

КОЛЬЦЕВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОД ИЗ МЕДНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ФОЛЬГИ

Е.И. Иванов, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай

Предложена кольцевая конструкция микроэлектрода для электрохимических исследований, позволяющая получать воспроизводимые результаты с четко фиксируемым током диффузии. Электроды могут использоваться в аналитической и физической химии.

Введение

Возможности вольтамперометрии как метода физико-химических и аналитических исследований существенно увеличиваются при использовании электродов с малыми размерами (доли мкм – десятки мкм) – микроэлектродов (МЭ). Они привлекают равнодоступностью рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в перемешиваемом растворе. Малая емкость двойного слоя и малое омическое падение напряжения позволяют работать с такими электродами при высоких скоростях развертки потенциала и в плохо проводящих средах. В то же время возрастают требования к используемой аппаратуре и оборудованию, так как возникает необходимость регистрации очень малых токов. Возможный выход – применение электродов, к микрообласти у которых относятся линейные размеры только в одном из направлений. Такие электроды сохраняют основные преимущества МЭ, но обеспечивают значительно большие величины аналитического сигнала и лучшее соотношение «сигнал – шум».

Ранее [1] в качестве варианта практической реализации МЭ была предложена конструкция из листа медной гальванической фольги, помещенного между пластинами из диэлектрика – стекла или пластика. Рабочей поверхностью такого МЭ является линейная торцевая часть листа фольги. Однако при малой толщине листа (10 мкм) для увеличения рабочей поверхности и, соответственно, величины аналитического сигнала, приходится существенно увеличивать продольный размер электрода, а это затрудняет работу с ним. В связи с этим разработана конструкция кольцевого МЭ, в которой лист фольги свернут в цилиндр и вмонтирован в матрицу из эпоксидной композиции. При этом рабочая поверхность может быть существенно увеличена без увеличения габаритов электрода.

1. Методика исследования

Общий вид модифицированного МЭ представлен на рис. 1. Проводящей металлической основой предлагаемых электродов являлись прямоугольные полоски (16 мм×75 мм) медной фольги толщиной 10 мкм. Фольгу протравливали в 20 %-ной серной кислоте 5–10 секунд, промывали дистиллированной водой и осушали ацетоном. Далее изготавливали цилиндры склеиванием фольги эпоксидным клеем с использованием стеклянной формы.

Основной трудностью при изготовлении рабочих электродов было достижение достаточной степени пропитки пор металлического цилиндра изолятором. В ходе многочисленных экспериментов была выяснена следующая оптимальная последовательность операций:

- 1) максимальная вытяжка воздуха из пор с помощью водоструйного насоса;
- 2) погружение цилиндра в эпоксидную смолу с отвердителем (15:1) (температура смеси 40 °С) и выдерживание в ней без нарушения разряжения в течении 2 ч;
- 3) погружение цилиндра в основной эпоксидный состав (10:1);
- 4) после отвердевания изолирующей матрицы торец электрода шлифовали до кольца из медной фольги на шлифовальном станке, а токоподвод обрабатывали оловом.

Оценку пригодности изготовленных и исследуемых электродов на основе медной гальванической фольги проводили путем анализа вольтамперограмм, полученных в потенциодинамических условиях при линейной развертке потенциала. Поддержание потенциала рабочего электрода на заданном уровне и его развертку осуществляли с помощью потенциостата П-5827М. Для записи вольтамперограмм использовали двухкоординатный электронный самописец типа ПДП-4.

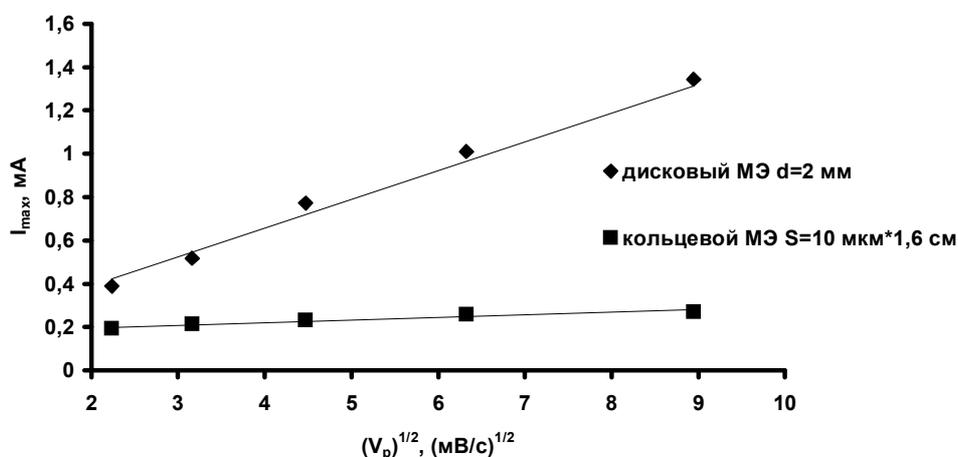


Рис. 4. Зависимость максимального или предельного тока восстановления кадмия от корня квадратного из скорости развертки

На рис. 4 видно, что в изученной части диапазона изменения величины $\sqrt{V_p}$ предельный ток меняется прямолинейно как для кольцевого, так и дискового МЭ. Это свидетельствует о фазовой природе образующегося осадка [2] и хорошо согласуется с теоретическими представлениями о природе наблюдаемого предельного тока, который связан с диффузионными ограничениями процесса.

2.2. Исследование поведения кольцевого микроэлектрода в электролите сернокислого меди

Для изучения электрохимического меднения был выбран электролит состава: 0,1 М CuSO_4 + 0,25 М H_2SO_4 + 0,25 М K_2SO_4 (рН=2,5).

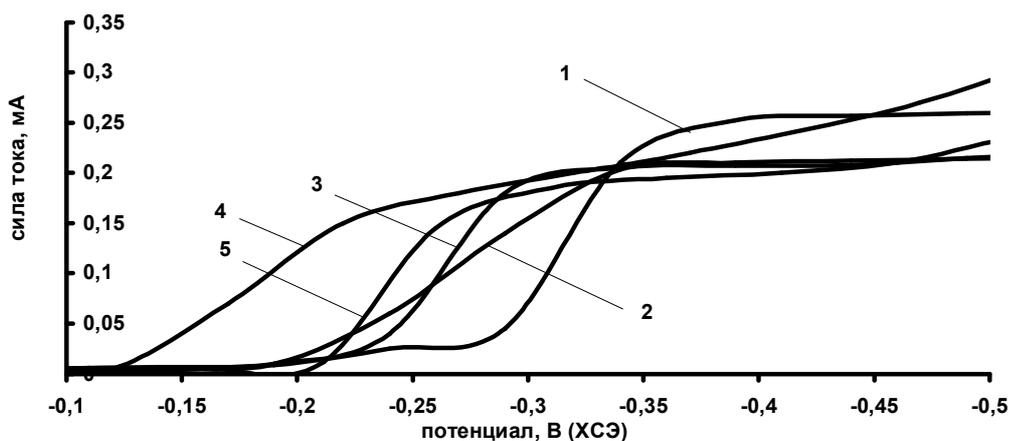


Рис. 5. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CuSO_4 +0,25 М H_2SO_4 +0,25 М K_2SO_4 на кольцевом медном МЭ (10 мкм², 1,6 см) с обновлением рабочей поверхности при различных V_p (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Вольтамперограммы, снятые в данном электролите на МЭ (рис. 5), имеют S-образную форму с $I_{\text{пред}}$. При сравнении этих результатов с аналогичными кривыми на медном дисковом микроэлектроде (рис. 6) можно видеть, что вольтамперограммы последнего при любых скоростях развертки потенциала имеют максимумы, обусловленные замедленным формированием диффузионного слоя. На кривых МЭ при 80 мВ/с и кривых дискового микроэлектрода при всех V_p фиксируется предволна, потенциал полуволны которой равен для кольцевого МЭ $-0,255$ В (ХСЭ), для

Заключение

Результаты работы показали преимущества кольцевого варианта МЭ перед обычными электродами в электрохимических исследованиях различных объектов (равнодоступность рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в неперемешиваемом растворе, малое время установления стационарного диффузионного слоя, малое омическое падение напряжения в растворе, высокий уровень аналитического сигнала). Данные, получаемые на разработанной конструкции, имеют высокую воспроизводимость и достаточно легко интерпретируются.

Электроды могут использоваться в практике аналитической и физической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Браткевич А.В., Сагайдак А.В. Исследование электрода из медной гальванической фольги с обновляемой поверхностью // IV Зауральский фестиваль научно-исследовательского, технического и прикладного творчества молодёжи: Тез. докл. обл. научно-практ. конф. – Курган, 2002. – Т.2. – С.118.
2. Новосельский И.М., Менглишева Н.Р. Метод вольтамперометрии многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С. 1621.

Поступила в редакцию 25 октября 2005 г.