

УДК 543.253:546.289

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОДНОВРЕМЕННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ НИКЕЛЯ И ПРЕОБЛАДАЮЩИХ КОЛИЧЕСТВ МЕДИ

Г.В.Прохорова, А.В.Гармаш, И.Ю.Торшин, А.А.Босак, Д.А.Фирсов

(кафедра аналитической химии)

Оптимизированы условия одновременного вольтамперометрического определения никеля и меди при соотношении  $\leq 1:200$ . В оптимальных условиях (0,3 – 0,5 М аммиачный буферный раствор с pH 9,25, содержащий  $(2 - 5) \cdot 10^{-4}$  М диметилглиоксима, интервал развертки потенциала от  $-0,15$  до  $-1,3$  В, скорость развертки потенциала 1 В/с, время задержки 5 с) на вольтамперограмме раствора, содержащего  $5 \cdot 10^{-7}$  М Ni(II) и  $1 \cdot 10^{-4}$  М Cu(II), наблюдаются пики примерно равной высоты, что позволяет использовать их для одновременного определения Ni(II) и Cu(II) при указанном соотношении концентраций.

Необходимость методики одновременного определения малых количеств никеля и преобладающих количеств меди возникает, например, при анализе таких соединений, как  $La_{1,85}Sr_{0,15}Cu_{1-x}Ni_xO_4$ , где  $x = 0,005 - 0,5$  [1]. Лучшим методом определения малых количеств никеля является инверсионная вольтамперометрия [2]. После адсорбционного концентрирования Ni(II) в виде комплекса с диметилглиоксимом (ДМГ) на поверхности ртутного электрода по возникающей при катодной развертке потенциала каталитической волне возможно определение до  $10^{-9}$  моль/л Ni(II). Комплекс Cu(II) с ДМГ также способен катализировать выделение водорода [3]. Хотя при сравнимых концентрациях каталитический эффект комплекса Cu(II) значительно слабее, в присутствии преобладающих количеств Cu(II) на вольтамперограмме появляются несопоставимые по высоте пики комплексов Cu(II) и Ni(II). Поэтому несмотря на более чем достаточную для их одновременного определения разность потенциалов пиков ( $\Delta E_p > 0,5$  В), возникает задача оптимизации условий, позволяющих в данной ситуации получать сравнимые по высоте пики, пригодные для одновременного определения Ni(II) и Cu(II). Эту задачу, как показано в данной работе, можно решить, используя конкурентное взаимодействие  $NH_3$  и ДМГ с Ni(II) и Cu(II), т.е. варьируя соотношение концентраций аммиачного буферного раствора и ДМГ.

### Экспериментальная часть

Работа выполнена на осциллографическом полярографе "ОП-5122" (модель 03) с использованием дифференциального режима регистрации вольтамперограмм. Индикаторным электродом служил капаящий ртутный электрод с периодом капания 6,5 с при разомкнутой цепи, электродом сравнения – насыщенный каломельный.

Стандартный раствор никеля (0,1024 М) готовили из металлического никеля марки "ос.ч." растворением в  $HNO_3$  и стандартизировали электрогравиметрически. Стандартный

раствор меди (0,0100 М) готовили из  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  марки "ос.ч" и стандартизировали иодометрическим титрованием. В качестве фона использовали буферную смесь (1:1)  $NH_3$  и  $NH_4Cl$ . Исходную 2 М смесь готовили из  $NH_3$ , очищенного изотонической дистилляцией, и  $NH_4Cl$  марки "х.ч."

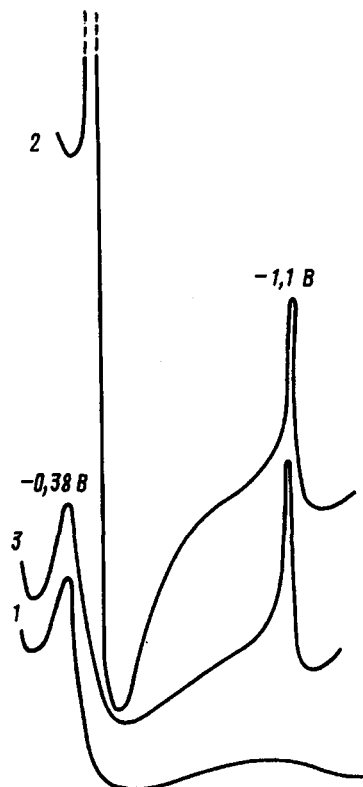


Рис.1. Вольтамперограммы смеси  $5 \cdot 10^{-7}$  М Ni(II) и  $1 \cdot 10^{-4}$  М Cu(II) при разных концентрациях аммиачного буфера (pH 9,25) и диметилглиоксима ( $c_{буф}$  (М): 0,1 (1,2); 0,4 (3);  $c_{ДМГ}$  (М): 0 (1);  $2 \cdot 10^{-4}$  (2);  $4 \cdot 10^{-4}$  (3))

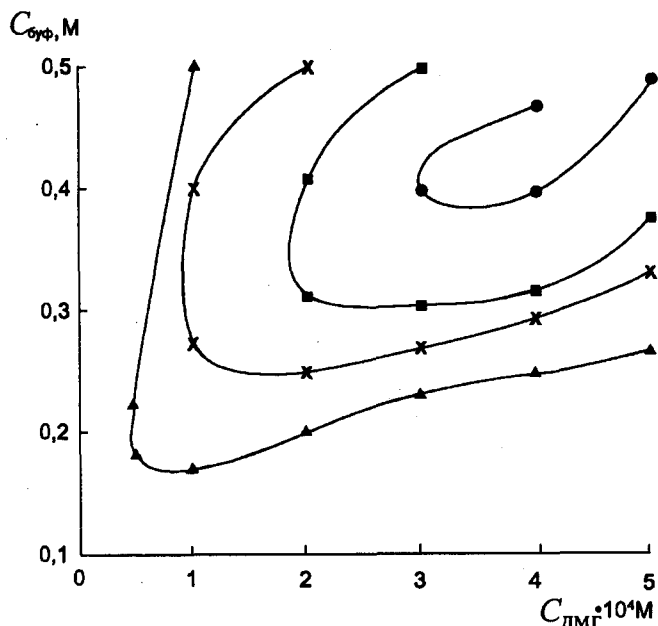


Рис.2. Поверхность отклика функции  $h_{Ni} / h_{Cu}$  при концентрации  $Ni(II) 5 \cdot 10^{-7} M$  и  $Cu(II) 1 \cdot 10^{-4} M$ : 1 - 0,60; 2 - 0,75; 3 - 0,80; 4 - 0,85

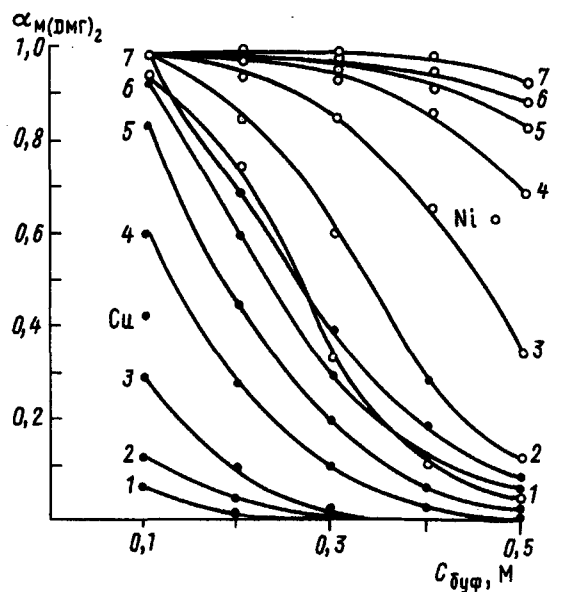


Рис.3. Распределительная диаграмма для системы  $Ni(II) - Cu(II) - NH_3 - DMG$  при  $pH 9, (C_{DMG} (M): 1 - 3 \cdot 10^{-5}; 2 - 5 \cdot 10^{-5}; 3 - 1 \cdot 10^{-4}; 4 - 2 \cdot 10^{-4}; 5 - 3 \cdot 10^{-4}; 6 - 4 \cdot 10^{-4}; 7 - 5 \cdot 10^{-4})$

Раствор диметилглиоксима ( $0,0100 M$ ) готовили из перекристаллизованного из этанола препарата. Все растворы с нужными концентрациями готовили из исходных непосредственно перед экспериментом, используя бидистиллированную воду.

Расчеты при использовании алгоритма Нелдера – Мида на стадии оптимизации выполнены по программе “Soft simplex” на ЭВМ “IBM-PC/AT”, распределительная диаграмма рассчитана на ЭВМ “IBM-PC-286”.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1 (кривая 1) показано, что на фоне  $0,1$  аммиачного буферного раствора в отсутствие ДМГ на вольтамперограмме раствора, содержащего  $5 \cdot 10^{-7} M Ni(II)$  и  $1 \cdot 10^{-4} M Cu(II)$ , наблюдается только пик при  $-0,38 V$ , соответствующий восстановлению аммиаката  $Cu(II)$  по второй стадии. При введении ДМГ (кривая 2) появляется каталитический пик при  $-1,10 V$ , обусловленный комплексом  $Ni(II)$  с ДМГ, но одновременно пик  $Cu(II)$  увеличивается настолько, что становится невозможным их одновременное измерение.

Величина аналитического сигнала в системе ион металла ( $Ni, Cu$ ) – ДМГ определяется такими факторами, как  $pH$  и состав фона, концентрация буфера и ДМГ, потенциал и продолжительность адсорбционного накопления [2]. В данной работе при оптимизации варьировали только два наиболее сильно влияющие фактора – концентрацию аммиачного буферного раствора с постоянным  $pH$  и концентрацию ДМГ. Значения остальных факторов были выбраны на основании литературных и собственных ранее полученных данных [2] ( $pH 9,25$ , поскольку при этом буфер обладает максимальной буферной емкостью, а оптимальное значение  $pH$  для образования комплекса  $Ni(II)$  с ДМГ, обусловленное кислотно-основными свойствами ДМГ, лежит в интервале  $pH 9,0-9,5$ ). Потенциал адсорбционного накопления выбран равным  $-0,15 V$ , так как пик комплекса  $Cu(II)$  наблюдается при  $-0,38 V$ , а высота пика комплекса  $Ni(II)$  тем больше, чем при менее отрицательных потенциалах проводят накопление [2]. Время накопления не варьировали, поскольку оно определяется и лимитируется способом регистрации вольтамперограммы (при работе с каплющим электродом – максимально возможной задержкой). В нашем эксперименте время накопления составило  $5 c$ .

Оптимальные концентрации аммиачного буфера ( $NH_3:NH_4Cl=1:1$  для обеспечения  $pH 9,25$ ) и ДМГ находили, используя метод деформируемого многогранника Нелдера – Мида [4]. Алгоритм Нелдера – Мида относится к группе численных методов, не использующих производные, преимуществами которых является малый объем вычислений, малое число шагов до достижения экстремума, а также возможность отыскания экстремума многопараметрической функции в случае, когда ее переменные связаны. Эмпирическую функцию выражали через отношение высот пиков комплексов  $Ni(II)$  и  $Cu(II)$  на вольтамперограмме ( $h_{Ni} / h_{Cu}$ ). Наилучшие значения функции ( $0,75 - 0,9$ ) получили в ин-

тервале концентраций аммиачного буферного раствора 0,3 – 0,5 М и ДМГ  $2 \cdot 10^{-4}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Эти результаты подтверждены независимым способом: по данным серии экспериментов, выполненных при различных соотношениях концентраций буфера и ДМГ, построена поверхность отклика функции  $h_{Ni}/h_{Cu}$ , представленная на рис. 2. Вольтамперограмма раствора, содержащего  $5 \cdot 10^{-7}$  М Ni(II) и  $1 \cdot 10^{-4}$  М Cu(II), зарегистрированная в оптимальных условиях, представлена на рис. 1 (кривая 3). Сравнение ее с кривой 1 на том же рисунке показывает, что влияние ДМГ на восстановление Cu(II) действительно удалось свести к минимуму.

Полученные результаты хорошо объясняются приведенной на рис. 3 распределительной диаграммой системы Ni(II) – Cu(II) – NH<sub>3</sub> – ДМГ. Мольные доли  $\alpha(M(ДМГ)_2)$  диметилглиоксиматов Ni(II) и Cu(II) при различных концентрациях буфера (рН 9,25) и ДМГ рассчитаны с учетом образования аммиакатов  $M(NH_3)_i^{2+}$  (для Cu(II)  $i = 1 - 4$ , для Ni(II)  $i = 1 - 6$ ). Учитывали также кислотно-основные реакции с участием ДМГ ( $pK^a_1=10,06$ ;  $pK^a_2=11,9$  [5]). Из диаграммы видно, что благоприятное соотношение констант устойчивости комплексов Ni(II) и Cu(II) с ДМГ

( $\Delta \lg \beta_2=2$ ) и NH<sub>3</sub> ( $\Delta \lg \beta_4=-5$ ) и высокая лабильность комплексов позволяют гибко управлять системой и обеспечивать условия, при которых Ni(II) существует преимущественно в виде Ni(ДМГ)<sub>2</sub>, а Cu(II) – в виде Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> (рис. 3). Эти интервалы концентраций буфера и ДМГ, как видно из диаграммы, согласуются с найденными экспериментально.

Найденные соотношения концентраций аммиачного буферного раствора и ДМГ не сложно реализовать практически, поскольку, как видно из рис. 2, при их варьировании в достаточно широких пределах соотношение высот пиков Ni(II) и Cu(II) на вольтамперограммах будет находиться в интервале 0,75 – 0,85.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao G., Cieplak M.Z., Chien C.L., Xiao J.Q. // Phys. Rev. 1990. 42. P.8752.
2. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торочешникова И.И., Штигун Л.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1991. 32. С.107.
3. Прохорова Г.В., Штигун Л.К., Виноградова Е.Н. // ЖАХ. 1972. 37. С.780.
4. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М., 1975.
5. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксиды. М., 1977.

Поступила в редакцию 27.06. 96