

УДК 543.253

АДСОРБЦИОННАЯ ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

*(К 100-летию со дня рождения Евгении Николаевны Виноградовой,
замечательного ученого и педагога)*

Г.В. Прохорова, Л.К. Шпигун*, А.В. Гармаш, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Статья посвящена памяти Е.Н. Виноградовой, доцента химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, заведующей лабораторией полярографии кафедры аналитической химии с 1953 по 1973 г., под руководством которой выполнены первые в нашей стране работы по амальгамной полярографии с накоплением (современное название метода – анодная инверсионная вольтамперометрия) и по адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперометрия является наиболее чувствительной разновидностью современных вольтамперометрических методов. Особый интерес представляет инверсионная вольтамперометрия с предварительным адсорбционным концентрированием, поскольку в отличие от электролитического оно применимо для определения следовых количеств не только электроактивных ионов, но и электронеактивных, а также многих органических соединений, способных адсорбироваться на ртути. Ионы электронеактивных металлов концентрируются на поверхности электрода в виде комплексов с хорошо адсорбирующимися на ртути лигандами, обычно содержащими N- или S-донорные атомы.

Уникальным методом одновременного определения следовых количеств близких по свойствам элементов, таких, как никель и кобальт, является адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с использованием α -диоксимов. Особое место среди них занимает диметилглиоксим. Первые сообщения о его применении для определения микроколичеств никеля и кобальта появились в конце 60-х годов прошлого столетия в работах Е.Н. Виноградовой с сотрудниками [1–3]. В результате систематического изучения зависимостей потенциала и высоты пиков никеля и кобальта от ряда факторов (состава, концентрации и рН буферного раствора, концентрации диметилглиоксима, потенциала и времени предварительного концентрирования, площади поверхности электрода) найдены оптимальные условия одновременного определения нике-

ля и кобальта. Литературные данные по определению никеля и кобальта с использованием диметилглиоксима, опубликованные до 1990 года включительно, систематизированы в обзорной статье [4]. В более поздних работах диметилглиоксим использовали для определения меди [5] и палладия [6].

Интерес к диметилглиоксиму, возникший после публикаций работ Е.Н. Виноградовой, не ослабевает до сих пор. Причин для этого немало. Высокая адсорбционная способность диметилглиоксима на поверхности ртутного электрода позволила достичь весьма низких пределов обнаружения никеля и кобальта при относительно коротком времени концентрирования. Пики никеля и кобальта четко выражены и достаточно хорошо разделены: в интервале соотношений концентраций никеля и кобальта от 1:10 до 10:1 разность потенциалов пиков составляет около 100 мВ. Это позволяет одновременно определять никель и кобальт в разнообразных природных объектах. Присутствие большинства других металлов при их естественном содержании в природных объектах не мешает из-за огромного различия в чувствительности. Очень важно, что при анализе жидких проб (любые типы воды, вытяжки из почв, соки, напитки) обычно не требуется специальной пробоподготовки, за исключением разбавления и, иногда, УФ-облучения для разрушения природных органических лигандов.

Методики определения никеля и кобальта с использованием адсорбционного накопления в виде

* ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН.

диметилглиоксиматов отличаются не только высокой чувствительностью и селективностью, но также высокой воспроизводимостью и правильностью результатов. Кроме того, они просты, надежны и дешевы, поскольку не требуют дорогостоящего оборудования. Именно эта совокупность характеристик позволила использовать методику определения никеля и кобальта в реальных природных водах в качестве лабораторной работы в практикуме для обучения студентов старших курсов (химиков и экологов) в одном из университетов Испании (*Univ. Las Palmas Gran Canaria*) [7].

Роль диметилглиоксима в достижении столь высокой чувствительности определения никеля и кобальта (в ряде работ приводятся пределы обнаружения на уровне 10^{-10} – 10^{-11} М [8–10] при времени концентрирования 120–300 с) до сих пор является предметом разногласий и споров, но если отвлечься от деталей предлагаемых механизмов электродного процесса, можно выделить главное – помимо адсорбционных явлений в этой системе проявляются каталитические эффекты. Возможные механизмы электродного процесса с участием диметилглиоксиматов никеля и кобальта, предлагаемые разными авторами, обсуждены в обзорной статье [11]. Существующие разногласия в трактовке механизма электродного процесса ни в коей мере не мешают успешному применению диметилглиоксима для разработки высокочувствительных, селективных и точных методик анализа разнообразных природных и технологических объектов. Следует отметить, что чаще диметилглиоксим применяют либо для определения никеля [8, 9, 11–14], либо для определения сопоставимых количеств никеля и кобальта [15–19].

В данной работе показаны и другие возможности использования диметилглиоксима, например, для одновременного определения микроколичеств меди, никеля и кобальта, а также для одновременного определения микроколичеств кобальта и значительно преобладающих количеств никеля. Последнее важно для проведения анализа некоторых типов морских вод, содержащих 50–70-кратные избытки никеля относительно кобальта [20].

Экспериментальная часть

Работа выполнена на осциллографическом полярографе ОП 5122 (модель 03) в двухэлектродной ячейке с капаящим ртутным электродом (период капания 6,5 с при разомкнутой цепи) и насыщенным каломельным электродом сравнения. При использовании медленно капаящего электрода регистрацию

вольтамперограмм можно проводить при задержке порядка 5 с и работать с сильно разбавленными растворами, поскольку за это время на поверхности ртутной капли адсорбируется достаточное количество комплекса определяемого элемента.

Буферные растворы готовили из “ос.ч.” NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и NH_3 , очищенного методом изотопической дистилляции. Диметилглиоксим перекристаллизовывали из этанола. Исходные растворы никеля, меди и кобальта с концентрациями порядка 0,01 М готовили из особо чистых металлов и стандартизировали электрогравиметрически (растворы никеля и кобальта) и иодометрически (раствор меди). Растворы с концентрациями 10^{-5} М и ниже готовили последовательным разбавлением исходных растворов непосредственно перед экспериментом.

Для приготовления всех растворов использовали бидистиллят. Растворенный кислород из анализируемых растворов удаляли пропусканием азота.

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленных задач целесообразно из всех факторов, влияющих на высоту пиков вольтамперограмм изучаемых элементов, рассмотреть следующие: 1) состав и концентрацию буферной смеси, поскольку можно воспользоваться конкурирующим взаимодействием иона определяемого металла с диметилглиоксимом и лигандом буферной смеси ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); 2) потенциал предварительного концентрирования, поскольку его варьирование отражается на адсорбционной способности диметилглиоксиматов никеля и кобальта.

Чаще других используют аммиачный буферный раствор, так как он позволяет установить оптимальное (для образования диметилглиоксиматов) значение pH, а реактивы, необходимые для его приготовления, легко очистить. Для выбора оптимальной концентрации аммиака полезно построить распределительную диаграмму – зависимость молярных долей диметилглиоксиматов меди, никеля и кобальта от концентрации аммиачного буферного раствора при заданной концентрации диметилглиоксима.

Такая диаграмма для интервала концентраций аммиака от 0,1 до 2,0 М (соотношение $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$ для поддержания постоянства pH) при заданной концентрации диметилглиоксима в интервале от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М приведена на рис. 1. При расчете молярных долей использовали следующие литературные данные: $\lg \beta_2 - 19,3; 17,4$ и $17,0$ для диметилглиоксиматов меди, никеля и кобальта соответственно [21], $\text{pK}_{a,1} - 10,6$ и $\text{pK}_{a,2} - 11,29$ для диметилглиокси-

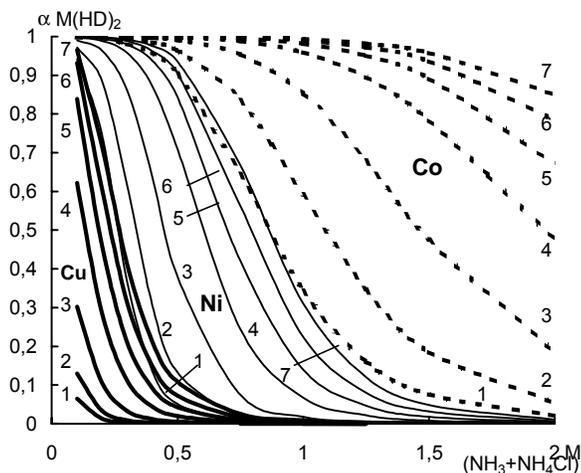


Рис. 1. Распределительная диаграмма для системы Cu(II)–Ni(II)–Co(II)–диметилглиоксим–NH₃ при pH 9,25 (концентрация диметилглиоксима, М: 1 – 3·10⁻⁵, 2 – 5·10⁻⁵, 3 – 1·10⁻⁴, 4 – 2·10⁻⁴, 5 – 3·10⁻⁴, 6 – 4·10⁻⁴, 7 – 5·10⁻⁴)

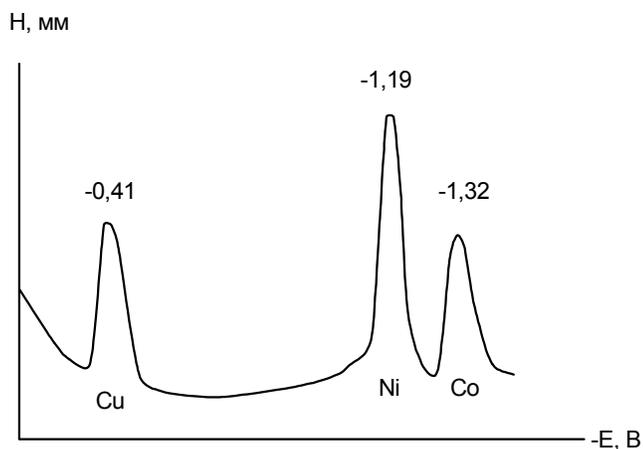


Рис. 2. Вольтамперограмма 1·10⁻⁷ М меди, 1·10⁻⁸ М никеля и кобальта на фоне 0,1 М Na₂B₄O₇, содержащего 1·10⁻⁴ М диметилглиоксима

ма [21]; lg β_i – 3,99; 7,33; 10,06; 12,03 для аммиакатов меди; 2,67; 4,62; 6,40; 7,32; 8,10; 8,01 – для аммиакатов никеля; 1,99; 3,50; 4,43; 5,13; 4,39 – для аммиакатов кобальта [22]. Расчет сделан при оптимальном значении pH 9,25 (установлен ранее [23]) для концентраций диметилглиоксима (М): 3·10⁻⁵ (1), 5·10⁻⁵ (2), 1·10⁻⁴ (3), 2·10⁻⁴ (4), 3·10⁻⁴ (5), 4·10⁻⁴ (6) и 5·10⁻⁴ (7).

На рис. 1 показано, что при изменении концентрации аммиачного буферного раствора области доминирования диметилглиоксиматов меди, никеля и кобальта достаточно четко дифференцируются. Из левой части диаграммы видно, что одновременное определе-

ние всех трех изучаемых элементов невозможно из-за сильного конкурирующего действия аммиака, особенно сильно проявляющегося для меди даже при самой высокой концентрации диметилглиоксима. Это можно использовать для определения малых количеств никеля (кобальта) в присутствии больших количеств меди, что и было реализовано при оптимизации условий определения никеля в таких соединениях, как La_{1,85}Sr_{0,15}Cu_{1-x}Ni_xO₄, где x = 0,005–0,5 [5].

Для одновременного определения меди, никеля и кобальта аммиачный буферный раствор необходимо заменить другим фоном с тем же значением pH. На рис. 2 приведена вольтамперограмма раствора, содержащего 1·10⁻⁷ М меди, 1·10⁻⁸ М никеля и кобальта и 1·10⁻⁴ М диметилглиоксима на фоне 0,1 М Na₂B₄O₇. Пики всех трех элементов четко выражены и пригодны для аналитических целей.

Условия одновременного определения кобальта и преобладающих количеств никеля можно определить по правой верхней части диаграммы, представленной на рис. 1. Как видно из диаграммы, целесообразно использовать аммиачный буферный раствор с концентрацией 1,5–2,0 М. В этом случае молярная доля диметилглиоксимата никеля пренебрежимо мала даже при максимальной концентрации диметилглиоксима (кривая 7 на рис. 1), а кобальт практически полностью находится в виде диметилглиоксимата. Дополнительным фактором, усиливающим полезный эффект конкурирующего действия аммиака, является величина потенциала адсорбционного концентрирования (при работе с капаящим электродом это потенциал начала регистрации вольтамперограммы). Из полученной зависимости высоты пиков никеля и кобальта

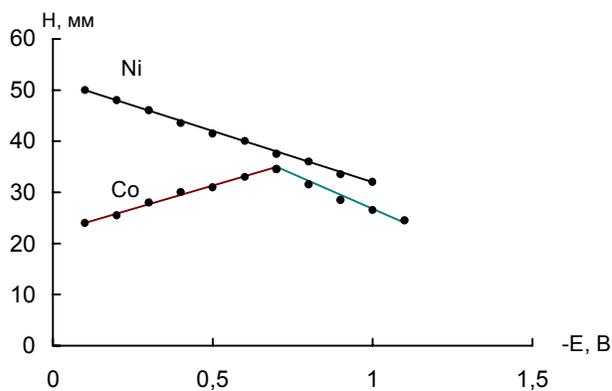


Рис. 3. Зависимость высот пиков никеля и кобальта от величины потенциала начала регистрации вольтамперограммы. Концентрация никеля и кобальта 1·10⁻⁷ М, фон 0,1 М аммиачный буферный раствор, содержащий 1·10⁻⁴ М диметилглиоксима

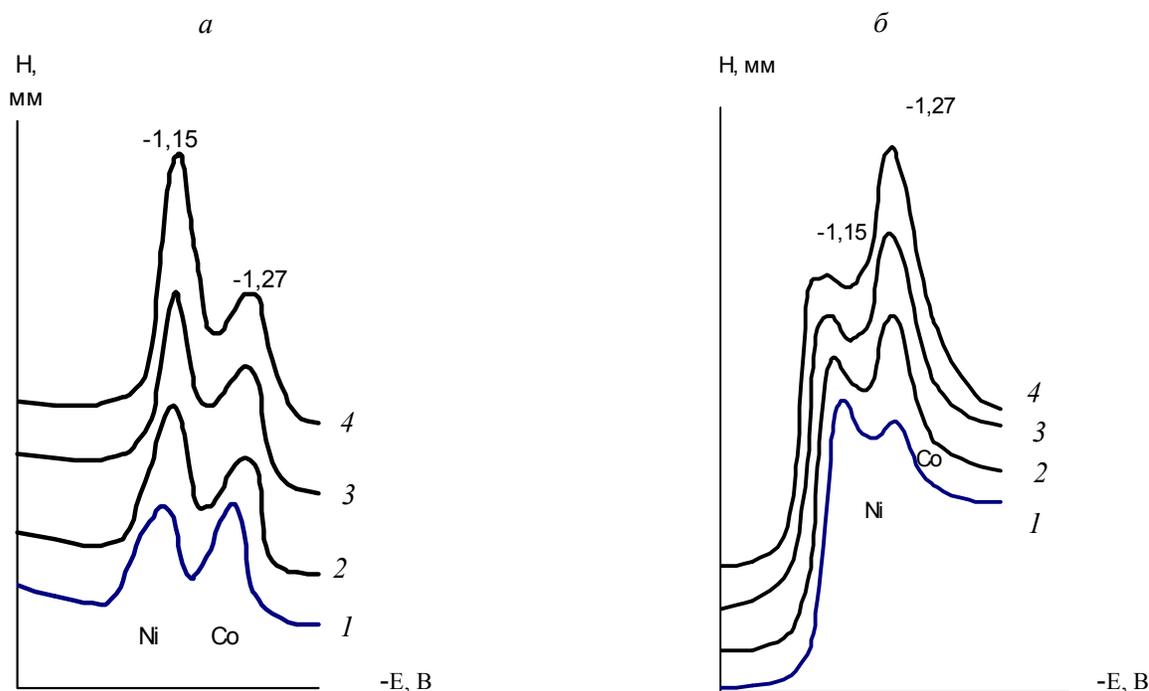


Рис. 4. Вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-8}$ М кобальта; $2 \cdot 10^{-6}$ М (1), $3 \cdot 10^{-6}$ М (2), $4 \cdot 10^{-6}$ М (3), $5 \cdot 10^{-6}$ М (4) никеля (а); $5 \cdot 10^{-6}$ М никеля и $3 \cdot 10^{-8}$ М (1), $5 \cdot 10^{-8}$ М (2), $7 \cdot 10^{-8}$ М (3) и $9 \cdot 10^{-8}$ М (4) кобальта (б) на фоне 2,0 М аммиачного буферного раствора с рН 9,25, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ М диметилглиоксима (потенциал начала регистрации вольтамперограмм $-0,7$ В, задержка 5 с)

от потенциала начала регистрации вольтамперограммы (рис. 3) видно, что оптимальным является потенциал $-0,7$ В, поскольку при этом пик кобальта достигает максимальной высоты, а пик никеля уже не слишком высок. Это позволяет одновременно определять кобальт и никель при соотношении до 1:100. В качестве примера на рис. 4 приведены зарегистрированные от $-0,7$ В вольтамперограммы растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-8}$ М кобальта и от $2 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ М никеля (а); $5 \cdot 10^{-6}$ М никеля и от $3 \cdot 10^{-8}$ до $9 \cdot 10^{-8}$ М кобальта в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ М диметилглиоксима на фоне 2,0 М аммиачного буферного раствора. Для получения надежных результатов высоту пика никеля рекомендуется измерять по спаду, а высоту пика кобальта – по подъему. Зависимости высоты пиков ни-

келя (а) и кобальта (б) от концентрации в указанных диапазонах описываются уравнениями $y = 14,5 \cdot 10^6 x - 6,9$ и $y = 6,75 \cdot 10^8 x - 1,25$, где y – высота пика никеля (кобальта), измеренная по спаду тока (мм), x – концентрация никеля (кобальта), М. Из рис. 4 видно, что высота пика кобальта (никеля) не зависит от концентрации никеля (кобальта) в указанном выше интервале соотношений никель:кобальт и хорошо воспроизводится ($s_r = 0,014-0,020$), поэтому для нахождения концентрации можно воспользоваться способом добавок. Замена капающего ртутного электрода статическим позволит в рекомендуемых условиях работать с более низкими концентрациями кобальта за счет увеличения времени предварительного адсорбционного концентрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В. // ЖАХ. 1968. **23**. С. 711.
2. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В. // ЖАХ. 1968. **23**. С. 1666.
3. Прохорова Г.В., Шпигун Л.К. // ЖАХ. 1972. **27**. С. 780.
4. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торочешникова И.И., Шпигун Л.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. **32**. С. 107.
5. Прохорова Г.В., Гармаш А.В., Торшин И.Ю., Босак А.А., Фирсов Д.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 104.
6. Сладков В.Е., Прохорова Г.В., Иванов В.М. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 987.
7. Herrera-Mellian, Jose Alberto; Dona-Rodriguez, Jose Miquel; Hernandez-Brito, Joaguin // J. Chem. Educ. 1997. **74** (12). P. 1444.
8. Brett Ch.M.A., Quinaz Garsia M.B., Lima J.L.F. // Electroanalysis. 1996. **8**. P. 1169.

9. *Westenbrink W.W., Pace J.A., Loon G.V.* // *Can. J. Chem.* 1990. **68**. P. 209.
10. *Rocha, Maria M.G.S., Neto, Maria M.P.M., Torres, Maria Odette* // *Electroanalysis*. 1997. **9**(2). P. 145.
11. *Mairanovskii S.G., Prokhorova G.V., Osipova E.A.* // *J. Electroanal. Chem.* 1989. **266**. P. 205.
12. *Sanlloriente S., Julia Arcos M.* // *Analyst*. 1998. **123**(3). P. 513.
13. *Morais S., Carvalho, Gracia S.* // *Electroanalysis*. 1997. **9** (5). P. 422.
14. *Baldwin R.R., Christensen J.K.* // *Anal. Chem.* 1986. **58**. P. 1791.
15. *Kissner K.* // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. **322**. P. 787.
16. *Adelaju S.B., Hadjichari A.* // *Analytical Sciences*. 1999. **15** (1). P. 95.
17. *Economou A., Fielden P.R.* // *Talanta*. 1998. **46** (5). P. 1137.
18. *Adam Wasiak, Wieslaw, Ciszewska W.* // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1999. **44** (1). P. 75.
19. *Sander S., Hence G.* // *Electroanalysis*. 1996. **8** (3). P. 253.
20. *Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я.* // *ЖАХ*. 1996. **51**. С. 384.
21. *Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К.* Оксимы. М., 1977.
22. *Алимарин И.П., Ушакова Н.Н.* Справочное пособие по аналитической химии. М., 1977.
23. *Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В., Севастьянова Т.Н.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1968. **5**. С. 74.

Поступила в редакцию 16.06.03

ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY OF COPPER, NICKEL AND COBALT

G.V. Prokhorova, L.K. Shpigun, A.V.Garmash, V.M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

The paper is devoted to the memory of E.N.Vinogradova, Associate Professor of the Department of Chemistry of M.V.Lomonosov Moscow State University. In 1953 – 1973 she was the head of the Laboratory of Polarography, and under her leadership the first works in amalgam preconcentration polarography (now called anodic stripping voltammetry) and cathodic adsorptive stripping voltammetry were performed.