

К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ МЕТОДОВ
И ИХ ОСОБЕННОСТЕЙ

А.Г. Стромберг

В литературе отсутствует достаточно полная и строгая классификация вольт-амперных методов и их особенностей. В данной работе делается попытка классификации вольт-амперных методов, которая бы в достаточной степени удовлетворяла требованиям полноты и чистоты и основывалась на правилах логики (правила деления объема понятия) [1].

Под термином "вольт-амперные методы" (ВАМ) мы понимаем электрохимические методы, в которых измеряемым свойством электрохимической системы является неравновесный потенциал при протекании тока или, наоборот, ток при данном неравновесном потенциале.

В основу предлагаемой естественной классификации вольт-амперных методов положены явления на границе раствор-электрод и в качестве основания- деления рассматриваются наиболее существенные факторы (признаки), которые влияют на характер явлений, протекающих на этой границе. В определении того, какие признаки являются существенными, мы руководствовались общественно-исторической практикой и нашим личным опытом работы в области вольт-амперных методов анализа и исследования. Нами рассмотрено 12 признаков (уровней), которые распределены по четырем группам (ступеням).

Каждый последующий признак (уровень) является дальнейшей детализацией вольт-амперных методов и их особенностей. Рациональное наименование варианта ВАМ и его особенностей целесообразно образовывать путем приписывания к основному корню слова (ВАМ) сокращенных названий различных классификационных особенностей в порядке расположения уровней^I).

I) В рассматриваемой работе не затрагивается вопрос о целесообразной практической терминологии для различных вариантов ВАМ и их особенностей.

В первую ступень входят четыре уровня, связанные с особенностями тока и потенциала, используемых в измерениях.

1-й уровень. По типу используемого тока различают ВАМ постоянного тока (ВАМ ПСТ) и ВАМ переменного тока (ВАМ-ПЕР).

2-й уровень. По характеру изменения тока или потенциала ВАМ постоянного тока разделяются на варианты: потенциостатический (ПТС)²⁾; с линейно меняющимся со временем потенциалом (ЛМП); с нелинейно меняющимся потенциалом (НМП); гальваностатический (ГЛС); с линейно меняющимся током (ЛМТ); с нелинейно меняющимся током (НМТ).

По форме переменного тока ВАМ переменного тока целесообразно разделить на ВАМ синусоидального переменного тока (СНВ); ВАМ квадратно-волнового тока (КВВ); ВАМ треугольного волнового тока (ТРВ) и другие формы переменного тока. Эти варианты ВАМ используются иногда без дополнительных устройств в электрохимических измерениях, но из-за большого емкостного тока их использование при низких концентрациях вещества в растворе является затруднительным.

3-й уровень. По особенностям регистрации сигнала для рассмотренных на втором уровне шести вариантов ВАМ-ПСТ различают на 3-м уровне случаи: регистрация с помощью самописца с пером (РСМ); осциллографическая регистрация (ОСЦ).

Для переменного тока синусоидальной формы различают на 3-м уровне следующие особенности регистрации сигнала: регистрация полного сигнала (РСП); регистрация активной составляющей - вектор полярография (РАС); регистрация второй гармоники - полярография переменного тока на второй гармонике (Р2Г); регистрация низко частотной составляющей модулированного высокочастотного тока - высокочастотная полярография (РНЧ) [2].

Для квадратно-волнового тока различают: регистрации в конце полупериода - квадратно-волновой полярографии (РКП); регистрации

2) В литературе используются также термины хроногальванометрический (для потенциостатического метода) и хронопотенциометрический (для гальваностатического метода). В этих названиях подчеркивается характер изменения измеряемого, а не приложенного к ячейке потенциала или тока. В данной статье используется второй способ названия вариантов ВАМ.

выделенных импульсов в конце полупериода – импульсной полярографии (ИМП). Для переменного тока треугольной формы деление на 3-м уровне пока отсутствует.

4-й уровень. По особенностям регистрации преобразованного сигнала для каждого из 19 вариантов ВАМ, рассмотренных на 3-м уровне, следует различать на 4-м уровне: регистрация непреобразованного (первичного) сигнала (РНС); регистрация производной от сигнала по времени – дифференциальные методы (ДИФ); регистрация разности сигналов на двух электродах – разностные методы (РЗН)

Всего после первой ступени (после четырех уровней) получается 57 вариантов ВАМ, различающихся особенностями используемого тока и способа регистрации.

Рациональная запись варианта ВАМ после I-й ступени

ВАМ – ПЕР – СНВ – ИМП – ДИФ

означает импульсную полярографию с дифференциальной полярограммой. Запись ВАМ – ПСТ – ИМП – ОСЦ – РЗН означает полярографию постоянного тока с линейно меняющимся потенциалом с осциллографической записью с использованием разностной схемы.

Основная классификация ВАМ по характеру используемого тока и аппаратуры (характер внешнего тока, особенности регистрации сигнала) заканчивается на первой ступени. Однако целесообразно продолжить классификацию особенностей вариантов ВАМ, выделенных на первой ступени, в последующих трех ступенях и восьми уровнях.

Во вторую ступень входят три уровня (5,6,7), которые характеризуют особенности исследуемой электрохимической системы, т.е. природу рассматриваемого вещества на электроде и растворитель. Каждый из 57 вариантов ВАМ (ВАМ-I), полученных на I-й ступени, различается на трех уровнях 2-й ступени следующими особенностями.^{I)}

5-й уровень. По направлению потока вещества (массо-передачи) различают прямой метод (ВАМ-I-ПРМ) и обратный метод (ВАМ-I-ОБТ). Под термином "прямой" условимся опинимать поток вещества из раствора на электрод; "обратный" – из электрода в раствор. Электродный процесс может быть в каждом из этих случаев анодным или катодным

I) Под термином ВАМ-I понимается любой из 57 вариантов ВАМ согласно классификации на I-й ступени.

в зависимости от природы вещества (катион, анион).

6-й уровень. По агрегатному состоянию вещества на электроде различают два случая: когда исследуемое вещество на электроде находится в виде жидкого раствора вещества в электроде (например, в виде амальгамы или жидкого сплава ЖДВ); или в твердом состоянии (ТВВ).

7-й уровень. В зависимости от природы растворителя различают: водные растворы (ВДР); неводные растворы (НВР); смеси расплавленных солей (РСЛ). Всего 12 особенностей на трех уровнях 2-й ступени.

Запись ОБТ - ЖДВ - НВР после названия одного из 57 вариантов вольт-амперометрии первой ступени (ВАМ-I) означает, что рассматривается обратный метод (растворение вещества с электрода), когда полученное вещество, участвующее в электродной реакции, находится на электроде в жидком виде (жидкий металл, сплав, амальгама), причем используется неводный раствор.

В третью ступень входят три уровня (8,9,10), которые характеризуют существенные особенности электрохимической ячейки, влияющие на границу раствор-электрод. Каждый из 57 вариантов ВАМ первой ступени с учетом 12-ти особенностей второй ступени (всего 684 варианта и особенностей ВАМ-I,II) может дополнительно отличаться следующими особенностями на трех уровнях третьей ступени.

8-й уровень. В зависимости от агрегатного состояния электрода различают: жидкий электрод (ЖДЭ) и твердый электрод (ТВЭ).

9-й уровень. По форме жидкого электрода различают: сферический электрод (обычно ртутная капля) (СФР); пленочный электрод (обычно пленка ртути на серебряной подложке) (ПЛН). По особенностям твердого электрода различают: электроды из графита или инертного металла - графит, платина и др. (ГРФ); пастовый электрод (ПСТ).

10-й уровень. В зависимости от характера относительного движения электрода и раствора следует отличать: электроды без конвективной доставки вещества к электроду, т.е. стационарный электрод без перемешивания раствора (СТЦ); с конвективной доставкой вещества к электроду или его отвода от поверхности электрода (КНВ). Конвекция раствора вблизи поверхности электрода может осуществляться как движением электрода (вибрирование, вращение, в частности, вращающийся дисковый электрод), так и движением раствора (перемешивание раствора мешалкой, пузырьками газа, циркуляцией раствора через капилляр с электродом в циркуляционном электролизере и т.д.). Эти особенности в рассматриваемой классификации не

различаются, кроме одного случая, из-за его большой практической важности. Среди различных сферических жидких электродов с конвективным перемешиванием выделим капающий ртутный электрод (КАП), который широко используется в классической полярграфии.

Запись: ЖДЭ - СФР - КАП - после одного из 684 вариантов ВАМ-I, II означает, что дополнительной особенностью этого варианта ВАМ после III - й ступени является использование жидкого ртутного электрода в форме сферы в виде капающего электрода. Таким образом, после третьей ступени получается 9 дополнительных особенностей, а всего после трех ступеней на IO-м уровне имеется около 7000 вариантов и особенностей вольт-амперных методов^{I)}.

В четвертую ступень входят два уровня, которые характеризуют механизм электродного процесса. Каждый из 7000 вариантов и особенностей ВАМ-I, II, III после трех рассмотренных выше ступеней может различаться еще механизмом электродного процесса на границе раствор-электрод.

II-й уровень. В зависимости от характера основных лимитирующих стадий электродного процесса следует различать: обратимый процесс, когда лимитирующей стадией является доставка вещества к поверхности или отвод вещества от поверхности электрода (ОБР); квазиобратимый процесс, когда наряду с доставкой или отводом вещества лимитирующей стадией является двухсторонняя электрохимическая реакция (КВЗ); необратимый процесс, когда наряду с доставкой или отводом вещества лимитирующей стадией является односторонняя электрохимическая реакция (НБС).

I) В четвертую ступень можно включить еще один дополнительный уровень (подуровень), характеризующий размеры электрода и раствора с точки зрения диффузии в перемешиваемой среде, а именно, конечный и бесконечный размер среды. При этом для жидкого электрода в перемешиваемом растворе получается дополнительно четыре варианта; для твердого электрода в перемешиваемом растворе и для жидкого электрода в перемешиваемом растворе - дополнительно два варианта.

12-й уровень. В зависимости от характера дополнительных лимитирующих стадий, осложняющих основной электродный процесс (см. II уровень), различают: неосложненный процесс (БДК); предшествующую химическую реакцию (ПРД) (в прямом ВАМ это может быть, например, диссоциация комплексов в растворе и в обратной ВАМ - диссоциация интерметаллических соединений в ртути); последующую химическую реакцию (ПСЛ); адсорбцию поверхностно-активных веществ (АДС) и другие дополнительные стадии. Всего 12 особенностей электродного процесса на двух уровнях 4-й степени.

Согласно рассмотренной классификации для каждого из 57 вариантов ВАМ-I в первой степени может быть около 1300 особенностей, на последующих трех ступенях. А всего для 57 вариантов ВАМ-I более 70 тысяч особенностей. Это означает, что зависимость полезного сигнала от разных факторов может быть выражена в виде 70 тысяч различных закономерностей (математических уравнений).

Рассмотренная выше естественная классификация позволяет четко разграничить разные варианты вольт-амперных методов с учетом их особенностей. Вместе с тем она показывает общность разных вариантов ВАМ. На основе этой классификации можно планировать научные исследования по развитию вольт-амперных методов, а также планировать порядок изложения разных вопросов вольтамперметрии в различного рода учебных руководствах и монографиях.

Приведенную научную, электрохимическую классификацию можно дополнить еще вспомогательной классификацией (ступенью) по особенностям аналитического применения ВАМ. Этот вопрос в данной статье не будет рассматриваться.

В ы в о д

Предложена достаточно полная и чистая естественная (научная) классификация вольт-амперных методов и их особенностей на основе 12 признаков (уровней), распределенных по четырем группам (ступеням).

Л и т е р а т у р а

1. Б.С.Э. 21, 362, 1953; 628, 1952.
2. Б.С.Брук. Полярнографические методы. Изд-во "Энергия", М-Л, 1965.