

УДК 543.25

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mn(II) И Zn(II) НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ АМАЛЬГАМОЙ СЕРЕБРА

М. А. Коваленко

(кафедра аналитической химии)

Предложен новый способ формирования ртутного покрытия на углеситалловой подложке, электрохимически модифицированной ад-атомами серебра, позволивший проводить более 200 циклов измерений без дополнительной обработки электрода. Данные определения Zn(II) и Mn(II) в пробах воды, вытяжках из почв и детского питания с использованием этого электрода согласуются с результатами спектрофотометрических измерений.

Модифицирование поверхности электродов из различных углеродных материалов ад-атомами серебра использовано для увеличения числа активных центров и снижения предела обнаружения серебра [1, 2]. Можно предположить, что этот прием в сочетании с последующим осаждением микрокапель ртути позволит получить более однородное покрытие, характеризующееся устойчивостью и стабильностью работы при определении Zn(II) и Mn(II).

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили на вольтамперометрическом комплексе на базе анализатора АВА-1, сопряженного с

компьютером, по программе, разработанной в лаборатории Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова [3, 4]. В работе использовали трехэлектродную ячейку ($V = 10$ мл) с дисковым углеситалловым индикаторным электродом ($d = 3$ мм), хлорид-серебряным электродом сравнения ЭВЛ-1М4, отделенным от рабочего пространства ячейки мостиком, заполненным 0,1 М KNO_3 , и платиновым вспомогательным электродом. В качестве фона использовали 0,02 М аммиачный буферный раствор и 0,05 М хлоридно-аммонийный фон (рН 3). Для приготовления рабочих растворов применяли растворы ионов ртути ГСО № 7343-96, марганца

(ГСО № 6071-91), цинка (ГСО № 6084-91) с концентрацией 1 мг/см³ и растворы ионов серебра (ГСО № 5234-90) с концентрацией 0,1 мг/см³, а также бидистиллированную воду. Кислород из раствора не удаляли. Использовали дифференциально-импульсный вариант инверсионной вольтамперометрии. Измерения 1·10⁻⁶ М Zn(II) и Mn(II) проводили при следующих условиях: регенерация электрода в течение 10–40 с; накопление металлов на поверхности электрода при –1,8 В (вращение электрода со скоростью 2000 об/мин), время электролиза 30–60 с; успокоение раствора 10 с при потенциале электроконцентрирования; скорость развертки напряжения 0,2 В/с; частота импульсов 20 Гц, длительность импульсов 25 мс, время задержки 15 мс, амплитуда переменного напряжения 0,08 В. Потенциал регенерации электрода составлял 0,05 В. Развертку потенциалов проводили до +0,2 В в хлоридно-аммонийном фоне и до +0,15 В в аммиачном буферном растворе, что позволяло контролировать состояние ртутного покрытия. Потенциалы измерены относительно хлорид-серебряного электрода. Статистическую обработку результатов измерений проводили с использованием стандартных программ. Пробоподготовку образцов почвы и детского питания осуществляли в соответствии с нормативной документацией.

Результаты и их обсуждение

На хлоридно-аммонийном фоне формирование покрытия проводили последовательно, применяя ступенчатый электролиз. Сначала выделяли серебро (I) из раствора, содержащего 5·10⁻⁷ М указанного иона, в диапазоне потенциалов от –0,5 до –1,0 В, а затем вводили 5·10⁻⁶ М Hg (II) и проводили совместное осаждение при времени электролиза 30 с, постепенно изменяя потенциал электролиза от –0,5 до –1,4 В. Модифицированный электрод хранили в растворе фона и перед началом работы в том же растворе регенерировали покрытие в течение нескольких аналитических циклов при времени накопления 10 с.

Формирование покрытия в 0,025 М аммиачном буферном растворе проводили в два этапа: сначала выделяли серебро, а затем в исследуемый раствор вводили Hg (II) и проводили совместное осаждение. Сигнал серебра был получен при содержании ≥2·10⁻⁷ М Ag (I). Увеличение концентрации Ag (I) от 1·10⁻⁷ до 5·10⁻⁷ М приводило к возрастанию его сигнала, однако после выделения Hg (II) суммарный сигнал был стабилен. Изменение концентрации Hg (II) от 5·10⁻⁶ до 2·10⁻⁵ М, а также увеличение соотношения Ag:Hg от 1:10 (использовано ранее для хлоридно-аммонийного раствора) до 1:100 (1·10⁻⁷ М Ag (I), 1·10⁻⁵ М Hg (II)) приводило к незначительному уменьшению фоновых токов (от 0,07 до 0,06 мкА) в области потенциалов ниже –1,5 В.

Была также рассмотрена возможность отдельного осаждения серебра и ртути. Для этого после выделения серебра на электроде раствор в ячейке заменяли и проводили осаждение ртути из раствора фона, не содержащего ионы Ag (I). Однако значительных изменений не наблюдалось. Уменьшения фоновых токов с 0,07 до 0,02 мкА удалось добиться смещением диапазона потенциалов электролиза к более отрицательным значениям

(начиная с –1,2 В) и уменьшением времени электролиза до 10 с. Это позволило в дальнейшем проводить определение как Zn (II), так и Mn (II).

Полученный электрод хранили в дистиллированной воде. Перед работой в воду добавляли аммиачный буферный раствор и проводили несколько измерительных циклов для восстановления пленочного покрытия электрода.

Для удаления серебра и ртути с углесталловой подложки электрод выдерживали при перемешивании в течение 3 мин при потенциале +0,25 В, после чего электрод протирали фильтровальной бумагой, смоченной спиртом.

Определение Mn (II) и Zn (II) в пробе воды проводили методом добавок, вводя стандартные растворы ионов металлов одновременно и отдельно. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения Mn (II) и Zn (II) в пробе воды

Определяемый ион,	C _н , мкг/л (n = 4, P = 0,95)	
	Mn	Zn
Mn и Zn	18±1	25±2
Mn	17±1	
Zn		29±3

Т а б л и ц а 2

Результаты определения Mn(II) и Zn(II)

Объект	M (II)	Метод измерения (n = 3, P = 0,95)		
		Инверсионная вольтамперометрия	Спектрофотометрия	
Вода				
Образец №1	Mn	1,85±0,08, мг/л	1,8±0,2, мг/л	
Образец №2	Mn	0,52±0,03, мг/л	0,53±0,05, мг/л	
Образец №3	Mn	0,30±0,03, мг/л	0,31±0,02, мг/л	
Почва				
Образец №1	Mn	23±1, мг/кг		
	Zn	55±4, мг/кг	56±3, мг/кг	
	Образец №2	Mn	233±9, мг/кг	
		Zn	27±2, мг/кг	28±2, мг/кг
Детское питание	Zn	8,8±0,5, мг/л	9,8±0,8, мг/л	

Модифицирование поверхности углесталлового электрода амальгамой серебра позволило использовать приготовленный электрод для выполнения более 200 циклов измерений. В выбранных условиях был проведен анализ

проб питьевой воды, а также кислотных вытяжек из почв и молочных продуктов в диапазоне 5–1000 мкг/л ($s_r < 0,1$). Полученные результаты согласуются с данными спектрофотометрического определения (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрова Л.Г., Нейман Е.Я. // Заводск. лаборатория. 1979. **45**. № 6. С. 487.
2. Муштяну Г.Г. // Журн. аналит. химии. 1999. **54**. № 1. С. 47.
3. Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А. / Высокие технологии в промышленности России. М., 1999. С. 284.
4. Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А., Ковальский К.А. / Высокие технологии в промышленности России. М., 2000. С. 131.

Поступила в редакцию 26.06.01