (3)$$

выведенному теоретически⁷⁶ и найденному затем эмпирически⁷⁷, а также коэффициент диффузии деполаризатора \bar{D} ⁷⁶:

$$I_{0,2} = 1,43 \cdot 10^5 \cdot n \cdot A \cdot C_0 \cdot V^{1/2} \cdot \bar{D}^{1/2} \quad (4)$$

где $I_{0,2}$ — ток при потенциале $(E_p + 0,2)$ вольта. Для обратимых процессов с диффузионным контролем, кроме того, величина $\Delta E_{p/2}/\Delta \lg V$ не зависит от V ⁶⁶. Если электрод поляризуется треугольным импульсом напряжения, то в случае обратимого процесса кроме катодного, наблюдается и анодный пик, причем отношение I_{pa}/I_{pk} равно единице⁶⁶, а ΔE_{pak} составляет $0,057/n$ в⁷⁵. Если изучать зависимость ΔE_{pak} от V , то по ней сравнительно просто можно найти значение k_s — гетерогенной константы скорости электродной реакции⁷⁸. Основным источником погрешностей при этом определении является некомпенсированная величина IR , которая зависит от C_0 , V и концентрации фона в ячейке. С увеличением I омическое падение потенциала может быть соизмеримо с ΔE_{pak} , поэтому необходимо принимать меры для его устранения или учитывать этот эффект в расчетах.

Для случая необратимой электродной реакции с диффузионным контролем, I_p определяется уравнением Делакэ⁷⁹:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^{-5} \cdot n \cdot A(\alpha n_a)^{1/2} \cdot C_0 \cdot D^{1/2} V^{1/2} \quad (5)$$

где n_a — число электронов, участвующих в потенциалопределяющей стадии ($0 < n_a < 1$). Форма кривой необратимого процесса зависит от αn_a , тогда как гетерогенная константа скорости k_s определяет лишь положение этой кривой на оси потенциалов, т. е. зависит от E_p . Поскольку $\alpha < 1$, а $n_a < n$, то I_p необратимого процесса меньше I_p для обратимого. Для определения n можно воспользоваться уравнениями (3) и (4), которые справедливы и для случая необратимой реакции с учетом коэффициента α . Коэффициент переноса находят из соотношения Матсуды⁷⁵:

$$\alpha = \frac{0,048}{n(E_{p/2} - E_p)} \quad (6)$$

Сравнение экспериментально найденной величины I_p необратимого процесса с теоретически рассчитанной по уравнению Рендлса⁷³ позволяет также оценить величину α по формуле⁷⁵:

$$\alpha = \left(0,9 \frac{I_p^{\text{эксп}}}{I_p^{\text{теор}}} \right)^2 \quad (7)$$

При переходе к необратимым процессам, например при увеличении V ⁷⁶, остроконечная форма максимума на осциллополюрограмме сглаживается, кривая при этом имеет большую протяженность по оси потенциалов по сравнению со случаем обратимой реакции, и наклон ее среднего участка определяется выражением⁶⁶:

$$E_p - E_{p/2} = -1,857 \cdot \left(\frac{RT}{\alpha n_a F} \right) \quad (8)$$

Анодный пик в случае необратимых процессов отсутствует или по своему потенциалу намного превышает теоретически допустимую разность ΔE_{pak} . Было показано, что для необратимой реакции ток, протекающий на начальном участке осциллополюрограммы, не зависит от V ^{66, 80}. Однако E_p или $E_{p/2}$ являются функциями V ⁶⁶:

$$(E_{p/2})'' - (E_{p/2})' = (E_p)'' - (E_p)' = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \sqrt{\frac{V}{V'}} \quad (9)$$

т. е. для необратимого процесса наблюдается катодный сдвиг в потенциале пика или полупика приблизительно на $0,03/\alpha n_a$ в для каждого 10-кратного увеличения скорости поляризации. Из соотношения для тока и потенциала электрода в случае необратимого восстановления⁶⁶, аналогичного уравнению Гохштейна⁷⁶, следует, что зависимости $\lg I_p$ от $(E_p - E_o)$, где E_o — формальный электродный потенциал, для различных V выражаются прямыми с наклоном, равным αn_a , и расстоянием между ними, пропорциональным k_e' — константе скорости прямого перехода электрона. Это соотношение удобно для нахождения кинетических параметров электродной реакции, хотя для этого требуется изменение V на несколько порядков. Значение k_e' может быть найдено, кроме того, по уравнению Матсуды⁷⁵:

$$\lg k_e' = 1,1339 - \lg f/\sqrt{D} + 1/2 \lg(\alpha n_a) V + \frac{\alpha n_a E_p}{0,0591} \quad (10)$$

где E_p выражен относительно потенциала водородного электрода, а f —

коэффициент активности. Эта формула также показывает, что k_e' зависит от E_p и V . Стандартная свободная энергия активации ΔG определяется уравнением, выведенным в работе⁸¹ по формуле Делахей⁷⁹ и Гохштейнов⁸²:

$$\Delta G = F [an_a(E_a - E_p) - 0,0591 \lg I_p/nAC_0 + 0,54 + 0,0591 \lg 10^8 \cdot \rho] \quad (11),$$

где E_a — потенциал электрода сравнения, а ρ — расстояние, на которое частица деполаризатора подходит к электроду. На рис. 1 приведены некоторые из графиков, которые служат диагностическими критериями основных типов механизма реакций⁶⁶. Следует отметить, что формулы (5) — (11) справедливы при условии, что an_a не зависит от потенциала. Способы нахождения констант скоростей химических реакций, предшествующих, протекающих параллельно или следующих за переносом электронов рассмотрены в ряде работ^{66, 82–95}. По сравнению с классической полярографией, осциллополярографический метод позволяет расширить область определения этих величин на четыре порядка. Из теории кинетических токов в полярографии следует, что для электродного процесса,

протекающего по схеме $L \xrightleftharpoons[k_B]{k_f} O \xrightleftharpoons[k_B]{k_e} B$, верхний предел определяется выражением $k_B = 200 \tau^{-1} \cdot K^{-2}$ ^{46, 82}, где τ — время электролиза или период капания электрода, $K = \frac{k_f}{k_B}$ — константа равновесия химической реакции.

Из последнего выражения следует, что для нахождения констант очень

быстрых химических реакций необходимо сократить время электролиза. В осциллополярографии τ зависит от скорости поляризации. Если допустить, что $V = 500$ в/сек, а импульс поляризации меняется в пределах 1 в, то время электролиза составляет менее $2 \cdot 10^{-3}$ сек., что и позволяет изучать весьма быстрые химические реакции, протекающие на электроде. Практические ограничения здесь состоят в том, что при таких больших V сильно возрастает I_c , о

чем речь шла выше. Однако, если применять методы разностной осциллополярографии¹⁹ или ступенчатую форму поляризующего напряжения^{26–28}, то это ограничение в значительной степени может быть устранено. По существу, для каждой химической реакции, предшествующей переносу электронов, можно найти такой интервал V , для которого кривые $I = f(E)$ становятся независимыми от скорости химической реакции. В таком случае регистрируемый ток будет контролироваться диффузией вещества О к электроду и соответствовать состоянию равновесия между L и О. Величина K определяется в этом случае независимо от значений констант скорости химической реакции. Такой способ использовался при определении равновесной константы гидратации формальдегида⁸⁵ и изомерных пиридиновых альдегидов⁸⁶.

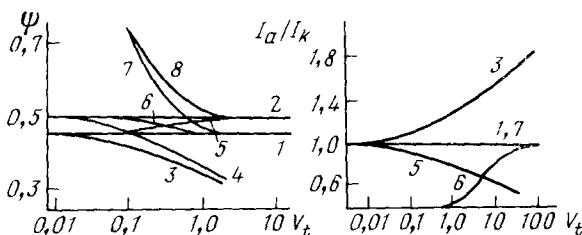


Рис. 1. Зависимость токовой функции ψ и отношения I_a/I_k от скорости поляризации⁶⁶: 1 — обратимый и 2 — необратимый перенос зарядов; 3 — обратимому и 4 — необратимому переносу зарядов предшествует химическая реакция; 5 — обратимый перенос электронов, за которым следует обратимая химическая реакция; 6 — обратимый перенос зарядов, за которым следует необратимая химическая реакция; 7 — каталитическая реакция с обратимым и 8 — с необратимым переносом электронов.

Случай, когда обратимому переходу электронов предшествует химическая реакция первого порядка, был рассмотрен Савеном и Вьянелло⁸². Применяв метод безразмерных параметров, авторы вывели соотношения, характеризующие зависимость токовой функции от потенциала электрода для различных значений K и k ($k = k_f + k_B$). Изменение параметра $\lambda = \frac{RT}{nF} \frac{k_f + k_B}{V} = \frac{RTk}{nFV}$ в некоторых пределах позволяет перейти от чистых диффузионных токов к токам, контролируемым предшествующей химической реакцией. Для $K > 20$ кривые ток — потенциал имеют обычную форму, характерную для диффузионно-контролируемых процессов. При меньших значениях K на кривых проявляются кинетические ограничения. Для $K < 0,5$ область существования кинетических токов определяется величиной λ в пределах

$$0,025 < \lambda < \frac{100}{K^2} \quad (12)$$

При $\lambda < 0,025$ скорость химической реакции настолько мала по сравнению с V , что в течение импульса поляризации заметного образования вещества O из L не происходит, а ток контролируется диффузией O , концентрация которого определяется равновесием $L \rightleftharpoons O$. Для очень низких значений K диффузионные токи очень малы и их трудно измерить. Однако, поскольку I_p пропорционален $V^{1/2}$, измерение можно проводить при подходящих V . При $\lambda > \frac{100}{K^2}$ скорость химической реакции настолько велика по сравнению с V , что равновесие у электрода устанавливается практически мгновенно, поэтому I_p определяется объемной концентрацией деполяризатора. Кривые $I = f(E)$ при этом имеют катодный сдвиг на величину $\frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{1+K}$ при возрастании V на порядок. Для средних значений λ , даваемых неравенством (12), токи ограничены кинетикой химической реакции. Если V изменяется в пределах $0,1 \div 500$ в/сек, то измеряемые кинетические токи определяются интервалом $0,1 \text{ сек}^{-1} < k <$

$< \frac{2 \cdot 10^6}{K^2} \text{ сек}^{-1}$ (для 25°). В отличие от катодного пика, на форму анодного пика на осциллополярограммах, полученных с треугольным импульсом напряжения, предшествующая химическая реакция оказывает значительно меньшее влияние⁶⁶. В работе⁶⁶ обнаружено также изменение величин I_a/I_k , $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \lg V}$ и I_k от V , и их рекомендовано применять в качестве диагностических критериев. Частным случаем рассмотренного выше обратимого переноса электрона с предшествующей химической реакцией является процесс типа $L \xrightleftharpoons[k_B]{k_f} 2O$; $O \xrightleftharpoons{ne} B$ ⁸³. Для него форма осциллополярограммы зависит от значения некоторого безразмерного параметра θ , пропорционального произведению $\frac{(k_B)^{1/2}}{V^{1/2}} \cdot K^{2/4} \cdot C_0^{-1/483}$. При очень малых θ кривые $I = f(E)$ имеют вид интегральной полярограммы, для которой $E_{1/2}$ определяется уравнением (для 25°):

$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{0,041}{n} + \frac{0,03}{n} \lg n - \frac{0,03}{n} \lg k_B - \\ - \frac{0,015}{n} \lg K + \frac{0,03}{n} \lg V + \frac{0,015}{n} \lg C_0 \quad (13)$$

При высоких значениях θ ток восстановления контролируется диффузией и $E_{p/2}$ уже не зависит от V :

$$E_{p/2} = E_0 + 0,01 + \frac{0,03}{n} \lg K - \frac{0,03}{n} \lg C_0 \quad (14)$$

(при условии близости значений коэффициентов диффузии O и B), где E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары O/B .

Необратимый перенос электрона с предшествующей химической реакцией первого порядка подробно был рассмотрен в статье Николсона и Шайна⁶⁶, в которой приводятся рассчитанные значения токовой функции в зависимости от параметров химической реакции (K , $k_f + k_b$) с медленно устанавливающимся, по сравнению с разрядом, равновесием. Волошин⁸⁴ применил эти расчеты при изучении электрохимических процессов с предшествующей обратимой химической реакцией высшего порядка $L + mz \rightleftharpoons B$ и нашел, что с изменением концентрации z потенциал пика смещается так же, как сдвигается $E_{1/2}$ при изменении рН раствора для процессов с предшествующей протонизацией⁴⁶.

Для этого типа электродной реакции полезным является изучение хода зависимости I_p и $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \lg V}$ от V .

В уже цитированной работе⁶⁶ впервые был обсужден случай, когда за быстрым переходом электронов по реакции $L + ne \rightleftharpoons O$ следует обратимая химическая реакция $O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ (если стадия перехода электронов замедлена, то последующая химическая реакция не оказывает влияния на форму осциллополярграммы). Изменение величины параметра $\xi = K \sqrt{\frac{nFV}{RT(k_f + k_b)}}$ почти на три порядка незначительно меняет величину токовой функции, поэтому для изучения последующих химических реакций удобно использовать смещение E_p с V . При изменении параметра ξ на порядок E_p имеет катодный сдвиг почти на $60/n$ мВ, и по таблице⁶⁶ можно оценить характеристики химической реакции. Значительное влияние последующая обратимая химическая реакция оказывает на анодный пик. Необходимо, однако, заметить, что в этом случае глубина анодного пика зависит от амплитуды поляризации. Поэтому зависимость отношения I_a/I_k от ξ для рассматриваемой электродной реакции необходимо получить при какой-либо выбранной амплитуде поляризации.

Если за обратимым переносом электронов следует необратимая химическая реакция, протекающая с небольшой скоростью, то на форму осциллополярграммы она практически не оказывает влияния. Однако для больших значений параметра RTk_f/nFV смещение в потенциале катодного пика с V может быть использовано для кинетического анализа⁶⁶:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \left(0,78 - \ln \sqrt{\frac{RTk_f}{nFV}} \right) \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что возрастание подкорневого выражения приводит к анодному смещению E_p , в то время как для предыдущего случая отмечался сдвиг E_p к катодным потенциалам. Когда электрод поляризуется треугольным импульсом напряжения, то полезную информацию о химической реакции получают из зависимости величины I_a/I_k от V , если учитывать при этом амплитуду поляризации (или время, в течение которого E электрода меняется от $E_{1/2}$ до конечного потенциала

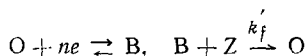
поляризации)⁶⁶. Савен и Вьянелло⁸⁷ вывели выражение для зависимости E_p от C_0 деполяризатора и V для такого случая, когда дезактивация электродных продуктов происходит в результате их бимолекулярного взаимодействия. Из этих уравнений следует, что величина E_p должна смещаться с ростом V , причем

$\frac{\Delta E_p}{\Delta \lg V} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{m+1} \right)$; с ростом C_0 величина E_p становится положительнее $\frac{\Delta E_p}{\Delta \lg C_0} = \frac{m-1}{m+1} \cdot \frac{RT}{nF}$, где m — порядок

реакции по отношению к электродным продуктам (для димеризации $m=2$). Указанные авторы⁸⁷ отмечают, что по характеру зависимости E_p от $\lg C_0$ можно отличать процесс с замедленным переносом электронов от процесса, в котором за обратимым переходом электронов следует быстрая димеризация электродных продуктов.

Электродные реакции более чем первого порядка изучались в работе⁸⁸. Кривые $I = f(E)$ при поляризации электрода треугольными импульсами рассчитывались по способу⁶⁶ для процессов $mO + ne \rightleftharpoons \rightleftharpoons qL$ ($m > 1$), контролируемых диффузией. Оказалось, что для $m=2$ и 3 пики на них ниже и шире пиков, соответствующих реакции первого порядка, рассмотренных выше⁶⁶. Теоретические расчеты проверяли экспериментально на примере растворения ртути в растворах цианида калия ($m=2$ или 3 в зависимости от концентрации цианида).

Каталитическая реакция, в которой параллельно обратимому переносу электронов на молекулу деполяризатора O происходит его регенерация под влиянием катализатора Z ,



достаточно подробно обсуждалась Савеном и Вьянелло⁸⁹, а затем Николсоном и Шайном⁶⁶. Для данного значения k_f' и концентрации катализатора при изменении V получается семейство кривых с общей асимптотой, ордината которой не зависит от V и определяется выражением:

$$I_{\text{пред}} = nFA \sqrt{C_Z D k_f'} \quad (16)$$

Уравнение (16) позволяет найти k_f' . Параметры каталитической реакции могут быть изучены при помощи треугольных импульсов напряжения, для которых форма осциллополюграммы зависит от величины RTk_f'/nFV ⁶⁶, а также по изменению $\Delta E_p/\Delta \lg V$ от V . Для каталитической системы рассматриваемого типа отношение I_a/I_k равно единице и от V не зависит, как и в случае обратимого переноса электронов, не осложненного химическими реакциями⁶⁶.

Для системы, в которой *электрохимическая и химическая стадии* катализа являются *необратимыми*, наблюдаются результаты, аналогичные предыдущим, но пики в этом случае будут ниже по высоте и несколько более растянуты по оси потенциалов. Форма волны зависит от параметра $\frac{RTk_f'}{\alpha n_a FV}$. Савен и Вьянелло⁹⁰ рекомендуют для определения k_f'

использовать зависимость отношения предельного каталитического тока к току для данной скорости поляризации от V .

К интересному типу электродных реакций относятся процессы, протекающие по так называемому *ECE-механизму*, т. е. когда между электрохимическими стадиями включена химическая реакция $L \xrightleftharpoons{n_1e} O \xrightarrow{k_f'} B \xrightleftharpoons{n_2e} Z$. В зависимости от относительной легкости восстановления частиц

деполяризатора L и В, а также от того, насколько обратима химическая реакция и стадия переноса электронов, форма осциллополярграммы может иметь различный вид. В общем случае исследование зависимости ее от параметров электродной реакции очень сложное. В работах⁹²⁻⁹⁴ рассмотрены случаи, когда химическая стадия необратима, а переход электронов протекает быстро⁹²⁻⁹⁴ или замедленно⁹². Если оба перехода n_1 и n_2 электронов обратимы, а различие в легкости восстановления частиц L и В, т. е. их $\Delta E_{1/2}$ достаточно велико и В труднее восстанавливается, чем L, то кривые содержат два пика, форма которых определяется параметром RTk_f/nFV и отношением n_2/n_1 . При низких значениях этого параметра второй пик отсутствует, а при его увеличении растет высота пика. Форма анодных пиков в значительной степени зависит от k_f и амплитуды поляризации электрода, поэтому получение по ним информации о процессе затруднительно. Рассчитанные величины токовой функции для случаев обратимого и необратимого перехода электронов при различных значениях кинетического параметра n_2/n_1 и $E_{1/2}$ ⁹² позволяют определить k_f включенной химической реакции. В качестве примера подробно изучено восстановление *p*-нитрозофенола, протекающего по ECE-механизму⁹³. Найденные при этом значения k_f находятся в хорошем согласии с данными, полученными другими электрохимическими методами. Для случаев, аналогичных *p*-нитрозофенолу (при $n_1 = n_2$), определение k_f удобно производить по следующему уравнению:

$$I_k/I_d = \frac{0,4 + \frac{RTk_f}{nFV}}{0,396 + \frac{RTk_f}{nFV} \cdot 0,469} \quad (17)$$

где I_k — высота кинетического пика, измеренная при некотором V , а I_d — значение тока, рассчитанное в предположении, что химическая реакция отсутствует, или измеренное при высоких V .

Несмотря на большие возможности осциллографической полярграфии для изучения механизма электродных реакций, число работ, в которых теория метода практически применялась для этой цели, невелико. Так, была определена величина k_s восстановления иона кадмия в 1 М КСI⁷⁸, найдены значения α , n , k_s , D и свободной энергии активации реакции восстановления на ртутно-капельном электроде (р. к. э.) ионов европия⁹⁶, индия и сурьмы⁹⁷, серебра в растворах нитратов щелочных металлов⁹⁸, а также серебра, кадмия, свинца, меди и индия в эвтектической смеси нитратов натрия и калия при 245° на платиновом электроде⁹⁹. В последней работе было установлено, в каких случаях происходит окисление нитратом продукта восстановления в окисел или образование сплава металла с материалом электрода. На примере анодного растворения ртути в растворах сульфида натрия подробно рассматривался случай обратимого разряда вещества с постоянной активностью, сопровождающегося необратимым связыванием продукта реакции на электроде¹⁰⁰.

Изучение механизма восстановления сернистого ангидрида в кислых средах на ртутном электроде показало, что в этих условиях могут образоваться сероводород и элементарная сера¹⁰¹.

Метод осциллополярграфии с треугольной разверткой напряжения применяли при изучении устойчивости и лигандного обмена смешанных порфириновых комплексов Fe^{III} с цианидом и пиридином в растворах на платиновом электроде¹⁰², лигандного обмена в продукте восстановления ацетилацетоната Fe^{III} в ацетонитрильной среде¹⁰³, а также при

изучении кинетики электродного процесса с участием комплексных ионов цинка с гидроксидионами и аммиаком на стационарном ртутном пленочном электроде¹⁰⁴. Метод использовали при исследовании кинетических параметров и характера восстановления нитрилов акриловой, винилакриловой и коричной кислот¹⁰⁵ на ртутном электроде, купферона на электроде из угольной пасты¹⁰⁶ и р. к. э.¹⁰⁷ в спиртоводной среде, дифенилпикрилгидразила в тетрагидрофуране на платиновом электроде¹⁰⁸ и изомерных цианпиридинов¹⁰⁹. Изучение зависимости E_p пика от V и C_0 для катиона тропилия показало, что при его одноэлектронном восстановлении на р. к. э. происходит димеризация радикалов¹¹⁰. При восстановлении же бензантрона в спирто-водных кислых растворах, кроме пика, соответствующего переходу одного электрона с последующей димеризацией продукта, при высоких скоростях поляризации обнаруживается второй пик, обусловленный дальнейшим восстановлением радикала¹¹¹. По характеру зависимости I_p и V при изучении каталитических токов цистина, цистеина и альбумина в присутствии ионов кобальта было найдено, что величина каталитического эффекта определяется не только скоростью каталитической реакции, но и скоростью разложения активного комплекса¹¹².

Выше упоминалось, что омическое падение потенциала в ячейке искажает форму осциллополярограмм, т. е. влияет на I_p , E_p и их зависимость от V , и поэтому определение кинетических параметров электродной реакции по таким кривым невозможно. Кроме того, нескомпенсированный емкостный ток не позволяет использовать экспериментально высокие скорости изменения потенциала, при которых часто бывает необходимо вести кинетические измерения. Это является причиной сравнительно небольшого распространения осциллополярографии в изучении механизма электродных процессов. Большое ограничение в использовании уравнения (1) — (17) вносит явление адсорбируемости (особенно органических деполяризаторов), которое при теоретическом выводе уравнений (1) — (17) не учитывалось. Однако с помощью метода осциллографической полярографии можно специально изучить адсорбцию органических соединений на поверхности электрода^{1, 113} и в некоторых случаях оценить ее вклад в электрохимический процесс.

Для веществ, не являющихся деполяризаторами, метод основан на изучении изменения I_c при добавлении этих веществ в полярграфируемый раствор при разных значениях V . Его принцип обсужден в работах^{1, 113}. По мнению Делаксея¹¹⁴, этот метод дает ошибочные результаты, если не учитывать контроль процесса адсорбции диффузией всякий раз, когда это необходимо. Кроме того, метод ограничен областью сравнительно концентрированных растворов фонового электролита (более 0,1 М), так как он не учитывает сопротивление раствора в ячейке. Аналитическое применение этого метода общеизвестно¹. Кроме количественного определения адсорбирующихся веществ по соответствующим калибровочным графикам, имеющим, как правило, вид изотермы Лэнгмюра, метод позволяет делать заключения о природе поверхностно-активных веществ и некоторых их свойствах. Адсорбционные пики с формой острого максимума характеризуются отношением $\lg I_p / \lg V$, равным 1 (так называемый «коэффициент Семерано»⁶⁵). Сложнее дело обстоит в том случае, когда вещество, обладающее поверхностной активностью, является деполяризатором. В этом случае осциллографическая полярография позволяет определить адсорбированное количество реагирующего вещества путем интегрирования осциллополярограммы¹¹⁵. Интегрирование проводят в разных пределах потенциала и для каждого предела интегрирования строят графики зависимости количе-

ства прошедшего электричества Q от $V^{-1/2}$. Для обратимых процессов с одной лишь электрохимической стадией и диффузионной подачей деполяризатора эта зависимость выражается прямой, проходящей через начало координат. Если на электроде происходит восстановление адсорбированного деполяризатора, то прямая в координатах $Q - V^{-1/2}$ отсекает от оси ординат (т. е. при $V \rightarrow \infty$) отрезок, соответствующий Q , израсходованному на восстановление деполяризатора на поверхности электрода. Указанный метод экстраполяции значений Q на $V \rightarrow \infty$ основан на том свойстве вольтамперных осциллополярграмм обратимых процессов, что ток в каждой точке кривой пропорционален $V^{1/2}$. Сравнительно недавно¹¹⁶ показано, что для необратимых процессов площадь начальных участков под кривыми ток — потенциал не зависит от V (так как на этих участках I определяется скоростью самой электрохимической необратимой реакции), поэтому в таких случаях получают более сложные зависимости Q от V , затрудняющие правильную экстраполяцию до $V \rightarrow \infty$. Рассмотренный метод был использован при изучении обратимого восстановления адсорбированной хлораниловой кислоты¹¹⁷. Можно согласиться с мнением¹¹⁸ о том, что рассматриваемый метод не имеет преимуществ перед методом кривых заряжения. Для достижения той же точности, которую дает снятие кривых заряжения, в случае вольтамперной осциллополярграфии предъявляются более жесткие требования к аппаратуре и к проведению самого эксперимента, чем для метода кривых заряжения.

Теоретически влияние различных факторов на форму осциллополярграммы в случае процессов с участием адсорбированного деполяризатора изучалось в ряде работ.

Известно, что при адсорбции частиц деполяризатора на кривых ток — потенциал наблюдается после прохождения максимума значительно более резкий спад тока, чем для диффузионно-ограниченных процессов, и коэффициент скорости, по Семерано⁶⁵, больше 0,5. Действительно, при диффузионном ограничении ток падает со временем сравнительно медленно — по мере расширения диффузионного слоя, пропорционально $t^{-1/2}$. При восстановлении же вещества, находящегося в адсорбированном состоянии, наблюдаются более высокие значения токов в пике, за которым следует резкое падение тока в результате истощения адсорбированного деполяризатора до уровня, соответствующего диффузионной подаче его из глубины раствора.

Уопшелл и Шайн^{119, 120} сравнительно недавно изучили форму вольтамперных кривых для случая обратимого восстановления деполяризатора при наличии сильной и слабой адсорбции его на поверхности электрода, подчиняющейся закономерностям Генри или Лэнгмюра. Исследованы кривые, полученные с треугольной формой линейно-поляризующего напряжения. На рис. 2 сопоставлены теоретические кривые для неосложненного адсорбцией случая и с адсорбцией деполяризатора или продукта его восстановления. Слабая адсорбция деполяризатора приводит к некоторому увеличению высоты катодного пика против неосложненного случая и к меньшему увеличению I_a в анодной ветви кривой. В качестве диагностических критериев предлагают использовать зависимость токов I_k и I_a от V и C_0 . При больших V количество диффундирующего вещества мало по сравнению с количеством адсорбированного вещества, реагирующего на поверхности электрода, а при малых V справедливо обратное. Следовательно, при увеличении V ток возрастает против значения, характерного для диффузионного процесса для данного V . На рис. 3 приведен график зависимости отношения токовой функции ψ (при адсорбции деполяризатора) к значению 0,446

(для неосложненного адсорбцией процесса) от V . Изменение скорости поляризации влияет и на величину обратимого анодного пика, хотя превышение его по сравнению с пиком, не осложненным адсорбцией, несколько меньше, чем для катодного (из-за частичной диффузии продукта восстановления в глубину раствора за время сканирования импульса

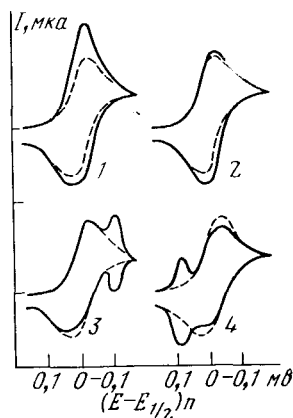


Рис. 2

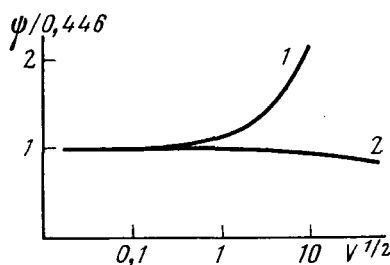


Рис. 3

Рис. 2. Теоретические формы осциллополюрограмм для случая обратимого переноса электронов, осложненного адсорбцией¹¹⁹. 1 — слабая адсорбция депполяризатора; 2 — слабая адсорбция продукта восстановления; 3 — сильная адсорбция депполяризатора и 4 — продукта восстановления его. Пунктиром отмечены не осложненные адсорбцией случаи.

Рис. 3. Зависимость функции $\psi/0,446$ катодного пика от V для слабой адсорбции депполяризатора (1) и продукта восстановления его (2)¹¹⁹.

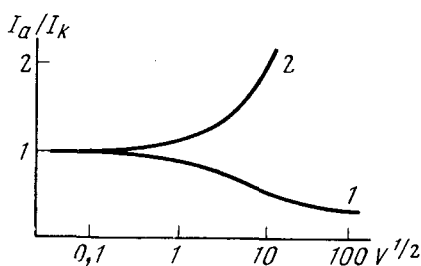


Рис. 4

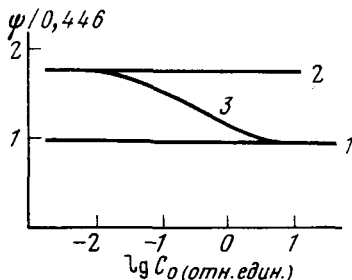


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость отношения I_a/I_k от V для слабой адсорбции депполяризатора (1) и продукта его электродной реакции (2); продолжение импульса поляризации после потенциала полувольты составляет $\frac{180}{n}$ мВ¹¹⁹.

Рис. 5. Зависимость катодной функции $\psi/0,446$ от C_0 для не осложненного адсорбцией случая (1) и для случая адсорбции депполяризатора по закону Генри (2) и Лэнгмюра (3)¹¹⁹.

поляризации). Однако увеличение V приводит к уменьшению этой потери вещества с поверхности электрода, и ток также растет быстрее против не осложненного адсорбцией процесса. График зависимости отношения I_a/I_k от V имеет форму, изображенную на рис. 4. Из рис. 4 следует, что при малых V доля тока, зависящая от адсорбции, становится незначительной, и отношение $I_a/I_k = 1$, как и для простого процесса.

Это положение о меньшем влиянии адсорбции при малых V на форму кривых и высоту пика является общим в осциллополярографии, и для уменьшения эффекта адсорбции необходимо поэтому использовать малые значения V . В случае слабой адсорбции с увеличением C_0 доля тока, приходящаяся на адсорбированный деполяризатор, уменьшается, и при больших C_0 токовая функция ψ принимает те же значения, что и для процесса без адсорбции деполяризатора, что проиллюстрировано на рис. 5. Для наблюдения подобных эффектов, однако, необходимо изменять C_0 на три порядка, что не всегда возможно. Увеличение высоты анодного пика адсорбированного продукта восстановления по сравнению с пиком в отсутствие адсорбции обычно наблюдается тогда, когда продукт электродной реакции в течение сканирования импульса поляризации не успел продиффундировать в объем раствора. Если скорость поляризации мала, то за время прохождения импульса между катодным пиком и началом анодного процесса вещество с поверхности электрода частично теряется, что и сказывается на глубине анодного пика. Это время зависит от амплитуды импульса, и ее величину поэтому необходимо принимать во внимание в подобных измерениях. В случае слабой адсорбции восстановления, согласно ¹¹⁹, катодный пик с возрастанием V лишь незначительно смещается к более положительным потенциалам, в то время как глубина анодного пика заметно возрастает и отношение I_a/I_k также растет (см. рис. 4).

В то же время ¹¹⁹ рассмотрен случай *сильной адсорбции* деполяризатора или продукта его электродной обратимой реакции, подчиняющейся изотерме Лэнгмюра.

Если продукт электровосстановления сильно адсорбирован на поверхности электрода, то на осциллополярограммах наблюдаются два пика — первый пик имеет адсорбционную природу (его ток $I_{адс.}$), а второй связан с диффузионной подачей частиц деполяризатора к электроду (I_d) (см. рис. 2). Различие в потенциалах этих пиков ΔE зависит от C_0 и в некоторой степени от V , но в основном определяется природой адсорбирующихся частиц. При малых C_0 отношение $I_{адс.}/I_d$ меньше 1, адсорбционные параметры находят по полуширине адсорбционного пика, ΔE пиков и зависимости $I_{адс.}/I_d$ от V и C_0 . При высоких V адсорбционный предпик может иметь диффузионный характер, а диффузионный пик, т. е. I_d , отсутствовать. Более детальное изложение этого случая адсорбции можно найти в оригинальной работе ¹¹⁹.

Независимо от ¹¹⁹ Лавирон ¹²¹ рассмотрел влияние адсорбции деполяризатора на форму осциллополярограмм для случая обратимого переноса электронов на примере восстановления метиленовой сини. Если $C_0 < C_{\text{макс.}}$, где $C_{\text{макс.}}$ — концентрация деполяризатора, при которой наступает насыщение поверхности электрода и ток в пике уже не зависит от нее, то I_p определяется следующим выражением:

$$I_p = 6,96 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^2 \cdot V \cdot C_0 D^{1/2} \cdot t_1^{1/2} \quad (18)$$

где t_1 — время, задаваемое задержкой перед импульсом поляризации и временем его сканирования до пика. Если $C_0 > C_{\text{макс.}}$, т. е. ток в пике соответствует пределу на изотерме Лэнгмюра, величина I_p определяется таким уравнением:

$$I_p = 9,4 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^2 \cdot V \cdot \Gamma_{\text{макс}} \quad (19)$$

где $\Gamma_{\text{макс}}$ — количество вещества, адсорбированного на поверхности электрода. Формулы Лавирона, выведенные теоретически ¹²¹, позволяют в ряде случаев рассчитывать адсорбционные характеристики по величинам токов в осциллографическом пике.

Влияние адсорбции на форму кривых необратимо восстанавливающихся соединений теоретически и экспериментально рассматривалось на примере 1,2-дипиридилэтилена¹²². В этой работе Лавирон исходил из тех же посылок и предположений¹²¹ о полном смещении адсорбционного равновесия на электроде в сторону адсорбированной формы деполяризатора, т. е. скорость адсорбции велика и не ограничена скоростью образования пленки (для любых концентраций). В этом случае ток в пике определяется выражением:

$$I_p = 1,38 \cdot 10^6 \cdot n(\alpha n_a) \cdot A \cdot \Gamma(t_1) V \quad (20)$$

где $\Gamma(t_1)$ — количество вещества, которое адсорбировалось за время t_1 (см. выше). Потенциал в пике смещается на величину $0,059/\alpha n_a$ (для 25°) при изменении V на порядок. По форме пика, используя соотношение Лавирона¹²², возможно определение некоторых параметров электрохимической реакции.

На примере *m*-замещенных нитробензола было найдено, что ток в пике и коэффициент скорости нитрогруппы зависит от природы заместителя в молекуле нитробензола⁶⁴: чем выше наблюдаемый пик, тем резче падает ток после прохождения максимума (иногда до тока фона) и тем больше коэффициент по Семерано. Волна нитрогруппы проявляется на кривых в области потенциалов, весьма благоприятных для адсорбции. Изменение I_p , формы кривых и $\lg I_p/\lg V$ происходит симбатно изменению депрессии дифференциальной емкости электрода в присутствии некоторых нитросоединений. Различие адсорбируемости *m*-замещенных нитробензола объяснено структурными особенностями, а также различной растворимостью веществ. Для изученного ряда можно проследить тенденцию к возрастанию I_p и $\lg I_p/\lg V$ с уменьшением растворимости. Аналогичные закономерности наблюдались и для различных гидразонов⁶⁴, необратимая четырехэлектронная волна которых проявляется на кривых в широкой области потенциалов от $-0,4$ до $-1,4$ в в зависимости от характера заместителя. При приближении потенциала восстановления к точке максимальной адсорбции при введении заместителей, облегчающих разряд на электроде, пик на осциллополюрограмме становился более острым, и ток в пике возрастал, а $\lg I_p/\lg V$ превышал 0,5, причем это происходило симбатно возрастанию депрессии дифференциальной емкости. На форму пика и коэффициент скорости оказывает влияние, кроме того, концентрация деполяризатора^{64, 117}. В некоторых случаях на кривых могут наблюдаться для одного и того же деполяризатора две составляющие тока восстановления: поверхностная — острый пик, и объемная — с диффузионным спадом. Каждая из этих составляющих тока имеет свой характерный коэффициент Семерано^{64, 117}. Описанные явления на осциллополюрограммах согласуются с теоретическими представлениями Уопшелла и Шайна¹¹⁹.

Адсорбируемость веществ на поверхности электрода объясняет также некоторое возрастание тока в пике при увеличении времени задержки перед подачей импульса поляризации и смещении начального уровня съемки кривой в сторону от пика, что особенно заметно при малых C_0 . Следует отметить, что вольтамперные осциллополюрограммы, как правило, регистрируются в условиях, когда адсорбционное равновесие на электроде не достигается. Адсорбция с контролем диффузией замедлена в случае сильно адсорбирующихся веществ при малых объемных концентрациях. Конвекция, т. е. перемешивание раствора, ускоряет этот процесс. Для установления равновесия требуется иногда значительное время (до десятков минут по данным, например,⁵⁰). Медленное

установление равновесия на электроде, по-видимому, является причиной появления петель гистерезиса на кривых ток — потенциал⁶⁴. Недавно Кальвода¹²³ также подчеркнул, что необходимо учитывать при анализе растворов с низкими концентрациями веществ возможность медленного установления адсорбционного равновесия на электроде. Адсорбционные явления обсуждались также в¹²⁴.

III. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Современные модификации осциллографической полярографии развивались в направлении повышения чувствительности и разрешающей способности при изучении, главным образом, объектов неорганического характера. В минувшем двадцатилетии в практическом применении осциллополярографии наибольший удельный вес приходится на долю исследования различных ионов в растворах. В связи с развитием метода АПН позиции осциллографической полярографии в неорганическом анализе несколько потеснились, ибо метод АПН, как известно, является более чувствительным, по сравнению с осциллополярографией, и более простым в аппаратном отношении. Однако, как уже отмечалось, в анализе органических соединений метод АПН имеет небольшую сферу практического применения, и здесь из различных электрохимических методов определения малых концентраций органических веществ осциллографическая полярография в последнее время приобретает известное распространение.

1. Неорганический анализ

В наибольшем числе работ изучается осциллополярографическое поведение и разрабатываются методики определения в растворах обратимо восстанавливающихся ионов на р. к. э. Так, рассмотрено влияние ряда факторов на характер электрохимического восстановления ионов кадмия. Установлено влияние природы фонового электролита на высоту пика кадмия^{125, 126} в нейтральных растворах. В присутствии галоид-анионов и примеси кислорода осциллополярограмма $I = f(E)$ в области потенциалов восстановления Cd^{2+} содержит два пика вместо одного¹²⁵. Появление пика при более отрицательных потенциалах объясняется тем, что часть ионов Cd^{2+} у электрода связывается OH^- -ионами (образующимися при восстановлении O_2) в малорастворимую гидроокись, которая адсорбируется электродом и затем восстанавливается. Прибавление желатины или метилцеллюлозы вызывает снижение высоты этого пика вплоть до полного исчезновения. Подкисление раствора также уничтожает его. Этот пик получил в литературе название кислородного¹²⁶, и, как было затем показано, для его появления необходима реакция, протекающая параллельно разряду ионов кадмия и электрохимически генерирующая OH^- -ионы. Исследование одновременного восстановления ионов кадмия и бромат-анионов на р. к. э. с применением многоциклической осциллографической полярографии с линейно изменяющимся потенциалом¹²⁶ показало, что поставщиком гидроксильных ионов может служить реакция разряда бромат-ионов. В дальнейшем¹²⁷ была установлена прямая пропорциональность между высотой пика кадмия и рН раствора в интервале рН 4—6,4. Таким образом, в присутствии O_2 чувствительность определения Cd^{2+} зависит от рН. Кадмий, свинец и таллий, обратимо реагирующие на электроде, явились объектами многих исследований методом вольтамперной осциллополярографии. Основные результаты их обобщены в таблице.

ТАБЛИЦА

Осциллополярграфическое исследование неорганических ионов на ртутном электроде]

Название иона	Объект исследования и условия полярграфирования	Полученные результаты	Ссылки на литературу
1	4	3	4
Кадмий	Аммонийно-аммиачный буферный раствор	Влияние V на восстановление	128
	Раствор галогенидов	Влияние природы аниона фона на коэффициент скорости, роль адсорбционного фактора в механизме восстановления	63
Кадмий и цинк	1 М NH_4Cl , 4 М NH_4OH в присутствии кислорода воздуха	Выбор оптимальных условий для анализа	129
Кадмий, таллий и цинк	1 М KNO_3 и 0,9 М аммонийно-аммиачный буфер	Влияние V на установке с синусоидальным напряжением в интервале 100—200 в/сек	130
Кадмий, таллий, медь и цинк	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1 М ацетатный и аммонийно-аммиачный буферы	Изучена форма кривых восстановления на амальгамированном серебряном электроде	131
Кадмий	1 М аммонийно-аммиачный буфер и Na_2SO_3	Ускоренное определение в присутствии меди	132
	Совместное присутствие со свинцом, цинком и 5000-кратным избытком меди	Определение с использованием дифференциальной осциллополярграфии, разрешающая способность ~ 30 мв	133
	Чистые соли KCl , NH_4Cl , K_2SO_4 , KI , KNO_3 , KCNS , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Определение осциллографическим вариантом АПН	134
	Цинковый электролит	Одновременное определение совместно с никелем	135
Кадмий, свинец и цинк	4 М аммонийно-аммиачный буфер	Амперометрическое титрование с помощью осциллополярграфа комплексоном III	136
Свинец	1 М NH_4Cl	Выбраны оптимальные условия для анализа	129
Свинец	1 М KNO_3 в присутствии кислорода воздуха, буферные растворы	Влияние V на $\Delta E_{\text{рак}}$; переход к необратимой реакции с увеличением pH; два вида ионов в растворе PbOH^+ , HPbO_2^-	130
	Свинец в висмуте без удаления O_2	До соотношения $\text{Pt}:\text{Bi} = 1:300$ висмут не влияет на результаты определения свинца	137
Висмут и свинец	Свинец и висмут в сплавах на основе меди	Определение малых количеств	138

ТАБЛИЦА (продолжение)

Название иона	Объект исследования и условия полярографирования	Полученные результаты	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Свинец	В морской воде и основных породах Тихоокеанской вулканической полосы	Определение малых количеств	139, 140
	В титаноцирконатной керамике	Определение малых количеств	141
	В воде, бензине и биологических объектах	Определение методом дифференциальной осциллополярографии	142
Свинец	В крови	До 0,1 γ в 20 мл раствора	143
Таллий	В присутствии кислорода воздуха, кобальта и марганца	Количественное определение	144
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,4 М H_2SO_4	Влияние V на форму кривых на Pt-электроде	145
	Пирофосфаты в присутствии титана и меди	Количественное определение	146
Fe^{+}	Смешанные комплексы с дипиридилем и фенантролином и ацетонитрилом	Установлены адсорбционно-кинетические факторы при электровосстановлении	147
	Сернокислая среда	Новый метод кулонометрирования на Pt- и Au-электродах до $\sim 10^{-7}$ мо $б/л$	148
Медь и сурьма	В присутствии висмута, кадмия, свинца и цинка	Определение до 10^{-6} моль/л разностной осциллополярографией	15
Цинк	В присутствии 290-кратного избытка никеля, 690-кратного избытка кадмия и 3580-кратного избытка меди	Определение до $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ мо $б/л$ разностной осциллополярографией	15
Сурьма	1 М HCl	Осциллографические характеристики восстановления	87
	В чугунах, 6 М HCl	Количественное определение	149
	6 М HCl	Следовые количества до 0,1 γ в 1 мл	150
Висмут	Полупроводниковые сплавы, хлорид калия и щавелевая кислота в присутствии 100-кратного избытка олова	Количественное определение	151
Медь и свинец	В присутствии сульфопроизводных α -оксикинолина	Определение до 0,013 γ и 0,2 γ в 1 мл соответственно	152

ТАБЛИЦА (продолжение)

Название иона	Объект исследования и условия полярографирования	Полученные результаты	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Кобальт и никель	В никеле и кобальте	Количественное определение	153
Никель	В солях кобальта, насыщенный раствор CaCl_2 без удаления O_2	Количественное определение	154
Никель, кобальт, цинк	Пирофосфатный фон	Выбраны условия для анализа	155, 156
Алюминий	В соединениях тория, в виде комплекса с 5-сульфо-2, 2,4-триоксиазобензолом	Количественное определение до десятых долей γ	157
	В растворах комплексобразующих солей	Осциллографическое поведение	158, 159
Медь, серебро, золото	В присутствии хлоридов, роданидов, аммиака, пиридина, этиламина, этаноламина, триэтанолamina, пиперидина, этилендиамина	Изучены реакции комплексобразования и выбраны условия для анализа	160
Палладий, медь, золото	В сплавах	Количественное определение	160
Золото, серебро	В золоченых покрытиях молибдена, вольфрама, в золах растений, в чистой сурьме	Определение ультрамалых количеств с предварительным концентрированием на электроде из угольной пасты	161, 163
Палладий	В присутствии 70-кратного избытка меди	Количественное определение	162
Рутений, родий, палладий, осмий, иридий	В растворах хлоридов, роданидов, цианидов, аммиака и пиридина	Изучено электровосстановление комплексов, выбраны условия для анализа рутения, родия и палладия в сплавах	164
Ниобий	В титаноцирконатной керамике, в титанониобатных и танталониобиевых сплавах, $23\text{ N H}_2\text{SO}_4$	Количественное определение	141, 165, 166
Титан	В титаноцирконатной керамике, в растворе пирофосфата натрия; совместно с ураном, в фосфорнокислых средах	Количественное определение	141, 167, 168
Уран, молибден	В присутствии 10-кратного количества феррона (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота)	Совместное количественное определение	169

ТАБЛИЦА (продолжение)

Название иона	Объект исследования и условия полярографирования	Полученные результаты	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Ванадий	Минеральные кислоты, аммонийно-аммиачный буфер	Изучен многоступенчатый характер восстановления $V(V) \rightarrow V(II)$; отдельные стадии близки к обратимым.	130, 170
Вольфрам	7 М соляная кислота	Выбраны условия для анализа, используют второй пик восстановления вольфрамат-аниона	171
ReO_4^- , $ReCl_6^{2-}$	1—11 М соляная кислота	Изучено ступенчатое восстановление	172—174
Европий, иттербий	Монацитовый песок, фон с солями аммония и гидразином	Изучено влияние состава фона на форму кривых, количественное определение	175
Самарий, диспрозий, иттербий, лютеций, лантан, празеодим, тербий	Различные минеральные кислоты, хлористый литий	Установлено значение рН начала выпадения гидроокисей, осциллополярографические характеристики восстановления, количественное определение в люминофорах	176—185
Скандий	Подкисленный соляной кислотой хлористый литий	Необратимое восстановление на Au-, Ag-, Ni-электродах, пик разряда скандия следует за разрядом ионов водорода	186
Германий	В растворах галогенидов, сульфатов, карбонатов, фосфатов	Количественное определение $Ge^{(IV)}$ в 1 М NH_4Cl в присутствии комплекса III	188
	Полупроводниковые материалы, в присутствии селена, олова и цинка, щелочные растворы с рН ~ 12 в присутствии оксалат-анионов	Количественное определение	189—191
Галлий	Полупроводниковый сплав, 0,2 М спиртовой раствор иодистого тетраэтиламмония	Количественное определение десятих долей процента галлия	192
Теллур	Соляная и серная кислоты	Осциллополярографические характеристики восстановления, для анализа используют второй пик, в 100 раз больший первого	193
Уран	Концентрированная фосфорная кислота	Определение до $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ мо в/л	194
Кислород	В водных растворах, в бензине	Изучено осциллополярографическое поведение, количественное определение	195, 196

ТАБЛИЦА (окончание)

Название иона	Объект исследования и условия полярографирования	Полученные результаты	Ссылки на литературу
1	2	3	4
Бор	Сплавы В—Si—С, в растворе ортоборной кислоты, сульфита натрия и маннита	Определение через маннитоборную кислоту	197
Сера	В нефтепродуктах, фон 0,04 М серная кислота в этиловом спирте	Количественное определение агрессивной серы (S и H ₂ S) на струйчатом ртутном и Ag-электродах	198
Галогены	В растворе галогенидов и нитрата калия	Количественное определение на Ag-электроде	199
Анионы серы, мышьяка и фосфора	Нейтральные соли и щелочные растворы	Исследовано осциллополярографическое поведение, выбор условий для прямого и косвенного определения	200—203

Изложенный материал касался изучения различных элементов в растворах. Однако в сочетании с твердыми электродами метод осциллографической полярографии применим также для исследования расплавов солей^{204—207}. На фоне эквимолекулярной смеси хлоридов калия и натрия в интервале температур 700—900° исследовались хлориды серебра, свинца и кадмия²⁰⁷; при этом были получены результаты, подтверждающие выводы, сделанные в работе²⁰⁵, о возможности применения осциллографической полярографии для быстрого количественного анализа в расплавленных солях.

Рассматривалось также восстановление ионов серебра в эвтектическом расплаве LiCl—KCl при 500° при больших скоростях наложения напряжения на платиновом катоде²⁰⁵ и поведение ионов кадмия, свинца, олова и меди в расплаве AlCl₃—NaCl в интервале температур 150—230° на р. к. э.²⁰⁸. Поведение галогенидных анионов изучали на фоне расплавленной эвтектики нитратов натрия и калия со стационарным и капельным ртутным электродами в интервале температур 230—270°²⁰⁹. Показано, что несмотря на то, что продукты окисления этих анионов на электроде взаимодействуют с нитратами, искажая форму осциллополюграмм, количественное определение их в расплавах возможно.

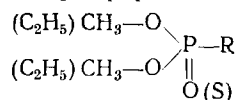
2. Анализ органических соединений

Если с помощью классической полярографии возможно в принципе определение ~10% всех органических веществ, имеющих в молекуле полярографически активную группировку, то методом осциллографической полярографии, кроме этих соединений, можно проанализировать и те, которые изменяют в растворе емкость двойного слоя электрода. Как и в случае неорганических веществ, большая часть работ по органической осциллополярографии посвящена изучению поведения соединений в различных условиях и влияния последних на форму осциллополюграмм и разработке на основе полученных данных конкретных методик аналитического определения.

Из органических соединений, содержащих в молекуле атом азота, подробно было изучено необратимое окисление ряда первичных, вторичных и третичных алифатических аминов на платиновом электроде в ацетонитриле на фоне NaClO_4 ²¹⁰. Трудность окисления возрастает при переходе от третичных к вторичным и первичным аминам. Осциллополярографически изучали на р. к. э. также гидразин и гидроксилламин в щелочных растворах ²¹¹; однако результаты не позволяют сделать однозначного вывода о природе их анодного пика: либо он связан с окислением вещества на электроде, либо — с взаимодействием со ртутью.

Были детально изучены органические соединения, содержащие серу, в частности тиомочевина и ее производные ^{52, 212} и некоторые тиолы ^{53, 213}. Тиоацетамид, тиомочевина, дифенилтиомочевина, тиосемикарбазид и дитизон на осциллополярограммах дают острый катодный пик в широкой области pH, имеющий адсорбционный характер. Его высота зависит не только от концентрации деполяризатора, но и от начального потенциала поляризации ртутного электрода, поскольку он связан с образованием пленки промежуточного соединения тиомочевинили ее производного со ртутью. Это промежуточное соединение способно гидролизываться с образованием сульфида ртути, которому и отвечает на осциллополярограммах один и тот же катодный пик. Аналогичный по форме и свойствам пик отмечался также на осциллополярограммах тиолов: тиогликолевой и тиоуксусной кислот, тиогликолята натрия, цистеина и др. ^{53, 213, 214}. Некоторые из S-метилзамещенных тиомочевин в щелочных растворах тоже давали катодный пик, подобный тиольному ⁵². Последний обусловлен восстановлением меркаптида ртути, возникающего при взаимодействии тиолов со ртутью на поверхности электрода. В тех же работах ^{213, 214} изучали осциллополярографическое поведение веществ, содержащих в молекуле тиольную и тионную группировки одновременно, таких как диэтилдитиокарбамат натрия, К-этилксантогенат и диизопропилксантогендисульфид. Их поведение в щелочных и кислых средах напоминает поведение тиомочевинили ее N-замещенных. Различие в форме кривых К-этилксантогената и диэтилдитиокарбамата натрия в кислых растворах практически отсутствует, так как соединения в этих условиях разлагаются с образованием сероуглерода, который и обуславливает электрохимическую активность полярографируемого раствора. В рассмотренных работах ^{52, 53, 212–214} изучена возможность применения осциллографической полярографии для определения при совместном присутствии следующих смесей сераорганических соединений: тиогликолевая кислота и тиомочевина, К-этилксантогенат и диэтилдитиокарбамат натрия, К-этилксантогенат и сероуглерод в сильно щелочных и кислых растворах.

Как уже отмечалось выше, многие органические вещества не восстанавливаются и не окисляются, но тем не менее на осциллополярограммах дают острые пики, обусловленные резким изменением емкости электрода. Такие пики оказались характерными для большинства фосфорорганических соединений, применяющихся в качестве инсектицидов, и могут быть использованы для количественного определения в концентрации до $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л ²¹⁵. В работе ²¹⁵ изучали диметилвые и диэтиловые эфиры фосфорной и тиофосфорной кислот общей формулы.



где R — различные алкильные, арильные или гетерильные заместители, в среде вода — органический растворитель (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и

CH_3COCH_3) в отношении 1 : 1, фоном служили 0,2 М растворы HCl , KCl и NaOH . Было замечено, что пики на кривых более устойчивы во времени у тиоаналогов, по сравнению с фосфатами, и в среде HCl и KCl , чем в щелочах.

В условиях осциллографической полярографии изучали поведение семи- и тиосемикарбазонов карбонильных соединений²¹⁶, фенолгидразонов пировиноградного альдегида и этилового эфира дикетомасляной кислоты²¹⁷, 5-нитрослизевой кислоты и ее метилового эфира²¹⁸, некоторых соединений, содержащих в молекуле нитро- и азометиную группировки⁶⁴, азокрасителя эриохром — черный²¹⁹, нитро- и аминотерефталатов²²⁰, нитрилов акриловой, винилакриловой и коричной кислот¹⁰⁵, органических аналитических реагентов: 1-нитрозо-2-нафтола²²¹, динатриевой соли 1-нитрозо-2-нафтол-3, 6-дисульфоновой кислоты²²², купферона¹⁰⁷ и различных гетероциклов: индолицинов²²³, аминокбензотриазолов^{224–226}, пиразина²²⁷, производных 4,4-бис-(триазиниламино)-стильбен-2,2-дисульфокислоты²²⁸ и пиримидонов²²⁹.

Результаты изучения поведения органических веществ в условиях осциллографической полярографии в работах^{216, 218, 227} и особенно⁶⁴ показывают, что форма кривых для органических деполаризаторов в общем случае зависит от их концентрации, рН раствора, природы растворителя и концентрации фонового электролита. Тот факт, что форма осциллополярোগраммы зависит от условий полярографирования и концентрации деполаризатора, которая при анализе не всегда известна, позволяет усомниться в эффективности применения так называемого осциллополярোগрафического атласа для целей идентификации органических веществ. Такой атлас²³⁰ был основан на предположении, что форма осциллополярোগраммы является специфической для данного вещества или ряда структурно-родственных веществ, и предлагался для качественного обнаружения органических деполаризаторов.

Для целей количественного определения осциллографическую полярографию применяли, кроме того, при анализе α , β -непредельных кетонов, содержащихся в товарном метилизобтилкетоне²³¹, различных веществ, обладающих свойствами проявителей в фотографии, таких как, например, гидрохинон, *p*-аминофенол^{232, 233}, фенидон²³³, веществ, являющихся сенсибилизаторами^{234, 235}, тетраэтилтиурамдисульфида в присутствии элементарной серы в органических экстрактах²³⁶. В обзоре²³⁴ обсуждены различные варианты применения одно- и многоимпульсной осциллографической полярографии для анализа проявителей, стабилизаторов и цветных компонентов проявления в фотографическом процессе и полиэтиленгликолей, являющихся химическими стабилизаторами в производстве кинофотоматериалов. В последнем случае установлена эмпирическая зависимость между поверхностной активностью вещества, и следовательно, высотой пиков адсорбции-десорбции на осциллополярোগраммах и молекулярным весом полиэтиленгликолей.

При изучении осциллографического поведения некоторых органических двухосновных кислот с общей формулой $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$, где $n=0, 1, 2, 3, 4$ — было найдено, что такие кислоты, как щавелевая, малоновая, янтарная и адипиновая на фоне NaClO_4 в присутствии ионов Ge дают на осциллополярোগраммах четкие пики восстановления. Сам германий в слабо кислых средах неактивен, и его присутствие не мешает анализу, а, наоборот, увеличивает высоту пика дикарбоновой кислоты вследствие каталитического действия на разряд на электроде.

Высоты пиков зависят от концентрации деполаризаторов катализатора, буферной емкости и кислотности раствора и природы индифферентного электролита. Обнаружено, что с увеличением числа $-\text{CH}_2$ -групп в

молекуле органической кислоты в ряду малоновая — янтарная — адипиновая происходит постепенное уменьшение каталитического пика и смещение его потенциала к более отрицательным значениям²³⁷.

Осциллографическая полярография была успешно применена для количественного анализа трех стереоизомерных форм 1,4-дистирилбензола при совместном присутствии²³⁸. Эти стереоизомеры на классических полярограммах дают волны с близкими значениями потенциалов полуволн. Однако, если применять съемку дифференциальных осциллополярограмм, то возможно селективное определение *цис-цис*- и *цис-транс*-изомеров в смеси (*транс-транс*-изомер отделяется вследствие низкой растворимости в полярографируемой среде) при условии, что относительное содержание *цис-цис*-формы не превышает 75—80%.

Следует отметить, что анализ органических соединений методом осциллографической полярографии имеет ряд специфических особенностей, которые частично уже обсуждались выше. Фактор адсорбируемости частиц деполяризатора на поверхности электрода объясняет появление двух составляющих тока восстановления — поверхностной (острый пик) и объемной (с диффузионным шлейфом)^{64, 117}. Поскольку осциллографическая полярография обладает достаточно высокой разрешающей способностью по потенциалам (которая в случае процессов с участием адсорбции частиц деполяризатора возрастает), то по форме кривых в последнем случае можно сделать ошибочный вывод о присутствии двух электроактивных веществ в растворе. Отмеченные особенности поведения органических веществ в условиях осциллографической полярографии необходимо учитывать при разработке методик анализа с ее применением.

* * *

Развитие современной радиоэлектроники обусловило возможность создания целой гаммы новых приемов в осциллографической полярографии, которые намного расширили область практического применения этого метода.

Необходимо учитывать, однако, что каждый из методов имеет свои недостатки и ограничения⁴. Особо следует отметить те методы, которые имеют наибольшую перспективу в аналитической химии. Это, прежде всего, метод с дробным дифференцированием осциллографической кривой, позволяющий исключить переходные диффузионные составляющие и тем самым выгодно изменять ее форму, метод с автоматической и регулируемой компенсацией объемного сопротивления раствора, позволяющий полярографировать неводные растворы, а также метод со ступенчатой формой поляризующего напряжения, устраняющий влияние тока фона. Следует отметить, что осциллографическая полярография с треугольной разверткой напряжения имеет определенное преимущество перед методом с пилообразной формой поляризующего напряжения, поскольку она дает возможность получать информацию о катодном и анодном процессах одновременно.

Основные достижения осциллографической полярографии связаны не только с созданием новых методов измерений. Разработка способов повышения чувствительности, основанных на адсорбции частиц деполяризатора, действии различных высаливателей или каких-либо других приемах концентрирования определяемого вещества на поверхности электрода показывает, что возможности осциллополярографии еще далеко не исчерпаны. Необходимо отметить также важность изучения различных факторов, определяющих форму осциллографической полярограммы, учет которых необходим в качественном и количественном анализе растворов.

Обзор работ показал, что осциллографическая полярография с успехом может быть применена для изучения электрохимических процессов, осложненных быстрыми химическими реакциями, протекающими наряду с переходом электронов на деполяризатор. Однако интерпретация осциллополюграмм, получаемых с этой целью, в случае органических соединений, способных адсорбироваться на поверхности электрода, остается пока что сложной, и требуется дальнейшая работа в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Будников, Усп. химии, **33**, 1371 (1964).
2. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, «Мир», М., 1965.
3. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, Изд. МГУ, М., 1965.
4. Г. К. Будников, М. Р. Вяселев, в сб. Исследования по электрохимии и электрохим. методам анализа, вып. 2, изд. КГУ, Казань, 1968, стр. 62.
5. Ю. М. Каргин, Зав. лаб., **28**, 1029 (1962).
6. С. Б. Цфасман, Электронные полярографы, Металлургиздат, М., 1960.
7. R. Kalvoda, Technika oscilopolarografických metení, SNTL, Praha, 1963.
8. R. Kalvoda, Techniques of Oscillographic Polarography, Elsevier, Amsterdam, 1965.
9. D. Hume, Analyt. Chem., **36**, 200 (1964).
10. Chem. Zvesti, **14**, № 11—12 (1960).
11. Там же, **16**, № 4—5 (1962).
12. Там же, **18**, № 5—6 (1964).
13. A. Morales, F. Gonzales, J. Electroanal. Chem., **13**, 418 (1967).
14. H. Davis, R. Rooney, J. Polarograph. Soc., **8**, 25 (1962).
15. Ю. М. Каргин, Теория и практика полярографического анализа, Изд. Штиинца, Кишинев, 1962, стр. 243.
16. Я. П. Гохштейн, А. Ф. Волков, С. В. Кузьмин, В. А. Янчевский, Зав. лаб., **25**, 1008 (1959).
17. H. Davis, J. Seaborn, Electronic Engng., **25**, 314 (1953).
18. А. А. Габович, В. Г. Эдигер, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, **26**, 123 (1962).
19. Н. М. Поздеев, Разностный метод осциллографической полярографии, Изд. Баш. филиала АН СССР, Уфа, 1959.
20. С. Б. Цфасман, Зав. лаб., **26**, 1064 (1960).
21. C. Mann, Analyt. Chem., **33**, 1484 (1961).
22. М. Р. Вяселев, Кандид. диссерт., Каз. Авиац. ин-т, Казань, 1965.
23. J. Barker, J. Jenkins, Analyst, **77**, 685 (1952).
24. J. Barker, Analyt. chim. acta, **18**, 118 (1957).
25. Р. Ш. Нигматуллин, М. Р. Вяселев, Ж. аналит. химии, **19**, 545 (1964).
26. М. Р. Вяселев, Там же, **20**, 1048 (1965).
27. М. Р. Вяселев, Зав. лаб., **31**, 21 (1965).
28. J. Christie, P. Lingane, J. Electroanal. Chem., **10**, 176 (1965).
29. P. Lingane, J. Christie, Там же, **10**, 270 (1965).
30. Л. Я. Шекун, ЖФХ, **36**, 455 (1962).
31. Р. Ш. Нигматуллин, Материалы II совещ. по полярографии, Казань, Изд. КГУ, 1962, стр. 98.
32. Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, ДАН, **131**, 601 (1960).
33. J. E. Randles, Trans. Faraday Soc., **44**, 327 (1948).
34. A. Ševčík, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **13**, 349 (1948).
35. А. И. Мирошников, Кандид. диссерт., КГУ, Казань, 1963.
36. Р. Ш. Нигматуллин, Кандид. диссерт., КГУ, Казань, 1953.
37. Р. Ш. Нигматуллин, Е. Ф. Базлов, см.³¹, стр. 99.
38. Р. Ш. Нигматуллин, ДАН, **151**, 1383 (1963).
39. Р. Ш. Нигматуллин, А. И. Мирошников, Г. А. Филатова, Г. К. Будников, Труды Каз. авиац. ин-та, 1968, вып. 94, 156.
40. А. И. Мирошников, Г. Г. Габсалимов, В. А. Михайлов, Э. И. Султанов, Л. Б. Елизаров, Зав. лаб., **33**, 382 (1967).
41. P. Valenta, J. Vogel, Chem. Listy, **54**, 1276 (1960).
42. Физические методы анализа следов элементов, под ред. Дж. Моррисона, «Мир», М., 1967.
43. И. М. Коренман, Аналитическая химия малых концентраций, «Химия», М., 1967, стр. 34.
44. В. О. Арутюнов, Измерит. техника, **1967**, № 9, стр. 3.
45. А. И. Каменев, В. Б. Лукьянов, В. Н. Фигуровская, Е. Н. Виноградова, Ж. аналит. химии, **21**, 535, 793 (1966).

46. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966.
47. R. Kalvoda, G. Budnikov, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **28**, 838 (1963).
48. R. Kalvoda, G. Budnikov, Abhand. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, 1964, № 1, in Polarographie in Chemotherapie, Biochem., Biologie, стр. 459.
49. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, ЖОХ, **33**, 1396 (1963).
50. М. Р. Вяселев, Г. К. Будников, Ю. П. Китаев, ДАН, **162**, 331 (1965).
51. В. И. Гороховская, Л. И. Климова, ЖОХ, **35**, 1909 (1965).
52. В. И. Гороховская, Л. И. Климова, Там же, **35**, 1913 (1965).
53. С. Г. Майрановский, А. Д. Филонова, Электрохимия, **3**, 1397 (1967).
54. R. Kalvoda, J. Ai-Chua, J. Electroanal. Chem., **8**, 378 (1964).
55. Г. К. Будников, Ю. Н. Поляков, Сб. исслед. по электрохим., магнетохим. методам анализа, Изд., КГУ, Казань, вып. 3, 18 (1970).
56. Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина, Тр. Ин-та химии Уральск. филиала АН СССР, 1966, вып. 10, стр. 51.
57. J. Matisik, Chem. zvesti, **18**, 407 (1964).
58. P. Nangpiot, J. Electroanal. Chem., **14**, 197 (1967).
59. H. Sohr, L. Liebetrau, Ztschr. analyt. Chem., **219**, 409 (1966).
60. H. Sohr, Kh. Lohs, J. Electroanal. Chem., **13**, 114 (1967).
61. А. Б. Эршлер, Кандид. диссерт., Ин-т Электрохим., М., 1965.
62. R. Kalvoda, Acta chim. Acad. Scient. Hung., **32**, 293 (1962).
63. В. И. Гороховская, Ж. аналит. химии, **21**, 148 (1966).
64. Г. К. Будников, ЖОХ, **39**, 1912 (1969).
65. Дж. Семерано, Е. Вианелло, Доклады иностранных ученых (дополн. сборн.), VIII Менделеевский съезд, М., 1959.
66. R. Nicholson, I. Shain, Analyt. Chem., **36**, 706 (1964).
67. K. Powoll, G. Reynolds, Nature, **205**, 695 (1965).
68. W. T. de Vries, E. Van Dalen, J. Electroanal. Chem., **14**, 315 (1967).
69. A. Hubbard, F. Anson, Analyt. Chem., **38**, 58 (1966).
70. W. T. de Vries, E. Van Dalen, J. Electroanal. Chem., **10**, 183 (1965).
71. Э. Г. Новаковская, Электрохимия, **4**, 336 (1968).
72. M. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2539 (1954).
73. T. Bersins, P. Delahay, Там же, **75**, 1190 (1953).
74. Я. П. Гохштейн, Ю. А. Сурков, Ж. аналит. химии, **9**, 319 (1954).
75. H. Matsuda, Y. Ayabe, Ztschr. Elektrochem., **59**, 494 (1955).
76. Я. П. Гохштейн, ЖФХ, **34**, 1863 (1960).
77. W. Douglas, R. Magee, J. Electroanal. Chem., **4**, 185 (1962).
78. R. Nicholson, I. Shain, Analyt. Chem., **37**, 1351 (1965).
79. П. Делахей, Новые приборы и методы электрохимии, ИЛ, М., 1957.
80. W. Reinmuth, Analyt. Chem., **32**, 1891 (1960).
81. А. Г. Волошин, Электрохимия, **3**, 813 (1967).
82. J. M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. acta, **8**, 905 (1963).
83. J. M. Saveant, Там же, **12**, 154 (1967).
84. А. Г. Волошин, Электрохимия, **4**, 441 (1968).
85. P. Valenta, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **25**, 853 (1960).
86. J. Volke, P. Valenta, Там же, **25**, 1580 (1960).
87. J. M. Saveant, E. Vianello, C. r., 256, 2597 (1963).
88. M. Shuman, Analyt. Chem., **41**, 142 (1969).
89. J. M. Saveant, E. Vianello, Adv. in Polarography, Intersci. Publ. N. Y., **1**, 367 (1960).
90. J. M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. acta, **10**, 905 (1965).
91. R. Nicholson, I. Shain, Analyt. Chem., **37**, 667 (1965).
92. R. Nicholson, I. Shain, Там же, **37**, 178 (1965).
93. R. Nicholson, I. Shain, Там же, **37**, 190 (1965).
94. J. M. Saveant, Electrochim. Acta, **12**, 753 (1967).
95. L. Rampazzo, J. Electroanal. Chem., **14**, 117 (1967).
96. П. Н. Коваленко, Е. М. Циганков, М. М. Евстифеев, Электрохимия, **4**, 828 (1968).
97. Л. С. Копанская, Там же, **3**, 870 (1967).
98. K. Kawamura, Electrochim. Acta, **12**, 1263 (1967).
99. G. Mamantov, J. Strong, F. Clayton, Analyt. Chem., **40**, 488 (1968).
100. А. Г. Волошин, Электрохимия, **4**, 607 (1968).
101. А. Г. Волошин, Там же, **4**, 741 (1968).
102. D. Davis, D. Orleron, Analyt. Chem., **38**, 179 (1966).
103. R. Murray, L. Hiller, Там же, **39**, 1221 (1967).
104. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова, Электрохимия, **4**, 39 (1968).
105. И. Г. Севастьянов, А. П. Томилов, Там же, **2**, 1113 (1966).
106. J. Lawless, M. Hawley, Analyt. Chem., **40**, 948 (1968).

107. П. Н. Коваленко, Ж. П. Анисимова, М. М. Евстифеев, ЖОХ, **38**, 212 (1968).
108. B. Funt, D. Gray, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1337 (1968).
109. A. Kardaš, P. Valenta, J. Volke, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 84 (1966).
110. А. М. Хопин, С. И. Жданов, *Электрохимия*, **4**, 228 (1968).
111. Л. Я. Хейфец, В. Д. Безуглый, Там же, **4**, 1316 (1968).
112. P. Valenta, J. Witwicki, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **24**, 4029 (1959).
113. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., «Наука», 1968, стр. 14.
114. П. Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», 1967.
115. R. Osteryoung, G. Lawer, F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 926 (1963).
116. А. М. Скундин, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, **2**, 1217 (1966).
117. S. Roffia, E. Vianello, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 405 (1967).
118. Г. А. Тедорадзе, Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 23.
119. R. Worschall, I. Shain, *Analyt. Chem.*, **39**, 1514 (1967).
120. R. Worschall, I. Shain, Там же, **39**, 1527 (1967).
121. E. Laviron, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 3717.
122. E. Laviron, Там же, **1968**, 2256.
123. R. Kalvoda, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **34**, 1076 (1969).
124. J. Hale, R. Greef, *Electrochim. Acta*, **12**, 1409 (1967).
125. Г. А. Добренков, Р. К. Банковский, Труды КХТИ, 1960, вып. 29, стр. 43.
126. Г. А. Добренков, Р. К. Банковский, ЖФХ, **37**, 1786 (1963).
127. В. М. Ропот, Е. Г. Чикрызова, Ж. аналит. химии, **20**, 1196 (1965).
128. М. М. Евстифеев, П. Н. Коваленко, Передовые методы хим. технологии и контроля пр-ва, Изд. Ростов-на-Дону, 1964, стр. 121.
129. А. М. Габович, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, **43**, 133 (1966).
130. В. И. Гороховская, В. М. Гороховский, Р. Ш. Нигматуллин, Теория и практика полярографического анализа, Кишинев, **1962**, стр. 233.
131. Е. М. Скобец, М. Ф. Повхан, Укр. хим. ж., **30**, 15 (1964).
132. О. М. Лысенко, В. И. Лысенко, Сб. Научн. Труды Горн.-метал. ин-та цвет. мет., 1965, № 9, 69.
133. R. Rosey, цит. по РЖХим., **1967**, 6, 114.
134. Е. Н. Виноградова, А. И. Каменев, Н. В. Лисенкова, Зав. лаб., **31**, 1180, (1965).
135. М. М. Евстифеев, П. Н. Коваленко, Там же, **31**, 156, (1965).
136. А. М. Габович, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, **43**, 125 (1966).
137. В. П. Гладышев, Г. П. Чикаева, А. М. Устимов, Ж. аналит. химии, **20**, 325 (1965).
138. C. H. Master, *Canad. J. Chem.*, **43**, 405 (1965).
139. G. Whitnack, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 110 (1961).
140. В. В. Жирова, Геохимия, **1965**, 360.
141. G. Goode, J. Herrington, W. Jones, *Analyt. chim. Acta*, **35**, 91 (1960).
142. P. Nagriot, *Chim. analyt.*, **47**, 592 (1965).
143. J. Tyler, *Analyst*, **89**, 775 (1964).
144. А. М. Габович, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, **26**, 95 (1962).
145. L. Busulini, P. Cirello, *Ric. Scient.*, **3**, сер. А, 675 (1965).
146. Е. Г. Игнатенко, П. Н. Коваленко Ж. аналит. химии, **22**, 1496 (1967).
147. G. Kondorelli, S. Gurrieri, S. Musumeci, *Boll. sedute Accad. gioenia sci. natur. Catania*, **9**, 64, 74 (1967).
148. F. Scott, R. Peekema, R. Connally, *Analyt. Chem.*, **33**, 1024 (1961).
149. R. Rooney, *IRA Journal*, **10**, 446 (1962).
150. P. Toren, *Analyt. Chem.*, **40**, 1152 (1968).
151. И. И. Ватаман, Е. Г. Чикрызова, Зав. лаб., **34**, 1178 (1968).
152. G. Spini, R. Bertoglio, S. Fulle, *Ann. Chimica*, **59**, 30 (1969).
153. K. Kawamura, *Japan Analyst*, **15**, 114 (1966).
154. Г. Н. Бабкин, А. Х. Исхакова, Изв. вузов, химия и хим. технол., **9**, 876 (1966).
155. Е. Г. Игнатенко, П. Н. Коваленко, Г. С. Бабушкина, Е. М. Цыганков, Материалы совещ. работников вузов и Зав. лаборат. Юго-Востока СССР, Ростов-на-Дону, РГУ, 1968, стр. 32.
156. Г. С. Бабушкина, П. Н. Коваленко, Е. Г. Игнатенко, Е. М. Цыганков, Там же, стр. 33.
157. T. Florenze, *Analyt. Chem.*, **34**, 496 (1962).
158. И. Я. Путнинь, Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1965**, 552.
159. И. Я. Путнинь, Л. К. Лепинь, А. Я. Озолинь, Изв. АН ЛатССР, сер. хим. **1968**, 270.
160. R. Magee, J. Beattie, *Analyt. chim. Acta*, **28**, 253 (1963).
161. С. И. Синякова, Л. С. Чулкина, Ж. аналит. химии, **23**, 841 (1968).

162. З. С. Фролова, Т. Т. Шлеина, М. М. Бузланова, Зав. лаб., **34**, 412 (1968).
163. Л. С. Чулкина, С. И. Снякова, Ж. аналит. химии, **24**, 247 (1969).
164. W. Douglas, R. Magee, J. Electroanal. Chem., **5**, 171 (1963).
165. Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина, Тр. Ин-та химии, УФ АН СССР, **1966**, вып. 10, 81.
166. Я. П. Гохштейн, Л. А. Генкина, А. М. Дёмкин, Зав. лаб., **25**, 1042, (1959).
167. П. Н. Коваленко, Е. Г. Игнатенко, Укр. хим. ж., **32**, 213 (1966).
168. Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина, Материалы отрасл. совещ. по применению физ.-хим. методов в хим. пром-сти, ИРЕА, М., 1968, стр. 157.
169. R. Bertoglio, S. Fulle, G. Spini, App. Chimica, **58**, 3 (1969).
170. В. И. Гороховская, Труды КХТИ, 1962, вып. 30, 185.
171. Ю. М. Гаврилко, П. Н. Коваленко, К. Н. Багдасаров, Укр. хим. ж., **32**, 514 (1962).
172. Ю. М. Гаврилко, П. Н. Коваленко, К. Н. Багдасаров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 236 (1965).
173. П. Н. Коваленко, К. Н. Багдасаров, Ю. М. Гаврилко, в сб. Электрохим. и оптич. методы анализа сточн. вод и электролитов, Ростов-на-Дону, 1967, стр. 176.
174. А. М. Дёмкин, С. И. Снякова, Электрохимия, **3**, 1175 (1967).
175. V. Athavall, R. Dhaneshwar, C. Radmanabha jyer, J. Electroanal. Chem., **11**, 291 (1966).
176. П. Н. Коваленко, Л. Т. Ажила, М. М. Евстифеев, Ж. неорган. химии, **11**, 2689 (1966).
177. Л. Т. Ажила, Канд. диссерт., Ростов-на-Дону, РГУ, 1966.
178. П. Н. Коваленко, Л. Т. Ажила, М. М. Евстифеев, Г. Е. Бабакова, см. 173, стр. 146.
179. П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеев, Л. Т. Ажила, Ж. П. Анисимова, см. 173, стр. 164.
180. Л. Т. Ажила, П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеева, Ж. аналит. химии, **23**, 376 (1968).
181. П. Н. Коваленко, Л. И. Бученко, И. Д. Козирод, М. М. Евстифеев, см. ¹⁵⁵, стр. 29.
182. Л. И. Бученко, П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеев, см. ¹⁵⁵, стр. 44.
183. Е. М. Циганков, см. ¹⁵⁵, стр. 34.
184. Л. Т. Ажила, П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеев, см. ¹⁵⁵, стр. 39.
185. Е. М. Скобеч, В. А. Чёрный, М. Ф. Повхан, см. ¹⁶⁸, стр. 230.
186. Ю. С. Городецкий, А. А. Переверзев, Электрохимия, **2**, 857 (1966).
187. В. П. Гладышев, Г. Г. Киселева, Тр. ин-та хим. наук АН КазахССР, **6**, 184 (1960).
188. А. М. Габович, Ю. С. Ляликов, Тр. Кишинев. с.-х. ин-та, **43**, 137 (1966).
189. И. А. Церковницкая, В. Н. Епимахов, Зав. лаб., **31**, 1178 (1965).
190. И. А. Церковницкая, В. Н. Епимахов, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **16**, 145 (1968).
191. А. М. Габович, Там же, **16**, 155 (1968).
192. Ю. С. Ляликов, О. А. Аржентарь, Л. С. Копанская, Зав. лаб., **34**, 132 (1968).
193. Е. Г. Чикрызова, Л. С. Копанская, Ж. аналит. химии, **23**, 394 (1968).
194. Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина, Тр. Ин-та химии Уральск. филиала АН СССР, **1967**, вып. 14, стр. 155.
195. J. Woodroffe, Talanta, **11**, 967 (1964).
196. P. Silvestroni, J. Carelli, J. Electroanal. Chem., **15**, 317 (1967).
197. А. Г. Волошин, Зав. лаб., **32**, 507 (1966).
198. Б. А. Киселев, Химия сераорган. соединений, содерж. в нефтях и нефтепрод., **6**, «Химия», 1964, стр. 97.
199. В. М. Гороховский, Р. К. Исмагилова, Ж. аналит. химии, **21**, 87 (1966).
200. Б. И. Архангельская, В. И. Гороховская, Л. И. Климова, Тр. КХТИ, **1967**, вып. 36, 72.
201. R. Rooney, J. Polarograph. Soc., **10**, 49 (1964).
202. А. П. Дьякова, А. Н. Харин, см. ¹⁵⁵, стр. 36.
203. C. Pahl, J. Electroanal. Chem., **14**, 329 (1967).
204. R. Stein, J. Electrochem. Soc., **106**, 528 (1958).
205. G. Hills, I. Oxley, D. Turner, Silicates. Ind., **26**, 559 (1961).
206. D. Mapping, E. Mamontov, J. Electroanal. Chem., **7**, 107 (1964).
207. И. И. Нарышкин, В. П. Юркинский, Б. С. Явич, Электрохимия, **2**, 864 (1966).
208. M. Francini, S. Martini, C. Monfrini, Electrochim. Metallorum, **2**, 3 (1967).
209. M. Francini, S. Martini, C. Monfrini, Там же, **2**, 325 (1967).
210. Ch. Mann, Analyt. Chem., **36**, 2424 (1964).
211. J. Heyrovsky, Adv. in Polarography, Pergamon Press, **1**, 24 (1960).

212. Л. И. Климова, В. И. Гороховская, Тезисы докладов на 5-м Совещ. по орган. электрохим., М., 1964, стр. 36.
213. Л. И. Климова, Кандид. Диссерт., КГУ, Казань, 1966.
214. В. И. Гороховская, Л. И. Климова, Труды КХТИ, **36**, 76 (1967).
215. P. Nangriot, *Analyt. chim. Acta*, **31**, 166 (1964).
216. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, В. А. Михайлов, Т. В. Троепольская, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1967**, 292.
217. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, Л. И. Маслова, Там же, 1967, 1911.
218. А. А. Альбота, Ю. С. Ляликов, Изв. АН МолдССР. Сер. биол. хим., 1964, № 11, 24.
219. Е. Г. Скобец, В. И. Иващенко, М. Ф. Повхан, ДАН ССР, **11**, 1491 (1964).
220. Я. И. Турьян, Ю. А. Вахрушев, сб. Полупродукты для полиамидов, химия и техн. полупродуктов орг. синтеза, Госхимиздат, 1963, стр. 252.
221. Ж. П. Анисимова, П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеев, см. ¹⁵⁵, стр. 37.
222. П. Н. Коваленко, Ж. П. Анисимова, М. М. Евстифеев, Э. В. Николаенко, см. ¹⁵⁵, стр. 40.
223. В. М. Гороховский, В. И. Гороховская, Р. Ш. Нигматуллин, см. ¹⁵, стр. 63.
224. В. И. Гороховская, Труды КХТИ, 1960, вып. 29, 14.
225. В. И. Гороховская, ЖОХ, **32**, 3859 (1962).
226. В. И. Гороховская, Там же, **32**, 3852 (1962).
227. A. Furlani, E. Serpa, L. Sectili, *Ric. Sci.*, **7**, 543 (1964).
228. G. Palyi, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **55**, 29 (1968).
229. Г. К. Будников, ЖОХ, **38**, 2431 (1968).
230. L. Molnar, *Chem. Zvesti*, **16**, 264 (1962).
231. R. Naumann, *Ztschr. analyt. Chem.*, **233**, 183 (1968).
232. В. М. Гороховский, В. И. Гороховская, Р. Ш. Нигматуллин, см. ¹⁵, стр. 83.
233. Н. М. Кузовенко, Кандид. Диссерт., КГУ, Казань, 1967.
234. В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, А. М. Галимова, см. ¹⁶⁸, стр. 77.
235. В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, Журнал научной и прикл. фотографии и кинематографии, **8**, 149 (1963).
236. A. Taulog, *Talanta*, **11**, 894 (1964).
237. В. Н. Епимахов, Ж. аналит. химии, **23**, 1708 (1968).
238. В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый, Там же, **22**, 935 (1967).

Казанский гос. университет
им. В. И. Ульянова-Ленина