

Е.А. Лейтес, А.Ю. Самарова

Вольтамперометрическое определение ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом

Ключевые слова: вольтамперометрия, углеродный электрод, методика, модифицирование золотом.

Keywords: Voltampermetria, carbon electrode, technique, modified by gold.

При определении низких концентраций ртути методом катодной вольтамперометрии на углеродном электроде возрастают трудности образования новой фазы на поверхности твердого электрода, что делает невозможным определение концентраций менее $n \cdot 10^{-7} \text{ М}$. Известно, что в некоторых случаях модифицирование поверхности электрода позволяет снизить определяемую концентрацию металла. В частности, в работе [1] изучено влияние металлов-модификаторов углеродных электродов Au, Cu, Tl, Cd при определении ртути методом анодной инверсионной вольтамперометрии и установлено, что использование золота позволяет получить условия устойчивого определения ртути на уровне низких концентраций (до 0,02 мкг/л). Модифицирование поверхности электрода, вероятно, понижает энергию образования новой фазы. В статье [2] показано, что на графитовом электроде из растворов, содержащих менее $4 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л Hg}^{2+}$, последняя вообще не выделяется, если при этом не происходит одновременное осаждение некоторых металлов, в частности меди, свинца или кадмия, которые, по-видимому, играют роль центров осаждения ртути.

Целью данной работы является изучение поведения ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, методом катодной вольтамперометрии.

В работе использовали полярограф универсальный ПУ-1 с постоянноточковым режимом регистрации вольтамперограмм при линейной развёртке потенциалов и двухэлектродную ячейку (электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, соединённый с ячейкой электролитическим ключом).

Исследования проводились на фоновых растворах: универсальной буферной смеси (рН=1,81–11,98), 0,1М HClO_4 . Потенциал пика ртути на данных фонах равен +0,05 В.

Растворы низких концентраций готовили последовательным разбавлением исходных растворов. Рабочие растворы готовили перед измерениями в день проведения анализа.

Золото наносили на поверхность электрода электролизом при заданном токе из раствора, содержащего 500 мг/л Au. В качестве электрода сравнения при на-

коплении использовали стеклоуглеродный электрод. Поверхность электрода перед работой выдерживали в царской водке в течение 2 минут, промывали бидистиллированной водой. Электрохимическую обработку проводили в фоновом электролите 0,1 М HClO_4 , поляризуя электрод при +0,7В, что позволяло получать воспроизводимые вольтамперограммы.

Количество золота на электроде регулировалось временем электролиза.

Таблица 1

Величина тока восстановления ртути при различном времени электроосаждения золота (фон 0,1М HClO_4 , $C_{\text{Hg}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $E_{\text{нач раз}} = 0,4 \text{ В}$)

τ , с	I, мкА	I, мкА	I, мкА
0	12	0	6
30	18	20	22
60	40	40	38
90	66	64	70
120	32	48	56
150	18	16	20
180	10	10	12

Из таблицы 1 видно, что на электроде, немодифицированном золотом, величина тока пика ртути менее стабильна и значительно меньше, чем на модифицированном электроде, а также что максимальный сигнал наблюдается при времени электролиза 90 с. В последующих исследованиях золота на электрод осаждали в течение 90 с. Электрохимическая очистка поверхности рабочего электрода при этом проводилась в течение минуты при потенциале +0,7 В.

В таблице 2 приведены величины тока восстановления ртути при различных рН фонового электролита (универсальной буферной смеси (рН=1,81–11,98)).

Так как наибольшие значения тока восстановления получены на кислом фоне универсального буферного раствора, исследовали поведение ртути также на фоне 0,1 М HClO_4 . Величина тока пика на фоне 0,1 М HClO_4 сравнима с величиной тока пика на фоне универсального буферного раствора с рН=1,81.

Из таблицы 3 можно заключить, что максимальный ток пика соответствует значению потенциала +0,4 В, который в дальнейшем использовался в работе. При потенциале свыше +0,4 В происходит падение тока пика, поскольку начинается растворение золота с поверхности электрода (золото растворяется при

потенциале +0,6 В), а при потенциале менее +0,4 В, особенно в области 0,0 В, малые значения тока пика объясняются регистрацией самого пика около нулевого значения потенциала (0,05 В). О растворении золота при потенциале +0,6 В в кислых растворах свидетельствуют также данные авторов [1, 3].

Таблица 2
Величина тока восстановления ртути при различных pH фоновой электролита. $C_{\text{Hg}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М

pH	I, мкА
1,81	8,3
2,21	6,9
3,29	5,7
4,56	4,9
5,72	3,8
7,00	2,5
7,96	2,1
9,15	1,6
10,38	1,0
11,58	0,5
11,98	0,1

Таблица 3
Величина тока восстановления ртути при различном потенциале начала развертки

$E_{\text{нач раз}}, \text{В}$	I, мкА	I, мкА	I, мкА
-0,2	0	0	0
-0,1	0	0	0
0,0	2	4	0
+0,1	34	38	30
+0,2	38	40	34
+0,3	40	44	40
+0,4	64	70	60
+0,5	52	56	46

Выбор скорости развертки потенциала отчасти ограничен возможностями используемого прибора. Так, данные таблицы 4 свидетельствуют о том, что максимальное значение силы тока достигается при $V = 100$ мВ/с, что соответствует максимальным возможностям при выборе данного параметра на используемом приборе. Данное значение использовано в дальнейших экспериментах.

При выборе времени выдержки потенциала установлено, что нет необходимости выдерживать электрод продолжительное время при потенциале, с которого начинается развертка.

При выбранных условиях получены зависимости тока восстановления ртути от ее концентрации

Таблица 4
Величина тока пика восстановления ртути при различной скорости развертки потенциала

V, мВ/с	I, мкА
10	2
30	10
50	12
70	26
90	34
100	40

Таблица 5
Результаты определения ртути (II) на углеродном электроде, модифицированном золотом, методом стандартных добавок (фоновый раствор 0,1 М HClO_4)

Введенная добавка $C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot 10^7$, моль/л	Найдено $C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot 10^7$, моль/л	S_r
0,4	$0,40 \pm 0,05$	0,05
0,8	$0,89 \pm 0,10$	0,08
2,0	$1,81 \pm 0,17$	0,11
2,4	$2,57 \pm 0,16$	0,10
2,8	$2,89 \pm 0,09$	0,06
3,6	$3,55 \pm 0,06$	0,03
5,6	$5,51 \pm 0,09$	0,05

в растворе. Данные зависимости линейны в интервале концентраций ($8,0 \cdot 10^{-3} - 5,6 \cdot 10^{-2}$) мг/мл. Методом «введено-найденно» проверена правильность методики на модельных растворах, результаты представлены в таблице 5.

Исследовано влияние «старения» углеродного электрода, модифицированного золотом, на величину восстановления ртути. Вольтамперные кривые тока восстановления ртути одной и той же концентрации регистрировали в течение нескольких дней. Установлено, что наиболее стабильными являются электроды с пленкой золота, накопленной в течение 60 и 90 с. Величина тока восстановления ртути воспроизводилась в течение недели, а затем уменьшалась. На электродах со временем электроосаждения золота, равным 30 с, аналитический сигнал слабо выражен.

Таким образом, определены условия и разработана новая методика определения ртути (II) на углеродном электроде, модифицированном золотом, методом катодной вольтамперометрии. Установлено, что на углеродном электроде, модифицированном золотом, чувствительность определения ртути (II) примерно на два порядка выше, чем аналогичное определение на углеродном электроде без модификации.

Библиографический список

1. Ларина, Л.Н. ИВА определение ртути в объектах окружающей среды на модифицированных металлами углеродных электродах : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Л.Н. Ларина. – Томск, 2004.
2. Ройзенблат, Е.М. О чувствительности определения ртути методом ИВА на графитовом электроде / Е.М. Ройзенблат, Г.Н. Веретина // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. XXIX. – №12.
3. Шевцова, О.Н. Закономерности анодного поведения золота / О.Н. Шевцова, Р.Ю. Бек, А.Г. Зелинский, А.А. Вайс // Журнал электрохимии. – 2006. – Т. XXXXII. – №3.