Каталиститические токи восстановителя в инверсионной вольтамперометрии в растворах аскорбиновая кислота – ионы металлов (II) и их кинетические характеристики

Зайцев П. М. ***Красный Д. В., Сурмелева К. В. и Гончаренко Е. А.***
НПП «Эконикс» 119071, РФ, Москва, Ленинский пр-т, д.31, стр.4

В прямой вольтамперометрии используются каталитические токи окислителей для повышения чувствительности определения компонентов на 1 – 3 порядка. В инверсионной вольтамперометрии с накоплением в растворах ионов металлов эту роль могут выполнять соединения, способные восстанавливать до исходного валентного состояния продукты электрохимического окисления накопленных на рабочем электроде атомов металлов с последующим их электрохимическим окислением. Возникающий при этом избыточный ток называется каталитическим током восстановителя.

До нашей публикации [1] нам не удалось найти сведения в литературе о каталитических токах восстановителя в инверсионной вольтамперометрии.

Возникновение каталитического тока восстановителя, такого как аскорбиновая кислота (АК), исследовалось в растворах HCl, содержащих ионы металлов [II] – Cu, Cd, Hg, Pb, Zn. Величину тока аналитического сигнала на углеситаловом вращающемся рабочем электроде в методе инверсионной переменнотоковой вольтамперометрии с накоплением регистрировали анализатором Экотест-АВЛ, разработанном НПП «Эконикс». Из изученных ионов металлов в присутствии АК аналитический сигнал увеличивается примерно в 4 – 5 раз только в растворах ионов Cu^{2+} и Hg^{2+}. Наблюдаемое увеличение аналитического сигнала происходит при участии одновалентных ионов, у которых нормальный окислительный потенциал ОВ-пар Cu^{+}/Cu^{2+} и $Hg^{2+}{}_{2}/2Hg$ заметно превышает таковой у АК. Это обеспечивает их быстрое восстановление АК до нулевой валентности и повышение тока сигнала. Аналитический сигнал на вольтамперограмме при данной скорости развертки потенциала характеризуется суммарным количеством электричества и продолжительностью его образования.

Выведена формула расчета константы (k) скорости восстановления АК применительно к ионам Cu^{+}, участвующим в возникновении каталитического тока восстановителя. Для этого использовали количество электричества в кулонах, соответствующее на вольтамперограмме площади правой половине пика электроокисления атомов меди на электроде. Для расчета величины k на площади половины пика размещали два прямоугольных треугольника (большой и малый), заполняющие всю площадь указанной половины пика. Треугольники имели общий катет, соответствующий времени образования половины пика.

Формула расчета имеет вид:

$$k = \frac{2(H'' + h'') - (H' + h')}{(H' + h') \cdot t \cdot [AK]},$$

где H' и H'' – высоты катетов больших треугольников пика соответственно для раствора без и в присутствии АК, мкА; h' и h'' - высоты катетов соответственно в малых треугольниках, мкА; t – длина общего катета треугольников, с; 2 – различие в количестве электронов окисления атомов меди растворах без и в присутствии АК.

Величина k равна:

$$k = 32{,}4 \text{ дм}^3/\text{М}\cdot\text{с}$$

1. Зайцев П. М., Красный Д. В. Сурмелева К. В. VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды, Йошкар-Ола, 2009, с. 97 – 98.