

Министерство Образования и социального развития
Республики Казахстан
Кафедра фармакогнозии и химии

ПОЛЯРОГРАФИЯ. РТУТНО-КАПАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД. РОЛЬ МЕТОДА В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ

Подготовила: Касымова Д.
Группа: 205 «Б» ФР
Проверила: Шыназбекова Ш.
С.

Шымкент, 2016 год

План:

Введение

1. Сущность вольтамперометрического анализа
2. Метод полярографии
3. Индикаторные электроды применяемые в полярографии
4. Сущность ртутно-капельного электрода
5. Объяснение уравнения Ильковича
6. Сущность амперометрического титрования
7. Фоновый электролит

Заключение

Список использованной литературы

Введение:

В настоящее время, когда фармацевтическая промышленность, химическая промышленность и химия как наука в нашей стране развиваются небывало быстрыми темпами, особое значение приобретает усовершенствование старых и разработка новых, более совершенных методов анализа, отличающихся высокой чувствительностью, точностью и быстротой получения результатов.

Одним из электрохимических методов анализа, широко применяемых в научно-исследовательских работах по химии и фармации, а также для контроля производства, является полярографический метод.

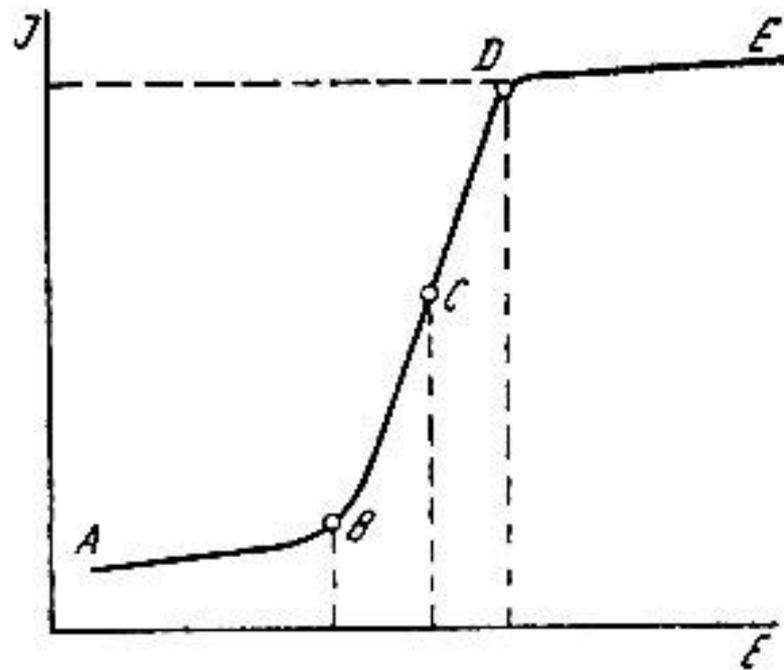
Полярография - физико-химический метод анализа, основанный на получении вольтамперных кривых. Получение вольтамперных кривых производят при помощи полярографов, простых, с визуальным отсчетом величины тока и напряжения и более сложных, с автоматической регистрацией поляризационных кривых.

1. Сущность вольтамперометрического анализа

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составах анализируемого вещества.

Полярографический метод анализа, предложенный в 1922 г. чешским ученым Гейровским, основан на интерпретации кривых сила тока - напряжение, получаемых в процессе электролиза при помощи двух электродов - поляризующегося (микроэлектрод) и неполяризующегося (макроэлектрод).

При прохождении электрического тока через ячейку все процессы протекают на микроэлектроде, в то время как потенциал макроэлектрода и плотность тока на нем практически не меняются. Идеально поляризуемым является ртутный капельный электрод, так как поверхность его и раствор в приэлектродной области периодически обновляются за счет образования одинаковых капель, что создает воспроизводимые условия для электрохимических процессов. Твердые электроды, применяемые вместо ртутного капельного электрода, не обеспечивают такой воспроизводимости вследствие необратимости процессов, происходящих на их поверхности. Если к электродам, погруженным в раствор электролита, прилагать все возрастающее напряжение, то через электролитическую ячейку вначале будет проходить небольшой ток - остаточный (рис. 5, отрезок АВ).



При увеличении напряжения до значения, достаточного для разложения электролита, сила тока резко возрастает (отрезок BCD). Силу тока, при которой достигается полный разряд всех ионов, поступающих в приэлектродное пространство в результате диффузии, называют предельным или диффузионным током

Таким образом, предельный ток пропорционален концентрации определяемого иона в растворе.

Кривая зависимости силы тока от напряжения между электродами называется полярографической кривой или полярографической волной. Величину предельного тока называют высотой волны. По высоте волны определяют концентрацию анализируемого вещества. Напряжение, соответствующее средней точке волны полярограммы, носит название потенциала полуволны $E_{1/2}$. Потенциал полуволны не зависит от концентрации вещества и определяется лишь его природой. Поэтому потенциал полуволны может служить качественной характеристикой присутствующих в растворе ионов. Потенциалы полуволн различных веществ приводятся в специальных таблицах.

По величине предельного тока можно рассчитать концентрацию анализируемого вещества в растворе, пользуясь *уравнением Ильковича:*

Уравнение Ильковича:

$$I_d = 605nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6},$$

где I_d - сила диффузионного тока, мкА;
 n - число электронов;
 C - концентрация, ммоль/л;
 D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;
 m - масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 сек, мг;
 t - время образования капли, сек.

Однако расчетный метод полярографирования не нашел широкого применения вследствие того, что коэффициенты диффузии известны лишь для сравнительно небольшого числа ионов.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования D , m , и t постоянны, поэтому предыдущее уравнение переходит в

$$I_d = k c$$

Метод полярографии

Полярографический метод анализа, предложенный в 1922 г. чешским ученым Гейровским, основан на интерпретации кривых сила тока - напряжение, получаемых в процессе электролиза при помощи двух электродов - поляризующегося (микроэлектрод) и неполяризующегося (макроэлектрод).

Полярография –это один из важнейших методов электрохимических методов анализа.

В основе его лежит процесс электролиза сопровождающий окислением или восстановлением определяемого вещества на поверхности электрода. Если рассматривать электрохимические методы анализа, то можно сказать, что кондуктометрия и потенциометрия не сопровождаются процессами переноса вещества и протекают при силе тока $=0$.

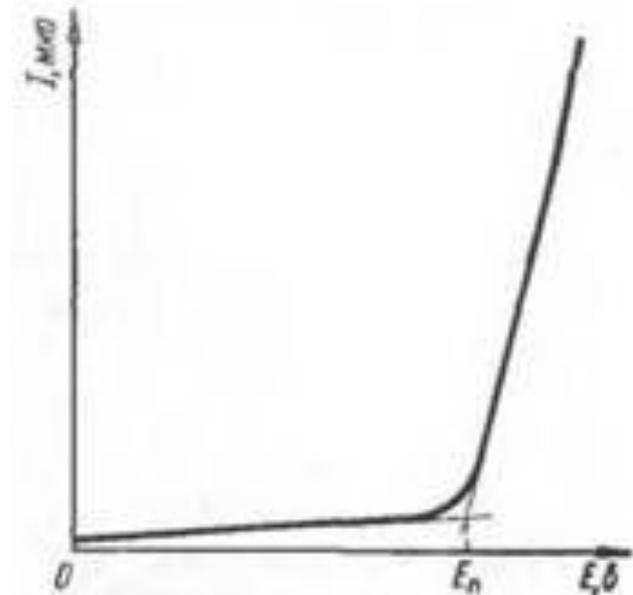
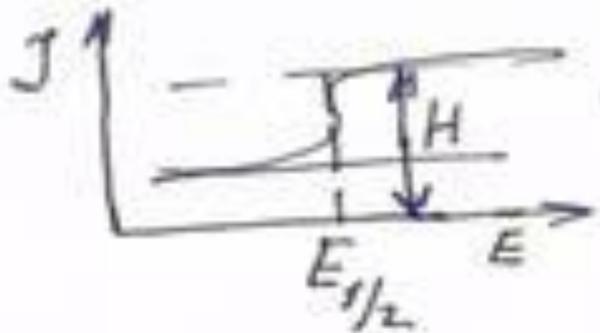


Рис. 1. Кривая зависимости силы тока от напряжения (напряжение разложения E_n).



Вольтамперная кривая в отличие от всех прочих методов позволяет одновременно проводить как качественный, так и количественный анализ.

$E_{1/2}$ -наз. потенциалом полуволны и явл. величиной характеризующей природу определяемого иона.
 h - высота полярографической волны, она зависит от концентрации определенного иона.

Характеристика метода.

1. довольно простой в проведение.
2. обладает высокой точностью.
3. имеет высокую чувствительность.
4. быстр в исполнении (явл. экспрессным).
5. позволяет определять сразу несколько компонентов смеси.
6. можно использовать водные и не водные р-ры.
7. применим для анализа органических в-в.
8. одновременное проведение качественного и количественного анализа.
9. легко поддается автоматическому контролю.
10. возможно не однократное определение состава одной и той же пробы.

Поляризацией называется процесс изменения равновесного электродного потенциала, при прохождении через электролит постоянного электрического тока, что бы пошел электродный процесс нужно приложить напряжение несколько больше чем то что рассчитывается по уравнению Нернста(E^0).

$$E_{\text{реал}} = E^0 + \Delta E$$

$$\Delta E = E_{\text{реал}} - E^0$$

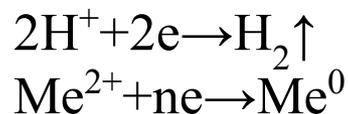
ΔE -потенциал поляризации.

Значение нормального электродного потенциала определяется материалом электрода и может изменяться при изменении его поверхность.

Весь электродный процесс протекающий на электродах или в приэлектродном слое, можно рассматривать как совокупность ряда процессов протекающих при приложенном напряжении.

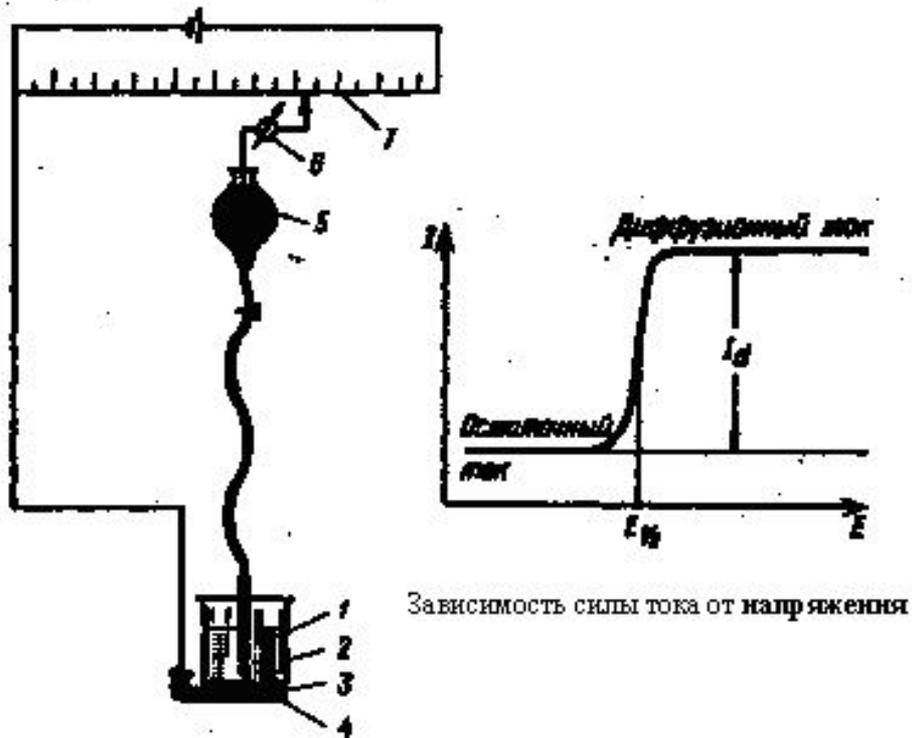
Любой процесс в самом простейшем случае можно разделить на 3 стадии:

- 1) доставка в-ва из общей массы к поверхности электрода (диффузия)
- 2) собственно электродохимическая реакция (восстановление или окисление)
- 3) образование новой фазы конечного продукта



В качестве поляризующегося микроэлектрода часто применяют *ртутный капельный электрод*, а сам метод называют в этом случае *полярографией*, следуя термину, который предложил Я. Гейровский, разработавший этот метод в 1922 г.

При небольшом потенциале катода сила тока сначала медленно увеличивается с возрастанием потенциала – это так называемый *остаточный ток*, его значение имеет порядок 10^{-7} А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, определяемый диффузией, и сила тока резко возрастает, а затем становится постоянной – это предельный *диффузионный ток*.



Зависимость силы тока от напряжения

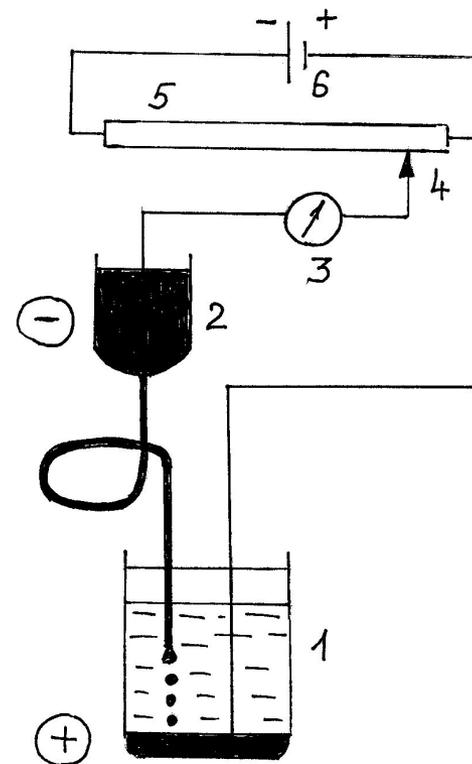
Принципиальная схема полярографической установки

Принципиальная схема полярографической установки: анализируемый раствор 1 находится в электролизере 2, на дне которого имеется слой ртути 3, являющийся анодом. Катодом служит ртутный капельный электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5. Через электролизер протекает ток, напряжение которого, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 7 и измерять при этом гальванометром 6 силу тока, проходящего через раствор.

Качественный полярографический анализ

В основе качественного полярографического анализа лежит величина потенциала полуволны, характеризующая природу депполяризатора. Его числовое значение показывает, насколько легко восстанавливается на электроде данное вещество: чем менее отрицателен E , тем легче протекает восстановление. Потенциал полуволны непосредственно связан со стандартным потенциалом данной окислительно-восстановительной системы, поэтому E для одного и того же депполяризатора будет зависеть от состава фонового электролита.

1 - электролизёр; 2 - сосуд с ртутью; 3 - гальванометр; 4 - передвижной контакт; 5 - реохорд; 6 - аккумулятор.



Количественный полярографический анализ

Прямая пропорциональная зависимость между диффузионным током (или высотой волны) и концентрацией деполяризатора позволяет использовать полярографию для количественного определения электроактивных веществ.

Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Метод добавок. В одну из проб вводят определенный объем стандартного раствора определяемого элемента. Во вторую пробу прибавляют соответствующее количество воды чтобы объемы двух растворов были равны. По разности высот полярографических волн вычисляют содержание определяем

$$\% Me = \frac{CH_x \cdot 100}{(H_{доб} - H_x) G}$$

где C - количество стандартного раствора элемента, введенного в виде добавки, г;

H_x - высота волны испытуемого раствора, мм;

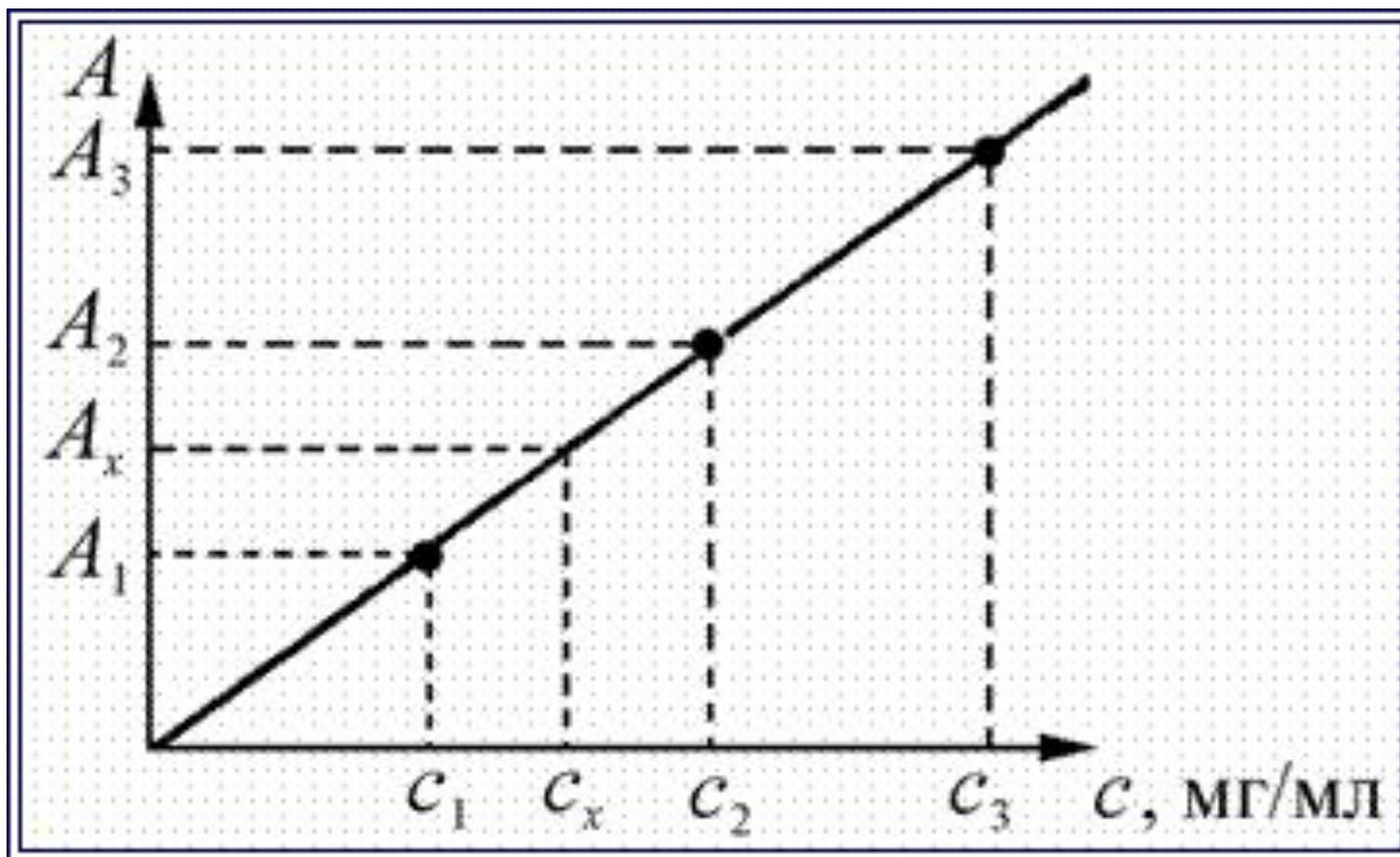
$H_{доб}$ - высота волны после добавки стандартного раствора мм;

G - навеска, г.

Метод градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят серию из 4 – 5 растворов определяемого вещества с известными концентрациями разбавлением более концентрированного исходного раствора. Для каждого из приготовленных растворов регистрируют полярограмму в одинаковых, строго контролируемых условиях эксперимента. Все полярограммы записывают при одной и той же чувствительности регистрирующего устройства полярографа, выбранной по раствору с максимальной концентрацией приготовленной серии. Работать необходимо с одним и тем же капилляром, поддерживая постоянную высоту столба ртути над ним так, чтобы период жизни капли t и скорость вытекания ртути m не изменялись. Если произведение mt , называемое характеристикой капилляра, определить для нескольких капилляров, то величины токов, полученные с одним капилляром, можно пересчитывать для любого другого капилляра.

По полученным полярограммам строят градуировочный график в координатах высота волны (или диффузионный ток) – концентрация. При соблюдении постоянными указанных выше условий градуировочный график пригоден для работы в течение длительного времени.

Градуировочный график



Метод стандартов. При наличии пропорциональной зависимости между высотой волны и концентрацией определяемого вещества можно значительно сократить время анализа, не строя градуировочный график, а сравнивая высоты волн на полярограммах анализируемого и стандартного растворов, полученные в идентичных условиях. Этот способ определения концентрации называют методом стандартов.

Так как константа пропорциональности в уравнении $I=kc$ в идентичных условиях постоянна, то измерив высоты волн на полученных полярограммах, искомую концентрацию можно рассчитать по формуле:

$$\% Me = \frac{CH_x}{H_c},$$

где C - содержание элемента в стандартном образце, %;

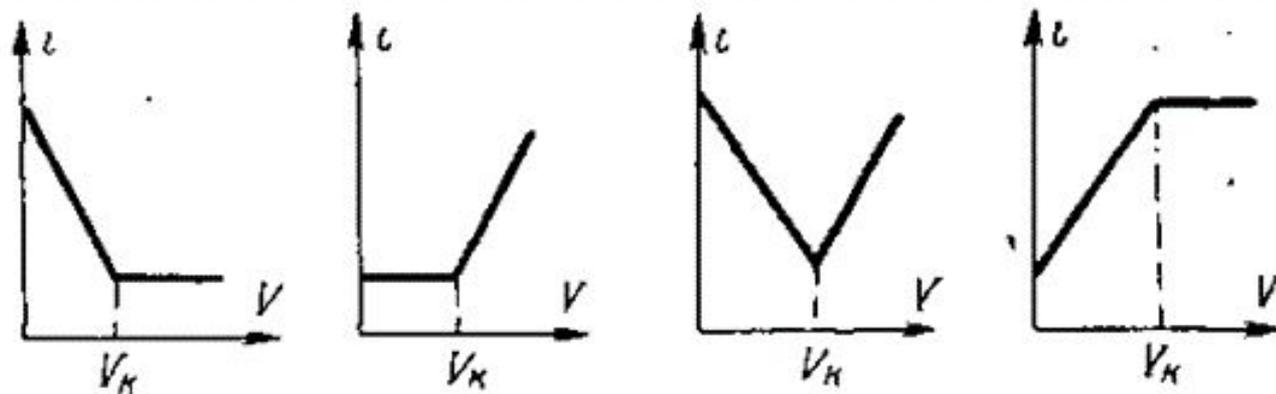
H_x - высота волны испытуемого раствора, мм;

H_c - высота волны раствора стандартного образца, мм.

Метод менее трудоёмок, чем метод градуировочного графика, но другие недостатки те же

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения $I_d = k c$ установлена вполне надежно, часто используют менее трудоемкий метод стандартных растворов. Так же широко распространен в количественной полярографии и метод добавок.

Особое место в полярографическом анализе занимает *амперометрическое титрование*. При амперометрическом титровании индикаторными электродами могут быть ртутный капельный электрод, платиновый вращающийся и другие электроды. В качестве электродов сравнения применяют насыщенный каломельный, хлорсеребряный и другие электроды.



Кривые амперометрического титрования.

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность полярографического метода анализа. Амперометрическое титрование проводится следующим образом: часть исследуемого раствора помещают в электролизер, снабженный индикаторным электродом и электродом сравнения. Между электродами устанавливают напряжение на 0,3 – 0,5 В больше потенциала полуволны (или редокс-потенциала) исследуемого вещества и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают показания гальванометра, на основании результатов строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс – объем титранта. Точка перегиба соответствует объему титранта в точке эквивалентности. Содержание определяемого вещества вычисляют по объему титранта, израсходованному в точке эквивалентности. Концентрация титранта должна превышать концентрацию раствора титруемого вещества в 10-15 раз.

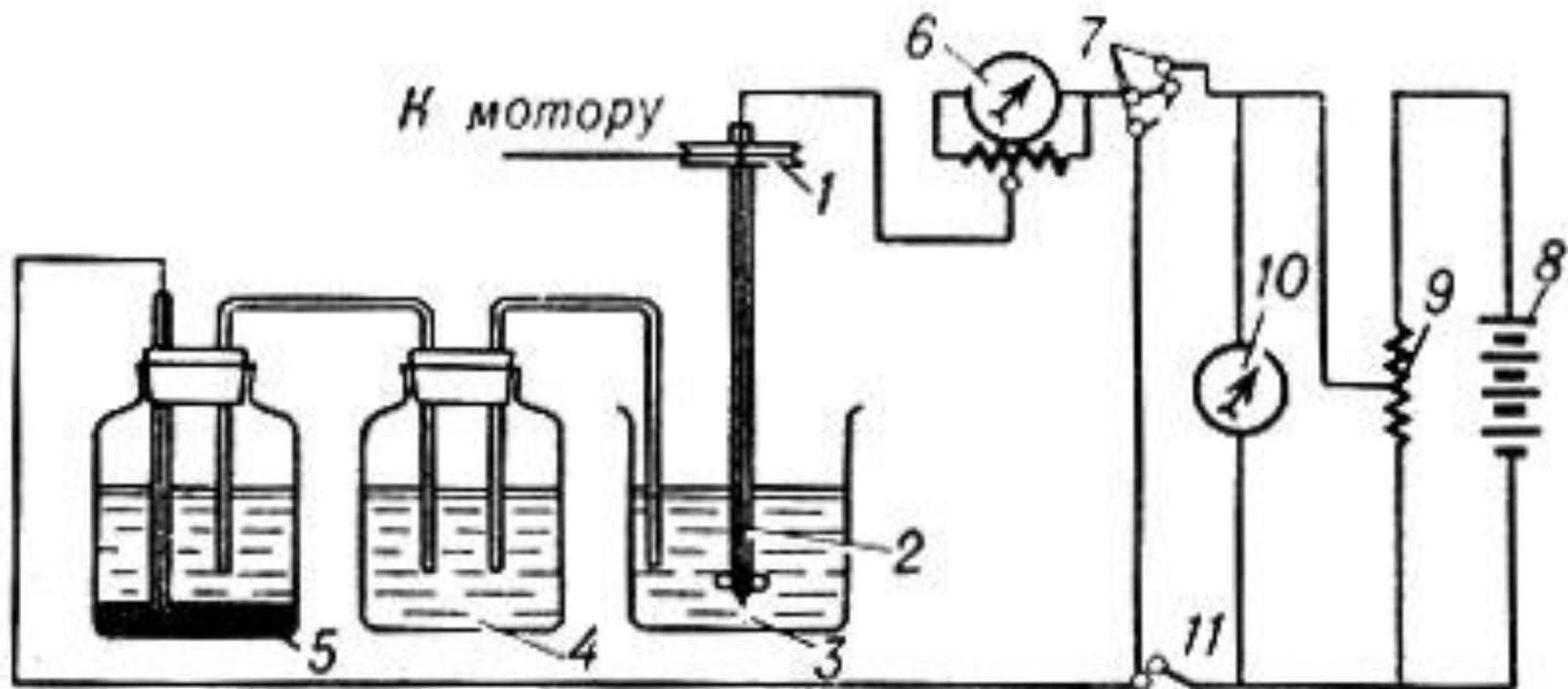
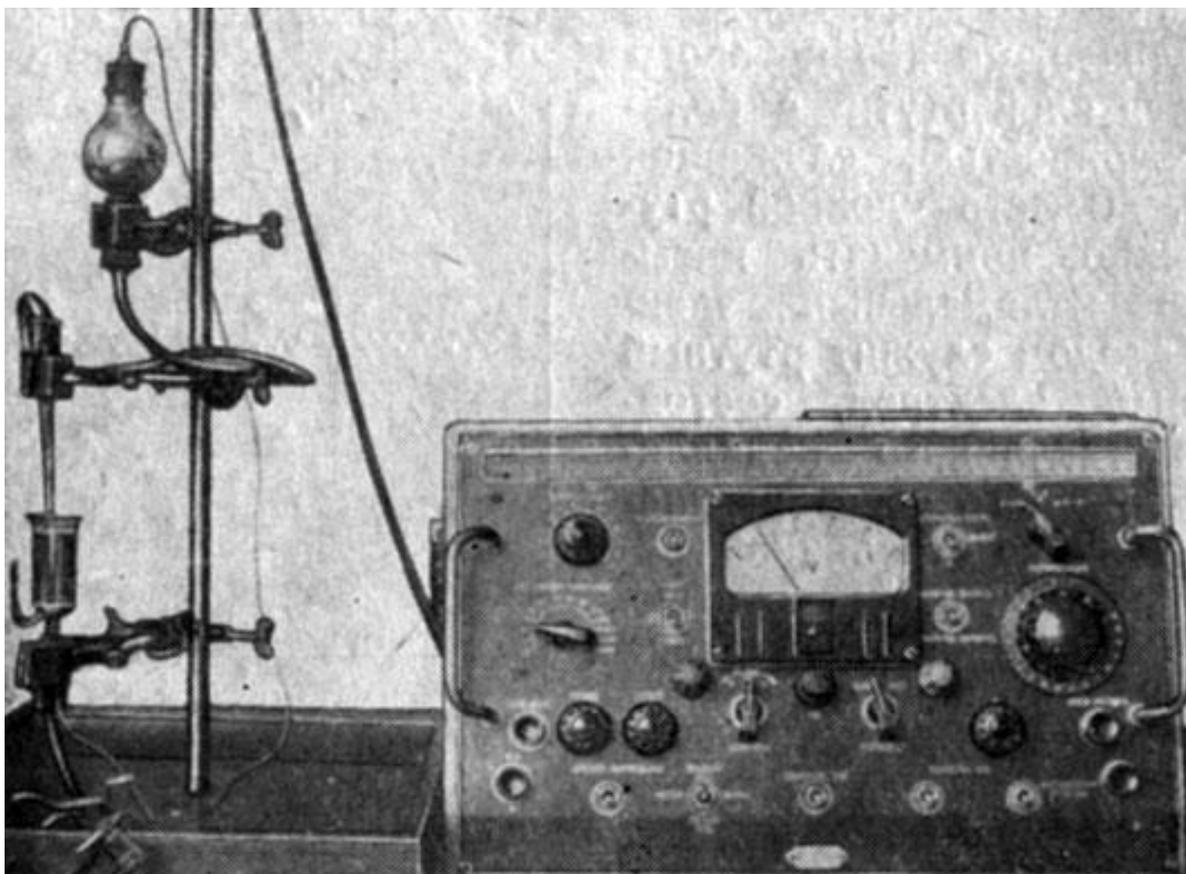
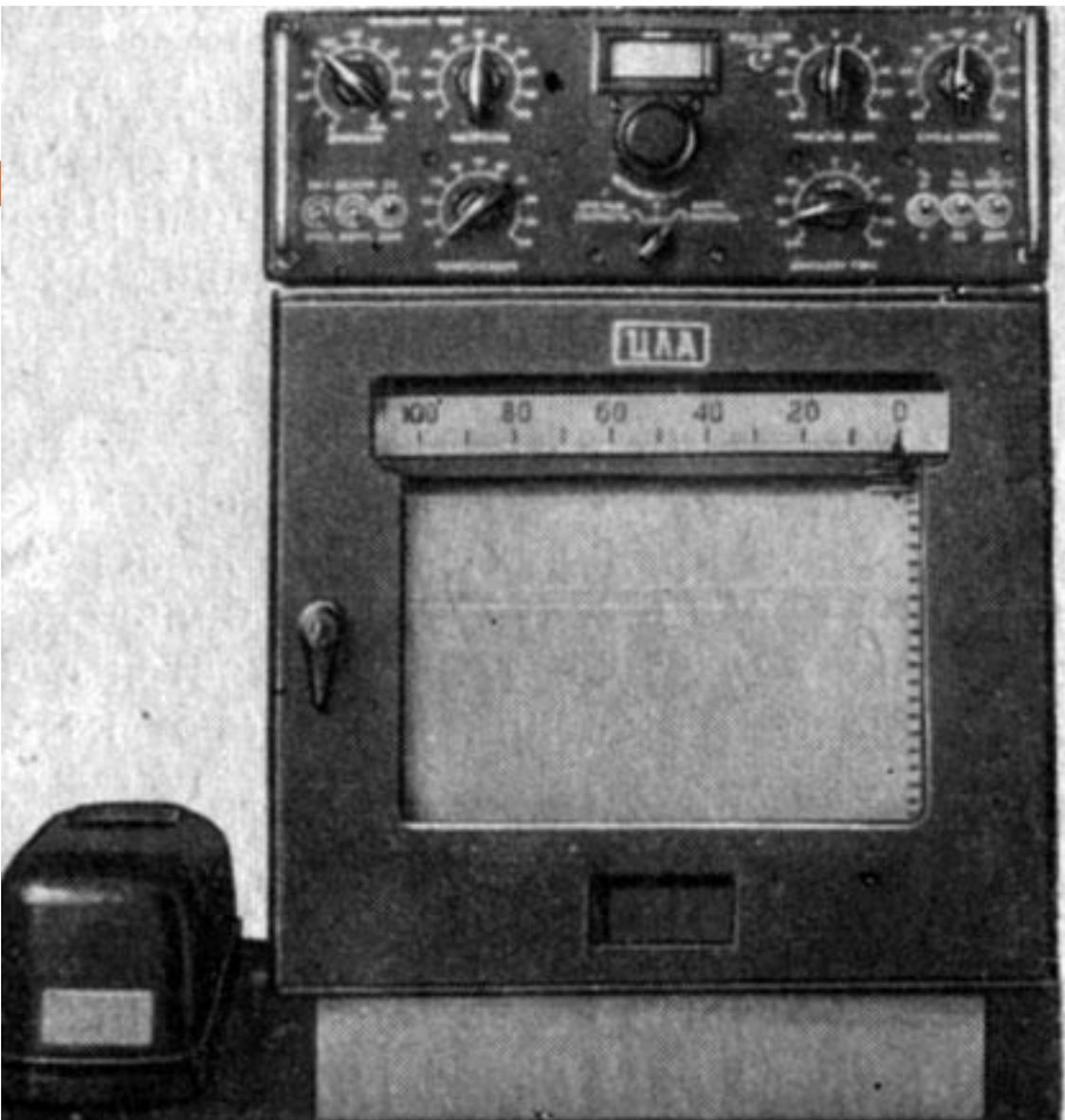


Схема амперометрической установки: 1 — устройство для перемешивания раствора, совмещенное с индикаторным электродом (2); 3 — сосуд для титрования; 4 — промежуточный сосуд, препятствующий загрязнению электрода сравнения; 5 — электрод сравнения; 6 — гальванометр; 7 и 11 — контакты для замыкания электродов на гальванометр или контакты источника тока (8) с реостатом (9) и вольтметром (10)

В полярографическом анализе применяют два вида полярографов: визуальные и автоматические.

Фоторегистрирующие полярографы относятся к числу автоматических. Полярографическая кривая в этом случае фиксируется от зеркального гальванометра световым зайчиком на фоточувствительной бумаге. Затем снимок проявляют и получают полярограмму





А. С. Беневольский и С. Б. Цфасман разработали *электронный самопишущий полярграф ЦЛА*. В этом полярграфе кривые сила тока - напряжение автоматически записываются пером на бумаге. В электронном полярграфе уменьшены осцилляции тока, связанные с ростом и отрывом ртути на капельном электроде.

Заключение

Полярография используется для определения малых количеств неорганических и органических веществ. Разработаны тысячи методик количественного полярографического анализа. Предложены способы полярографического определения практически всех катионов металлов, ряда анионов (бромат-, иодат-, нитрат-, перманганат-ионов), органических соединений различных классов, содержащих диазогруппы. Карбонильные, пероксидные, эпоксидные группы, двойные углерод-углеродные связи, а также связи углерод-галоген, азот-кислород, сера-сера.

Метод – фармакопейный, применяется для определения салициловой кислоты, норсульфазола, витамина В1, алкалоидов, фолиевой кислоты, келлина в порошке и в таблетках, никотинамида, пиридоксина гидрохлорида, препаратов мышьяка, гликозидов сердечного действия, а также кислорода и различных примесей в фармацевтических препаратах. К недостаткам метода относятся токсичность ртути, ее довольно легкая окисляемость в присутствии веществ-окислителей, относительная сложность используемой аппаратуры.

Список использованной литературы:

1. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ.-М.:Мир, 1985. – 496с
2. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа: Учеб. Для почвенно – агрохим. Спец. Ун – тов и вузов. – М.:Высш. Шк., 1991. – 256с.: ил.
3. Брук Б.С. Полярографические методы. изд. 2 –е, переработанное. М., «Энергия», 1972. – 160с.: ил
4. Рейшахрит Л.С. Электрохимические методы анализа. Изд. Ленинградского университета 1970. – 200 с.: ил
5. Захаров М.С., Захарчук Н.Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод. – Новосибирск: Наука, 1985