

Е.А. Лейтес, Е.А. Романова

**Изучение электрохимического поведения ртути(II) методом катодной вольтамперометрии**

Катодной вольтамперометрией определяют многие анионы, такие как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , или органические вещества. Измерения обычно проводят на стационарном ртутном каплюющем электроде, и поэтому информацию о концентрации анионов, образующих при этом малорастворимые или комплексные соединения со ртутью на поверхности электрода, получают, фиксируя кривые электрохимического восстановления осадков и измеряя максимальный катодный ток. Следовательно, определение анионов проводят косвенно по току восстановления ртути. А сведений об изучении электрохимического поведения ртути в отсутствие анионов нет. Нами изучено электрохимическое поведение ртути (II) методом катодной вольтамперометрии как отдельно, так и в присутствии анионов, образующих со ртутью малорастворимые или комплексные соединения.

В литературе уделено значительное внимание определению ртути методом анодной инверсионной вольтамперометрии. По катодной вольтамперометрии ртути встречаются работы, в которых изучено ее электрохимическое восстановление на ртутно-пленочном электроде [1, с. 1473], на ртутно-капающем электроде [2, с. 1464–1468]. Известна только одна работа по определению ртути на стеклографитовом электроде [3, с. 176–181].

Исследования проводились на фоновых растворах: универсальной буферной смеси ( $\text{pH} = 1.81\text{--}11.98$ ),  $\text{NaOH}$  ( $0.01\text{M}$ ,  $0.05\text{M}$ ,  $0.1\text{M}$ ,  $0.5\text{M}$ ,  $1.0\text{M}$ ,  $2.6\text{M}$ ),  $0.1\text{M HNO}_3$ ,  $0.1\text{M HClO}_4$ . В работе использовали полярограф универсальный ПУ-1 с постояннотоковым режимом регистрации вольтамперограмм при линейной развертке потенциалов и двухэлектродную ячейку (электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, соединенный с ячейкой электролитическим ключом).

На фоне универсальной буферной смеси ( $\text{pH} = 11.20$ ) на катодной вольтамперограмме регистрируются два пика при  $E_{\text{пика}} = 0.0\text{ В}$  и  $E_{\text{пика}} = -0.55\text{--}0.60\text{ В}$ , причем первый имеет более высокие значения тока восстановления ртути (рис. 1).

Пик при  $E = -0.55\text{--}0.60\text{ В}$  регистрируется только на щелочных фонах: универсальном буфере при концентрации ртути более  $0,8\text{ мкг/мл}$  и  $\text{NaOH}$  при концентрации ртути более  $4\text{ мкг/мл}$ ,

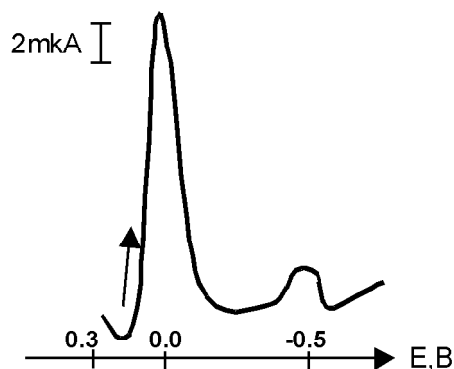


Рис. 1. Вольтамперная кривая электровосстановления  $\text{Hg}^{2+}$  с поверхности стеклоуглеродного электрода. Фон – буферный раствор Бриттона-Робинсона  $\text{pH} = 11.20$ , содержащий  $0,8\text{ мкг/мл Hg}^{2+}$ ,  $\tau = 120\text{ с}$

и соответствует восстановлению ртути из гидроксидов. Пик при  $E = 0.0\text{ В}$  регистрируется на фоне универсальной буферной смеси,  $0.1\text{M HNO}_3$ ,  $0.1\text{M HClO}_4$ , не регистрируется на щелочном фоне.

Воспроизводимость и чувствительность определения ртути можно увеличить, если проводить электроконцентрирование ртути на электроде при отрицательном потенциале, а развертку начинать с положительного. При этом ртуть с концентрацией более  $0,4\text{ мкг/мл}$  относительно легко восстанавливается на фоне универсальной буферной смеси ( $\text{pH} = 1.81$  и  $11.20$ ),  $0.1\text{M HNO}_3$ ,  $0.1\text{M HClO}_4$ . Величина тока пика при этом увеличивается в 6 раз по сравнению с прямой катодной вольтамперометрией.

Для электроположительного пика получены зависимости тока восстановления ртути от различных параметров (потенциала, скорости, времени).

На рисунке 2а показана величина тока пика при различных потенциалах накопления. Видно, что потенциалы до  $-0.4\text{ В}$  являются недостаточными отрицательными для электроконцентрирования ртути на электроде, а при больших отрицательных потенциалах (более  $-1.1\text{ В}$ ) величина тока пика снижается из-за реакции восстановления водорода из воды.

Зависимость тока восстановления ртути от потенциала начала развертки носит экстремальный характер с максимумом при  $E = 0.4\text{--}0.5\text{ В}$  (рис. 2б). В зависимости от фонового раствора и

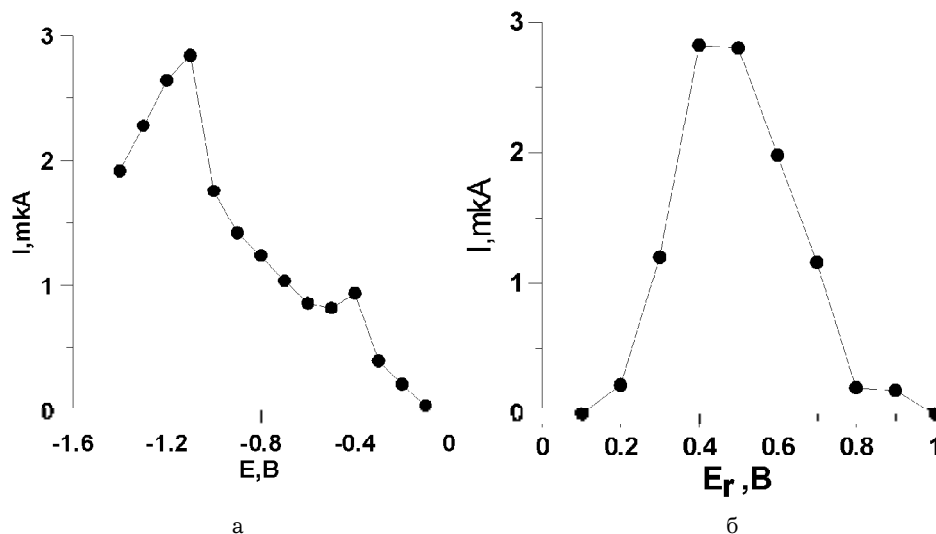


Рис. 2. а – величина тока пика ртути (2+) при различных потенциалах накопления. Фон – 0.1М  $\text{HClO}_4$ ,  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,8$  мкг/мл,  $\tau = 120$  с; б – величина тока пика ртути при различном потенциале начала развертки. Фон – 0.1М  $\text{HClO}_4$ ,  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,8$  мкг/мл,  $\tau = 120$  с

потенциала накопления, потенциал пика ртути находится в пределах от +0.05 до –0.05 В.

На рисунке 3а видно, что величина тока восстановления ртути возрастает при увеличении времени накопления до 2 мин, а при дальнейшем увеличении времени практически не изменяется. Это можно объяснить тем, что 120 с достаточно для формирования на поверхности электрода монослоя определяемых молекул и установления равновесия в реакции окисления-восстановления.

С увеличением времени выдерживания электрода при потенциале, с которого начинается развертка, величина тока пика уменьшается (рис. 3б).

Зависимость тока восстановления ртути от скорости развертки имеет линейный характер. Максимальное значение достигается при  $V = 100$  мВ/с.

При установленных условиях величина катодного тока ртути на стеклоуглеродном электроде линейно возрастает в интервале концентраций 0,0004–0,004мг/мл на фонах универсальной буферной смеси ( $\text{pH} = 1.81$ ), 0.1М  $\text{HNO}_3$ , 0.1М  $\text{HClO}_4$  (рис. 4).

Исследовано влияние хлорид- и иодид-ионов на электровосстановление ртути. Возрастание концентрации  $\text{Cl}^-$  до  $4 \cdot 10^{-4}$ М увеличивает катодный ток ртути, смещения потенциала пика ртути не наблюдается. При концентрации  $\text{Cl}^-$  в растворе более  $4 \cdot 10^{-3}$ М уменьшается величина тока пика.

Обратное влияние на ток восстановления ртути оказывают иодид-ионы. При  $\text{I}^-$  до  $4 \cdot 10^{-7}$ М резко уменьшается высота пика тока, присут-

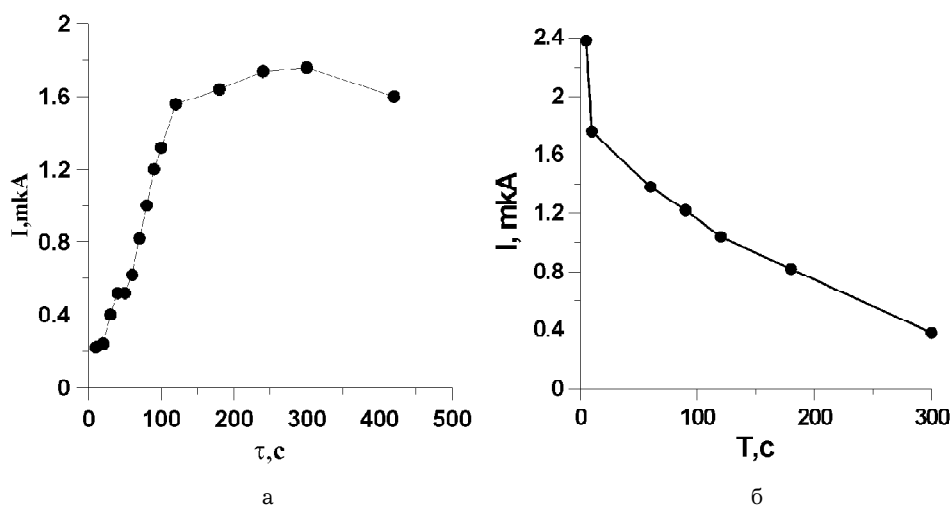


Рис. 3. а – величина тока пика ртути (2+) при различном времени накопления. Фон – 0.1М  $\text{HClO}_4$ ,  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,8$  мкг/мл; б – изменение катодного тока ртути (2+) при увеличении времени выдерживания электрода при потенциале начала развертки. Фон – 0.1М  $\text{HClO}_4$ ,  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,8$  мкг/мл,  $\tau = 120$  с

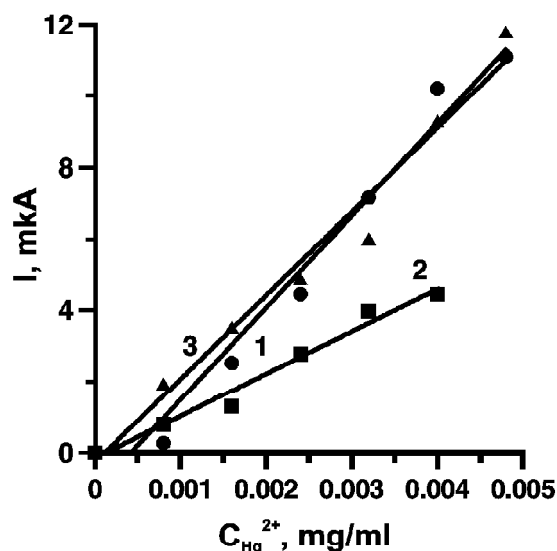


Рис. 4. Величины тока восстановления ртути (2+) при различной ее концентрации в растворе на разных фонах (1 – универсальная буферная смесь pH = 1.81; 2 – 0.1M HNO<sub>3</sub>; 3 – 0.1M HClO<sub>4</sub>)

ствие в растворе  $4 \cdot 10^{-6}$  M I<sup>-</sup> полностью подавляет сигнал ртути, а при дальнейшем увеличении концентрации иодид-ионов до  $10^{-2}$  M величина тока пика возрастает.

Вид зависимости тока восстановления от концентрации хлорид- и иодид-ионов при их совместном присутствии в растворе в соотношении 1:1

практически не отличается от вида зависимости тока восстановления ртути от концентрации иодид-ионов, и разделения пиков не происходит.

Таким образом, установлены условия определения ртути (II) на стеклоуглеродном электроде методом катодной вольтамперометрии – фоновый раствор, потенциал электроконцентрирования и начало развертки, время накопления, скорость развертки потенциала. В качестве фонового раствора можно использовать буферный раствор Бриттона–Робинсона, 0.1M HNO<sub>3</sub>, 0.1M HClO<sub>4</sub>.

Результаты определения ртути (II) на стеклоуглеродном электроде методом стандартных добавок

Фоновый раствор	Введенная добавка C <sub>Hg<sup>2+</sup></sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	Найдено C <sub>Hg<sup>2+</sup></sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	S <sub>r</sub>
Универсальный буфер	0.4	0.55±0.03	0.02
	0.8	0.81±0.07	0.03
0.1M HClO <sub>4</sub>	0.4	0.41±0.01	0.01
	0.8	0.64±0.09	0.06
0.1M HNO <sub>3</sub>	0.4	0.62±0.09	0.06
	0.8	0.85±0.09	0.05

Разработана методика определения ртути (II) на стеклоуглеродном электроде методом катодной вольтамперометрии, правильность которой проверена методом «введено–найдено» (табл.). Изучено влияние хлорид- и иодид-ионов на величину катодного тока ртути на стеклоуглеродном электроде.

### Литература

1. Israel Y. Rapid polarographic determination of low concentrations of mercuric ion // *Analit. Chem.* 1959. Т. 31. №9.  
 2. Сонгина О.А. Электрохимическое восстановление труднорастворимых соединений / О.А. Сонгина,

М.Р. Даушева // *Электрохимия.* 1965. Т. 1. №12.  
 3. Sunahara H. Voltametry of some metal ions and organic compounds using glassy carbon electrode / H. Sunahara, T. Ishizuka // *Порароуграфи. Rev. Polarogr.* 1967. Т. 14. №3–6.