

УДК 543. 25

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ Ag(I) НА УГОЛЬНОМ ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

В.Е. Сладков, Е.А. Осипова, А.И. Каменев, В.М. Шкинев

(кафедра аналитической химии)

Методом инверсионной вольтамперометрии исследован процесс электрорастворения серебра с поверхности угольного пастового электрода в отсутствие и в присутствии водорастворимого полимера полиэтиленimina. Установлено, что этот полимер не оказывает значительного влияния на характер и кинетику электродного процесса. Процесс имеет диффузионный характер и является обратимым. Зависимости высот анодных пиков от концентрации Ag(I) прямолинейны.

В работе [1] проведено вольтамперометрическое (ВА) определение Cu(II), Pb(II) и Cd(II) на угольном пастовом электроде (УПЭ) в водных растворах полиэтиленimina (ПЭИ) после предварительного концентрирования с использованием мембранной фильтрации [2]. Исследования показали, что сочетание инверсионной вольтамперометрии (ИВ) с методом удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации имеет ряд преимуществ: не требуется введения дополнительных реагентов в концентрат (как в спектрофотометрическом методе анализа), отсутствует необходимость в стадиях гомогенизации или десорбции (как в других вариантах концентрирования), т.е. возможно инверсионное определение ионов металлов непосредственно в водных концентратах ПЭИ без каких-либо сложных предварительных стадий.

В работах [2 – 4] показано, что применяя 1 – 3%-й раствор ПЭИ или полимеров на его основе, можно сконцентрировать широкий круг катионов различных металлов при pH 6 – 7, в том числе и катионы Ag(I). Поэтому было интересно выяснить возможность использования ИВ для определения Ag(I) в водном растворе ПЭИ, изучить влияние ПЭИ на характер и кинетику электродного процесса растворения Ag с поверхности УПЭ, чтобы в дальнейшем определять ионы Ag(I) непосредственно в водных концентратах ПЭИ после мембранного концентрирования.

Экспериментальная часть

Аппаратура, реагенты и растворы. Работа выполнена на потенциостате “ПИ-50-1.1” с программатором “ПР-8” в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения (ХСЭ) и платиновым вспомогательным электродом. В качестве индикаторного использовали дисковый УПЭ с геометрической

площадью поверхности 15.2 мм². Пасту готовили, растирая в ступке 200 мг графитового порошка “В-3 ОСЧ-7-4” и 20 мг вазелинового масла. Массу помещали в тефлоновый стержень с медным контактом, уплотняли и полировали рабочую поверхность бумажной. Измерение pH растворов проводили с помощью стеклянного электрода на pH-метре “pH-121” (электродом сравнения служил ХСЭ).

Стандартный (10⁻² М) раствор Ag(I) готовили из фиксаля. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора до нужной концентрации бидистиллированной водой. Для приготовления фоновых растворов использовали концентрированную азотную кислоту “х.ч.” и нитрат калия “ос.ч.”

Растворы ПЭИ готовили из навески 50%-го водного раствора полимера (BASF, Германия), его молекулярная масса составляла 10000. В работе использовали бидистиллированную воду, которую получали, пропуская дистиллированную воду через установку для получения сверхчистой воды “СЧВ-30”.

Результаты и их обсуждение

Изучение поведения ионов Ag(I) на УПЭ в отсутствие ПЭИ. Для определения ионов Ag(I) в качестве фона предложен водный раствор KNO₃ [5]. Учитывая, что при pH > 7 ПЭИ образует с ионами металлов прочные хелатные комплексы, которые являются электронеактивными, целесообразно проводить измерения в кислой области pH, регистрируя аналитические сигналы (пики электрорастворения серебра с поверхности электрода) несвязанных в комплекс ионов. Поэтому в данной работе в качестве фонового раствора использовали 0.1 М KNO₃ с pH 3.

В методе ИВ основными факторами, влияющими на величину анодного пика, являются время и потен-

циал накопления, поэтому изучена зависимость высоты пика электрорастворения серебра от этих факторов. При изменении потенциала накопления (E_n) от 0.0 до -0.6 В в интервале значений E_n от 0.0 до -0.4 В наблюдаются два плохо разрешимых анодных пика в области потенциалов 0.24 – 0.29 В. В интервале значений E_n от -0.4 В до -0.6 В наблюдается один пик при потенциале 0.27 В (S_r для четырех измерений при $E_n = -0.5$ В составляет 0.023). При $E_n = -0.6$ В отмечен рост аналитического сигнала во времени и по критерию Нойманна [6]

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (x_i - x_{i+1})^2}{S^2(n-1)}$$

обнаружен дрейф во временном ряду, так как значение $D(\text{эксп}) = 0.57$ меньше, чем $D(\text{теор}) = 0.78$ при $P = 0.95$, $n = 4$. Поэтому для дальнейших исследований значение потенциала накопления было выбрано равным -0.5 В. Зависимость высоты анодного пика электрорастворения серебра от времени накопления представляет прямую, проходящую через начало координат (коэффициенты $a = 0.0 + 0.4$ и $b = 9.8 + 1.2$ в уравнении регрессии $y = a + bx$). В настоящей работе исследования проводили при времени накопления 20 с.

Для изучения характера процесса электрорастворения серебра была снята зависимость величины тока пика (I) от скорости развертки потенциала (V) и построен прямолинейный график в координатах $\lg I - \lg V$. Значение углового коэффициента логарифмической прямой составило 0.53 ± 0.02 . Это позволило сделать вывод о диффузионном характере процесса, лимитирующей стадией которого является отвод ионов Ag(I) от поверхности электрода.

Изменение формы вольтамперных кривых электрохимического растворения в зависимости от обратимости электродного процесса дает возможность использовать метод ИВ для изучения кинетики процесса электрорастворения металла с поверхности твердого электрода. В работе [7] приведены теоретические значения некоторых параметров для неподвижного электрода.

Для изучения кинетики электрорастворения серебра с поверхности УПЭ были построены зависимости $I - Q$ и $E_n - \lg V$. Количество электричества (Q), прошедшего через ячейку, определяли по площади, ограниченной вольтамперной кривой растворения и линией остаточного тока. В табл. 1 сопоставлены значения величин, характеризующих кинетику электрохимического растворения Ag при скорости развертки напряжения (V) 0.1 В/с на неподвижном электроде,

Таблица 1

Сравнение расчетных данных для обратимого процесса электрорастворения компонента с поверхности твердого электрода с экспериментальными данными процесса электрорастворения серебра с поверхности УПЭ ($V = 0,1$ В/с)

Параметр	Расчет [7]	Эксперимент	
		С _{пэи} , %	
dI/dQ			
Микрофаза	1.12	$1.20 \pm 0.30 (5)^*$	$1.82 \pm 0.23 (10)^*$
Макрофаза	3.58	-	-
$dE_n/d \lg V$			
	0.03	$0.026 \pm 0.007 (5)^*$	$0.017 \pm 0.004 (6)^*$

* В скобках указано число точек.

Таблица 2

Параметры концентрационных прямых ($y = b + ax$), построенных в отсутствие и в присутствии ПЭИ

С _{пэи} , %	$(a \pm \Delta a) \cdot 10^{-5}$	$b \pm \Delta b$	Диапазон линейности, моль/л	С _{мин} , моль/л	Число точек
0	9.3 ± 1.1	0.03 ± 0.6	$(1.0 - 10.0) \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	11
1	62.2 ± 15.4	5.6 ± 5.0	$(1.0 - 6.0) \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	6

Таблица 3

Значения потенциалов и высот анодных пиков при различных скоростях развертки потенциала в отсутствие и в присутствии ПЭИ

V, В/с	E _{ан} , В		I, мкА	
	СПЭИ, %		СПЭИ, %	
	0	1	0	1
0.005	0.245	0.215	1.2	7.5
0.01	0.255	0.220	2.0	12.0
0.02	0.260	0.225	3.2	17.8
0.05	0.270	0.230	5.8	29.0
0.10	0.280	0.235	7.2	36.3
0.20	0.285	0.245	9.1	59.0

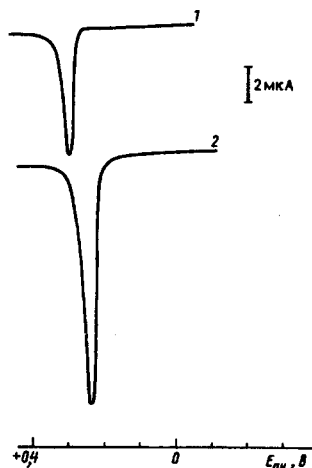
рассчитанные для обратимой электрохимической реакции [7] и полученные из экспериментальных данных на УПЭ. Из табл. 1 видно, что экспериментальные значения, полученные на УПЭ, близки к расчетным, т.е. можно сделать вывод об обратимости электродного процесса, протекающего на УПЭ. При времени накопления 20 с и потенциале накопления -0.5 В построена концентрационная зависимость. Она прямолинейна в интервале концентраций Ag(I) от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитанный по этой зависимости предел обнаружения составляет $9.2 \cdot 10^{-7}$ моль/л Ag(I) (табл.2).

Изучение поведения ионов Ag(I) на УПЭ в присутствии ПЭИ. Электрохимическое поведение ионов Ag(I) на УПЭ в присутствии 1%-го раствора ПЭИ изучали в тех же условиях, что и в его отсутствие. При наличии ПЭИ высоты анодных пиков электрорастворения серебра были выше и потенциалы пиков

сдвинуты в более отрицательную область (рисунок, табл. 3), что свидетельствует об облегчении разряда.

Зависимость $\lg I - \lg V$ имеет прямолинейный характер. Угловой коэффициент прямой $\lg I - \lg V$ составляет 0.51 ± 0.01 . Отсюда можно сделать вывод, как и в случае отсутствия ПЭИ, о диффузионном характере процесса.

На основании данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что процесс электрорастворения серебра с поверхности УПЭ в присутствии ПЭИ, как и в случае его отсутствия, является обратимым, но при наличии полимера наряду с микрофазой на поверхности УПЭ образуется макрофаза. В тех же условиях, что и в случае отсутствия ПЭИ, построена концентрационная зависимость. Она линейна в диапазоне концентраций Ag(I) от $1 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Предел обнаружения составляет $8.6 \cdot 10^{-7}$ моль/л (табл. 2). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности ВА определения Ag(I) в водных концентратах ПЭИ после мембранного концентрирования.



Анодные пики $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Ag(I) ($V = 0,1$ В/с): 1 – в отсутствие ПЭИ, 2 – в присутствии ПЭИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладков В.Е., Шкинев В.М. // ЖАХ. 1997. № 3. 52. С. 273.
2. Спиваков Б.Я. //Российск.хим.журнал. 1994. 38. N1. С. 7.
3. Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Geckeler K. //Talanta. 1989. 36. N.8. P. 861.
4. Geckeler K., Bayer E., Spivakov B. //Anal. Chim. Acta. 1986. 189. P. 235.
5. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М., 1980.
6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М., 1994.
- 7.Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1982.