

УДК 543

Е.А. Лейтес, А.С. Кушникова

Вольтамперометрическое определение ртути (II+)

E.A. Leytes, A.S. Kushnikova

Voltammetric Determination of Mercury (II+)

Целью данной работы является определение ртути (II+) методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде. В результате исследования подобраны оптимальные условия ее определения на стеклоуглеродном электроде в присутствии ДФК методом катодной вольтамперометрии.

Ключевые слова: вольтамперометрия, катодная вольтамперометрия, дифенилкарбазид (ДФК), стеклоуглеродный (СУ) электрод.

Повышенный интерес к проблеме определения ртути вызван ее наибольшей токсичностью по сравнению с другими тяжёлыми металлами. О высокой токсичности ртути свидетельствуют очень низкие значения ПДК, что требует применения исключительно чувствительных методов аналитического контроля. Одним из таких методов является вольтамперометрия.

В литературе встречается достаточное количество методик анодного вольтамперометрического определения Hg (II). По катодной вольтамперометрии ртути встречаются работы, в которых изучено её электрохимическое восстановление на ртутно-пленочном электроде [1, с. 1473], ртутно-капающем электроде [2, с. 1464], стеклографитовом электроде [3, с. 177].

Цель данной работы – изучение электрохимического поведения ртути (II) в присутствии дифенилкарбазида методом катодной вольтамперометрии. Исследования проводились на универсальном полярографе с постоянноточковым режимом регистрации вольтамперограмм при линейной развертке потенциала. В двухэлектродной электрохимической ячейке в качестве рабочего использован стеклоуглеродный электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (в насыщенном KCl, соединенном с ячейкой электролитическим ключом, заполненным KNO₃).

Ранее нами получены условия определения ртути (II) методом катодной вольтамперометрии [4, с. 10]. Для оптимизации условий определения исследовали влияние фона, времени накопления, скорости развертки на величину тока пика ртути.

В качестве фона для изучения электрохимического поведения ртути выбран буферный раствор Бриттона-Робинсона, позволяющий получить растворы с диа-

Aims of this research is to determining mercury (II+) by method of cathodic voltammetry on the glassy electrode. The study results an optimal condition to determine mercury (II+) on glassy electrode by cathodic voltammetry method in DFC presence.

Key words: voltammetry, cathodic voltammetry, difenylcarbazid (DFC), glassy carbon (GC) electrode.

пазоном pH от 1,81 до 11,98. Пик ртути (II) регистрировали при потенциале 0,0 В в кислых, нейтральных и щелочных средах. Зависимость тока восстановления ртути от pH фонового раствора приведена на рисунке 1. Из рисунка видно, что для определения ртути оптимальным является pH = 1,81. Уменьшение тока пика при увеличении pH раствора может быть связано с образованием гидроксокомплексов ртути, затрудняющих электровосстановление ртути на электроде.

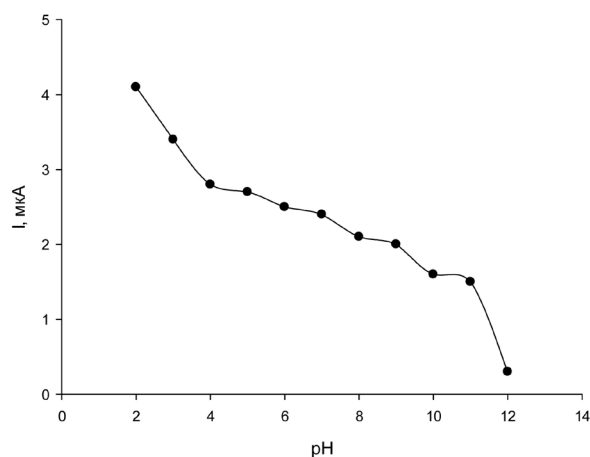


Рис. 1. Величина тока восстановления ртути при различных pH фонового раствора. V = 100 мВ/с; τ = 60 с; CHg²⁺ = 8 · 10⁻⁶ М

Таким образом, оптимальные условия для получения сигнала ртути: фоновый раствор Бриттона-Робинсона с pH = 1,81; V = 100 мВ/с; τ = 60 с.

Известно, что в присутствии веществ, образующих комплексы, повышается чувствительность опреде-

ления некоторых металлов [5, с. 152]. В качестве комплексообразующего реагента выбран дифенилкарбазид, образующий с ртутью сине-фиолетовый комплекс неуставленного состава. Для изучения влияния дифенилкарбазида на электрохимическое поведение ртути (II) методом катодной вольтамперометрии необходимо определить оптимальную добавку дифенилкарбазида.

В присутствии дифенилкарбазида (ДФК) с очень низкой концентрацией 10^9 М и примерно такой же концентрацией ртути (10^{-8} – 10^{-9} М) аналитический сигнал электровосстановления ртути не регистрируется. При низкой (10^{-8} М) или же достаточно высокой концентрации (10^{-5} – 10^{-4} М) ДФК регистрируются двойные пики с потенциалами 0,1 В и 0,0 В. В присутствии дифенилкарбазида с концентрацией 10^{-6} М регистрируется один четко выраженный пик при $E = 0,0$ В. Причиной регистрации двойных пиков может быть образование смешанных комплексов дифенилкарбазида со ртутью.

Аналитический сигнал дифенилкарбазида при использовании буферного раствора с $pH = 8,7$ не обнаружен. В присутствии дифенилкарбазида аналитический сигнал ртути (II) увеличивается.

Из рисунков 2–3 следует, что зависимость тока пика от концентрации дифенилкарбазида имеет экстремальный характер. При концентрации ртути $8 \cdot 10^{-6}$ максимум тока приходится на концентрацию дифенилкарбазида $8 \cdot 10^{-6}$, при концентрации ртути $4 \cdot 10^{-8}$ – на концентрацию дифенилкарбазида $4 \cdot 10^{-6}$.

Следовательно, максимальные одинарные пики, являющиеся наиболее удобными в аналитических целях, при разных концентрациях ртути (II) регистрируются в присутствии дифенилкарбазида с концентрацией $n \cdot 10^{-6}$, которая в дальнейшем использована для определения ртути (II).

Фоновым раствором для изучения поведения ртути в присутствии дифенилкарбазида служил также буферный раствор Бриттона – Робинсона.

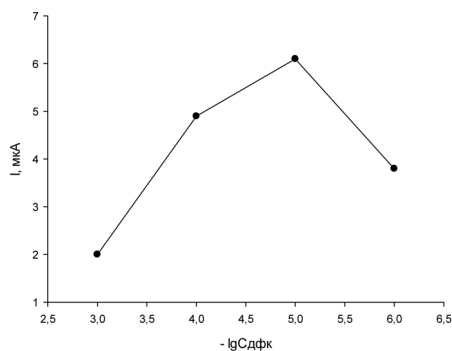


Рис. 2. Величина тока пика ртути (II) при различной концентрации дифенилкарбазида. Фон – буферный раствор Бриттона – Робинсона $pH = 8,7$; $\tau = 60$ с; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-6}$ М

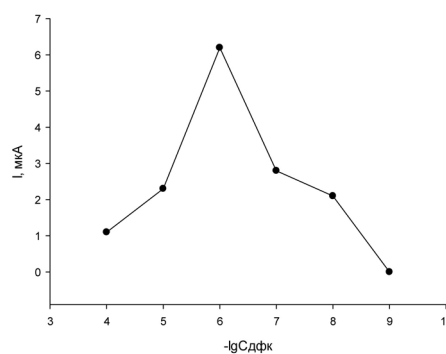


Рис. 3. Величина тока пика ртути (II) при различной концентрации дифенилкарбазида. Фон – буферный раствор Бриттона – Робинсона $pH = 8,7$; $\tau = 60$ с; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-8}$ М

Величина тока восстановления ртути в присутствии дифенилкарбазида при различных значениях pH фонового раствора приведена на рисунке 4. Наибольшее значение величины тока наблюдается при $pH = 8$ – 9 , поэтому для последующих определений выбрано значение $pH = 8,7$.

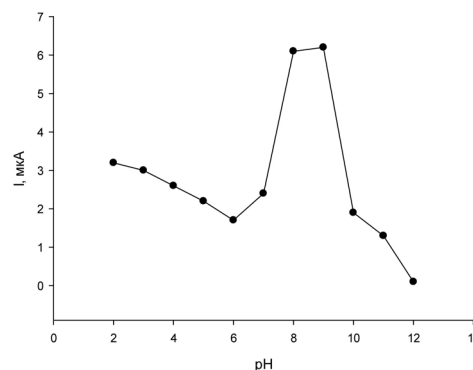


Рис. 4. Величина тока восстановления ртути в присутствии дифенилкарбазида при различных значениях pH фонового раствора. $\tau = 60$ с; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-8}$ М; $C_{\text{ДФК}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М

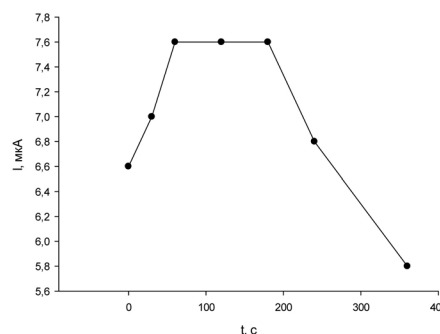


Рис. 5. Величина тока пика ртути (II) при различном времени электроконцентрирования. Фон – буферный раствор Бриттона – Робинсона $pH = 8,7$; $V = 100$ мВ/с; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-8}$ М; $C_{\text{ДФК}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М

Результаты определения ртути (II) в присутствии дифенилкарбазида ($C_{\text{ДФК}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) методом «введено-найдено» ($n = 3, P = 0,95$)

Введено $C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot 10^7, \text{ М}$	Найдено $C_{\text{Hg}^{2+}} \cdot 10^7, \text{ М}$	Sr
0,08	0,11	0,04
0,12	0,08	0,04
0,52	0,57	0,02
0,92	1,00	0,04
1,30	1,55	0,08
5,30	5,36	0,02
9,30	9,28	0,01
13,00	12,92	0,04

На фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона зависимость величины тока пика от скорости

развертки носит линейный характер. Максимальное значение тока достигается при $V = 100 \text{ мВ/с}$. Данное значение и выбрано для дальнейших экспериментов.

Из рисунка 5 видно, что при увеличении времени выдерживания до 60 с величина тока пика возрастает, от 60 до 180 – не меняется, а при дальнейшем увеличении времени снижается. Снижение величины тока пика можно объяснить эффектом большой степени заполнения поверхности ДФК, что приводит к затруднению электровосстановления ртути.

Зависимость тока восстановления ртути (II) от ее концентрации в растворе в интервале $[4,0 \cdot 10^{-9} - 9,2 \cdot 10^{-7}] \text{ М}$ линейна. Концентрацию определяемой ртути удалось снизить с $4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ до $8 \cdot 10^{-9} \text{ М}$. Правильность определения ртути (II) с добавлением дифенилкарбазида на стеклоуглеродном электроде проверена на модельных растворах методом «введено – найдено». Результаты представлены в таблице.

Библиографический список

1. Israel Y. Rapid polarographic determination of low concentrations of mercuric ion // *Analit. Chem.* – 1959. – Т. 31. – №9.
2. Сонгина О.А., Даушева М.Р. Электрохимическое восстановление труднорастворимых соединений // *Электрохимия.* – 1965. – Т. 1. – №12.
3. Sunahara H., Ishizuka T. Voltametry of some metal ions and organic compounds using glassy carbon electrode // *Порарографи, Rev.Polarogr.* – 1967. – Т. 14. – №3–6.
4. Лейтес Е.А., Романова Е. А. Изучение электрохимического поведения ртути(2+) методом катодной вольтамперометрии // *Известия Алтайского университета.* – 2006. – №3 (41).
5. Лейтес Е.А., Шкарупина Е.Ю. Определение молибдена методом катодной вольтамперометрии // *Известия Алтайского университета.* – 2010. – №3/2 (67).