

УДК 543.253

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ВИСМУТА НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ УГЛЕСИТАЛЛОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.И. Каменев, Р. Катенаире*, А.А. Ищенко*

(кафедра аналитической химии)

Изучено влияние ряда факторов: концентрации ртути, состава и концентрации фоновое электролита, потенциала и времени предварительного модифицирования ртутью поверхности углеситаллового дискового электрода, потенциала E_3 и времени t_3 концентрирования и регенерации ($E_{\text{рег}}$ и $t_{\text{рег}}$) компонентов, их соотношения и концентрации, скорости линейной развертки напряжения v и др. Выбраны оптимальные условия измерений, проведено определение малых количеств меди (II) и висмута (III) в пробах воды. Пределы обнаружения при $t_3 = 60$ с составляют $7 \cdot 10^{-8}$ М для меди (II) и $5 \cdot 10^{-8}$ М для висмута (III).

Инверсионная вольтамперометрия находит все большее применение при определении потенциально опасных для здоровья микропримесей в объектах окружающей среды, в частности висмута и меди. Большинство работ, посвященных определению этих элементов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ), выполнено на стационарных ртутных капельных электродах [1–13], использование которых в настоящее время ограничено из-за физиологического действия металлической ртути. Другими ограничивающими эффективность инверсионно-вольтамперометрического определения факторами являются: необходимость удаления кислорода из исследуемого раствора, малая скорость развертки напряжения (0,5–2 мВ/с), длительность концентрирования (10–20 мин) и использование сравнительно узких диапазонов потенциалов для этого процесса, например, от –0,4 до –0,2 В отн. х.с.э. (относительно хлорсеребряного электрода). Нами предложено использование такого фонового электролита, как NH_4Cl , что позволило в известной мере устранить вышеуказанные ограничения.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на компьютеризованном комплексе АВА-2 (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием трехэлектродной ячейки: рабочий дисковый электрод из углеситалла (геометрическая площадь поверхности $0,125 \text{ см}^2$), электроды сравнения (х.с.э.), вспомогательный, а также платиновые электроды. Фоновый электролит готовили насыщением 0,1 М HCl (“х.ч.”) хлоридом аммония (“х.ч.”). Рабочие фоновые растворы в интервале кон-

центраций от 0,1 до 1,4 М готовили разбавлением дистиллированной водой. В качестве исходных растворов использовали ГСО № 7764-2000 для меди (II), № 7743-96 для ртути (II) и растворы металлического висмута (“ос.ч.”) в HNO_3 (“ос.ч.”) с концентрацией 1 мг/см^3 . Рабочие стандартные растворы деполаризаторов готовили разбавлением дистиллированной водой.

Модифицирование углеситалловой подложки рабочего электрода и формирование ртутного микрокапельного покрытия проводили путем градиентного осаждения ртути из раствора $1,5 \cdot 10^{-5}$ М ртути (II) при потенциалах в интервале от –0,9 до –1,15 и –1,4 В (отн. х.с.э.) Каждое измерение (цикл) состояло из четырех стадий: регенерации, осаждения, успокоения и регистрации аналитического сигнала с использованием анодной линейной развертки напряжения. Потенциал и время регенерации и успокоения варьировали соответственно от +0,5 до –0,1 В и от 10 до 30 с (с интервалом 5 с). Скорость развертки напряжения изменялась от 0,1 до 0,5 В/с. Каждое измерение включало 3 последовательных цикла. Средний результат из трех измерений использовали при статистической оценке параметров соответствующих пиков: высоты пика, его потенциала ($E_{\text{п}}$) и полуширины (σ).

Результаты и их обсуждение

По данным проведенного эксперимента оптимальными были следующие условия измерений: концентрация фона 0,7 М (рН 2), $E_3 = -0,75$ В, $E_{\text{усп}} = -0,45$ В, $E_{\text{рег}} = 0,05$ В, $v = 0,1$ В/с, $t_3 = 60$ с, что

*Московская Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Т а б л и ц а 1

Параметры аналитических сигналов меди(II) и висмута(III)*

Медь (II)				Висмут (III)		
$c \cdot 10^7, M$	$I_p, \mu A$	$-E_p, B$	σ, B	$I_p, \mu A$	$-E_p, B$	σ, B
1,6	1,5	0,245	0,034	6,7	0,086	0,031
3,1	3,2	0,228	0,044	7,2	0,082	0,032
4,4	4,9	0,214	0,043	7,2	0,081	0,031
6,3	6,2	0,210	0,043	7,5	0,080	0,030
7,8	8,2	0,201	0,045	7,6	0,079	0,031

Условия измерений: $E_3 = -0,75 B$, $E_{усп} = -0,45 B$, $E_{рег} = 0,05 B$, $t_3 = 60 c$, $t_{усп} = 20 c$, $t_{рег} = 25 c$, $v = 0,1 B/c$, $c(Bi) = 4,8 \cdot 10^{-7} M$.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения меди(II) и висмута(III) в пробах воды*

Элемент	Найдено в пробах, мкг/л						S_r
	1	2	3	4	5	6	
Медь(II)	8,4	8,8	10,4	8,4	7,6	8,7	0,11
Висмут(III)	8,0	8,4	9,0	7,9	8,5	8,1	0,05

*Условия эксперимента приведены в примечании к табл. 1.

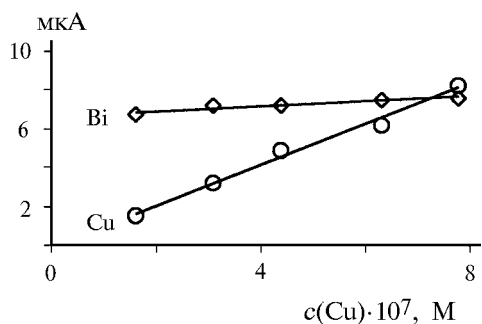


Рис. 1. Зависимость высоты пика меди (II) от концентрации при наличии в растворе $4,8 \cdot 10^{-7} M$ висмута(III) (условия эксперимента приведены в примечании к табл. 1)

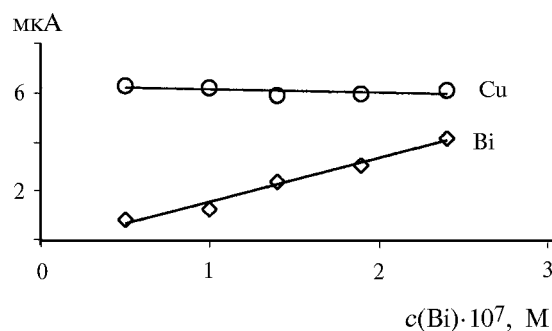


Рис. 2. Зависимость высоты пика висмута(III) от концентрации при наличии в растворе $6,3 \cdot 10^{-7} M$ меди(II) (условия эксперимента приведены в примечании к табл. 1)

обеспечило четкое разделение пиков меди и висмута, полученных при растворении электрохимического концентрата. Согласно критерию $\partial E_p / \partial \ln v$ [14] электрохимические процессы разряда-ионизации для исследованных деполяризаторов на хлоридаммонийных фонах близки к обратимым. Выбранные значения времен успокоения и регенерации (20–25 с) позволи-

ли проводить длительную эксплуатацию модифицированного ртутью углеситаллового электрода без смены ртутного покрытия. Постоянство градуировочных зависимостей высот пиков меди и висмута от концентрации деполяризатора (табл. 1), несмотря на изменение соотношений компонентов в изученном диапазоне концентраций, свидетельствует о сравнительно

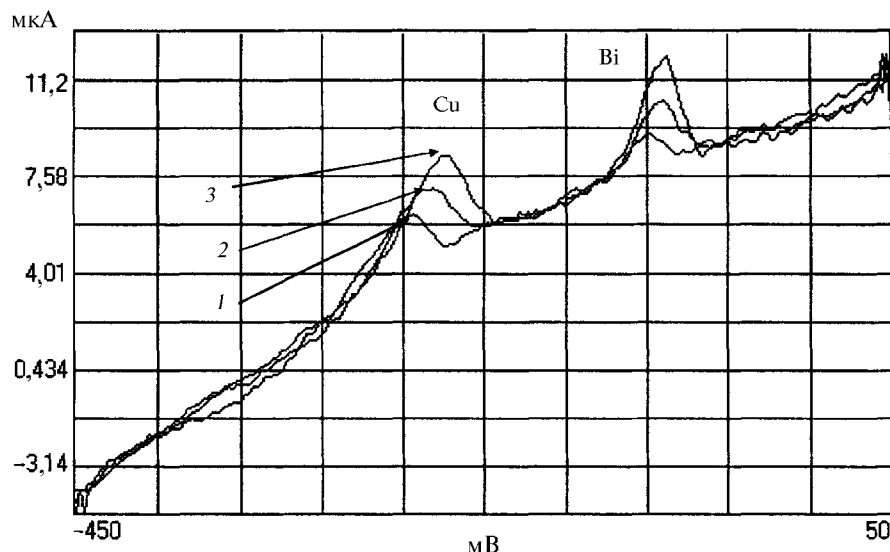


Рис. 3. Инверсионные вольтамперограммы: 1 – проба питьевой воды с добавкой 10 мкг/л висмута (III); 2 – Проба воды с добавками 10 мкг/л меди(II) и висмута(III); 3 – в пробу 2 введено еще 10 мкг/л меди(II) и висмута(III) (условия эксперимента приведены в примечании к табл. 1)

малом взаимодействии висмута и меди (рис. 1–3). Этот факт позволяет использовать выбранные оптимальные условия для оценки содержания микропримесей висмута (III) и меди (II) в пробах воды. Так как в изученных условиях измерений сигнал висмута не наблюдался, в пробу вводили известную концентрацию данного деполаризатора (табл. 2).

Найденное содержание микропримесей (меди(II) $8,72 \pm 0,97$ и висмута (III) $8,31 \pm 0,92$ мкг/л) при величинах относительного стандартного отклонения соответственно 0,11 и 0,05 ($n = 6$) подтверждает возможность получения инверсионно-вольтамперометрических оценок наличия вышеуказанных примесей в водах с приемлемой погрешностью измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gillian G., Dyckaerts G. // *Anal. Chim. Acta.* 1979. **106**. P. 23.
- Ghoneim M.M., Hassanein M.A., Hamman E. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. **367**. P. 378.
- Kauffmann M.J., Patriarche J.G., Christian G.D. // *Anal. Chim. Acta.* 1981. **14**. P. 1209.
- Kinard T.J. // *Anal. Chim. Acta.* 1977. **10**. P. 1147.
- Zhao J., Jin W. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. **256**. P. 181.
- Kauffmann M.J., Patriarche J.G., Laudet A. // *Anal. Chim. Acta.* 1989. **135**. P. 153.
- Gilbert R.T., Hume D.N. // *Anal. Chim. Acta.* 1989. **65**. P. 451.
- Jagner D., Kryger L. // *Anal. Chim. Acta.* 1975. **80**. P. 255.
- Alemu H., Chandravanshi S.B. // *Anal. Chim. Acta.* 1998. **368**. P. 165.
- Shams E. // *Electroanalysis.* 2001. **13**. P. 1140.
- Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. *Инверсионная вольтамперометрия.* М., 1980.
- Tercier, M.L., Parthasarathy N., Buffle J. // *Electroanalysis.* 1995. **7**. P. 55.
- Capelo S., Mota M., Gonzalves S.M.L. // *Electroanalysis.* 1995. **7**. P. 563.
- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. *Твердофазные реакции в электроаналитической химии.* М., 1982.

Поступила в редакцию 12.02.04

COPPER AND BISMUTH DETERMINATION AT MERCURY FILM CARBOSITAL ELECTRODE BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

A.I. Kamenev, R. Katenaire, A.A. Ischenko

(Division of Analytical Chemistry)

Some factors have been studied: mercury(II) concentration, composition and concentration of background, potential and time of mercury formodification of carbosital disk electrode surface, deposition and regeneration potential E_d (E_{reg}) and t_d (t_{reg}) of components, scan rate v etc. Measurement conditions have been optimized and the traces of copper (II) and bismuth (III) in water samples have been determined. The determination limits of anodic stripping method ($t_c = 60$ s) are $7 \cdot 10^{-8}$ M for copper (II) and $5 \cdot 10^{-8}$ M for bismuth (III).