

УДК 543.25

БЕЗРТУТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АДсорбЦИОННОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И.С. Борисов, Г.В. Прохорова, М.А. Статкус, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Обсуждены литературные данные по использованию безртутных электродов для определения микроколичеств переходных элементов методом инверсионной вольтамперометрии после адсорбционного накопления их в виде комплексов с диметилглиоксимом на поверхности электрода. Кратко рассмотрены конструкции предложенных безртутных электродов и сопоставлены их характеристики (предел обнаружения, время накопления) по сравнению с характеристиками ртутных электродов.

Ключевые слова: адсорбционная инверсионная вольтамперометрия, диметилглиоксим, типы безртутных электродов.

В 1905 г. Л.А. Чугаев предложил замечательный органический реагент – диметилглиоксим (ДМГ), позднее названный его именем – реагент Чугаева. До сих пор он остается одним из важнейших органических реагентов для аналитической химии многих переходных элементов. Уже более 50 лет его успешно применяют для определения следовых количеств Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Rh(II) с помощью адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (АИВА) в разных природных и промышленных объектах после адсорбционного накопления в виде комплексов на поверхности индикаторного электрода [1, 2].

Традиционно материалом для изготовления индикаторного электрода служила металлическая ртуть. Это обусловлено тем, что из-за высокого перенапряжения водорода ртуть почти идеально поляризуема в широком диапазоне потенциалов в катодной области. Это позволяет регистрировать катодные токи при потенциалах до $-1,5$ В даже в кислых растворах. Другой существенный момент – агрегатное состояние ртути позволяет легко и практически идеально воспроизводить величину площади поверхности любой модификации ртутного индикаторного электрода (капающего, стационарного или статического капельного). А это очень важно и при изучении механизма адсорбционных процессов, и при выборе условий их применения для анализа конкретных объектов. Практически единственный недостаток ртути – весьма высокая токсичность ее паров. Из-за ужесточения требований к нормам содержания ртути в окружающей среде

в ряде европейских стран актуальным стал поиск других материалов для изготовления индикаторных электродов, пригодных для определения микроколичества Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) и ионов некоторых других элементов после адсорбционного накопления их в виде комплексов с ДМГ. К настоящему времени предложено достаточно много конструкций безртутных электродов для метода АИВА. Рассмотрим основные их виды.

Цельнометаллические электроды. Известны два вида промышленно изготавливаемых электродов – микроэлектрод из металлического иридия [3] и сплава висмут–серебро (1:1 по массе) [4]. Широкого применения они не нашли, поскольку чувствительность определения с их помощью довольно низка, а стоимость таких электродов весьма высока.

Пастовые электроды. Эти электроды изготавливают на основе углеродной пасты, пластифицированной глицерином и жидким парафином. В смесь расплавленного парафина [5] или нуйола с тонким графитовым порошком [6] и катионообменной смолой вводят ДМГ. Из еще не остывшей пасты формируют электрод нужной формы и размера. Основное достоинство таких электродов – их пригодность для определения Ni(II) и Co(II) не только в водных, но и в других растворах, например, в низших спиртах и других полярных растворителях [5].

Новейшей конструкцией пастового электрода является электрод на основе многослойных углеродных нанотрубок [7]. В оптимизированных условиях

с его помощью можно определять Ni(II) в интервале концентраций $8,0 \cdot 10^{-9}$ – $9,0 \cdot 10^{-5}$ М при времени накопления 120 с. Электрод применяют для определения массовой доли никеля в нефтяных продуктах.

Электроды с металлическим покрытием. Вместо ртути пытались использовать золото, платину, иридий [8, 9], но ни один из этих металлов не смог стать полноценным заменителем ртути. Лучших результатов удалось достичь с помощью свинца [10] и висмута [11–19].

Для изготовления электрода с металлическим покрытием пленку металлического висмута или свинца наносят на стеклоглеродную подложку. Сделать это можно методом электровакуумного напыления [19]. Есть более простой способ – электролитическое осаждение висмута на тщательно отполированной медной [17], стеклоглеродной пластинке [7–13] или на углеродном моноволокне [18]. Для этого обычно используют классический потенциостатический

вариант (осаждают 20–30 с при $-0,3$ В), однако при циклическом наложении потенциала [17] получается более однородная и равномерная пленка, поскольку этот способ позволяет контролировать процесс роста зародышевых кристаллов. У электродов с пленкой висмута есть один существенный недостаток – реагенты, используемые для получения пленки, легко гидролизуются даже в нейтральной среде. Это не позволяет формировать пленку непосредственно в ячейке с анализируемым раствором, поскольку для образования комплексов Ni(II) и Co(II) с ДМГ необходима щелочная среда. Этого недостатка лишен электрод с пленкой металлического свинца на стеклоглеродной подложке [10].

Предложена конструкция одноразовой трехэлектродной ячейки со встроенными в микрочип электродами [20] (индикаторный висмутовый пленочный электрод, серебряный электрод сравнения и платиновый вспомогательный электрод). Металлы нано-

Примеры использования безртутных электродов для анализа природных и технологических объектов

Объект анализа	Элемент ($E_{\text{ник}}$), $C_{\text{мин}}$, p , $t_{\text{алс}}$	Условия определения (фон, $E_{\text{алс}}$)	Литература
Электрод пастовый (графит–нуйол)			
Этанол для топлива	Ni ($-0,87$ В), $2 \cdot 10^{-9}$ М 1200 с	$2,5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9), $1 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[5]
Электроды с пленкой висмута			
Железная руда, фосфорные удобрения	Ni ($-0,95$ В); $1 \cdot 10^{-8}$ М Co ($-1,10$ В); $1 \cdot 10^{-10}$ М 60 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[12]
Дюралюминий, железная руда, речная вода	Ni ($-0,9$ В); $1,7 \cdot 10^{-9}$ М Co ($-1,1$ В); $1,2 \cdot 10^{-9}$ М 150 с	0,2 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $8 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[14]
Почва	Co ($-1,12$ В); $1,2 \cdot 10^{-9}$ М 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,72$ В	[16]
Грунтовые воды	Ni ($-0,95$ В); $1 \cdot 10^{-7}$ М (600 с), $1 \cdot 10^{-8}$ М (900 с)	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,0), $1 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[17]
Стоки металлургического производства	Ni ($-0,95$ В); $1 \cdot 10^{-7}$ М Co ($-1,075$ В); $1 \cdot 10^{-8}$ М 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 11); 0,04 М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[4]
Электрод с пленкой свинца			
Дождевая вода, чай	Ni ($-0,95$ В); $1 \cdot 10^{-9}$ М Co ($-1,1$ В); $2,8 \cdot 10^{-10}$ М 120 с	0,1 М $\text{NH}_3 + 0,1$ М пиперазин-N,N'- бис(2-этансульфоновая) кислота, рН 7,4, $5 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, $E_{\text{алс}} = -0,7$ В	[10]

силы на кремниевый микрочип методом напыления и конфигурировали области электродов с помощью металлической маски.

Новый вариант электрода с пленкой из металлической сурьмы изготовлен по микротехнологии напылением тонкой пленки сурьмы на кремниевый чип [21]. Активную зону электрода создавали методом фотолитографии. Предел обнаружения Ni(II) составляет 0,2 мкг/л.

Примеры использования безртутных электродов для анализа природных и промышленных объектов приведены в таблице. Из этих данных видно, что весьма часто при применении безртутных электродов для достижения желаемых пределов обнаружения требуется проводить адсорбционное накопление в течение более длительного времени – иногда до 600–1200 с, а не 5–20 с, как в случае

статического ртутного электрода [2]. Поэтому неудивительно, что периодически появляются сведения об использовании и ртутных электродов. Так, для определения следов Pd(II) применяют цилиндрический серебряный электрод, покрытый пленкой ртути, с рабочей поверхностью 8,7 мм². При накоплении в течение 60 с при –0,45 В на фоне 0,5 М ацетатного буферного раствора (рН 4,4), содержащего 2,0·10⁻⁴ М ДМГ, достигнут предел обнаружения 1,4·10⁻⁹ М [22]. При использовании статического ртутного электрода получены важные сведения о механизме адсорбции и восстановления комплекса Pd(II) с ДМГ [23], а также проведен длительный контроль и получены надежные и интересные данные по влиянию ежедневного всасывания Ni(II) на бионакопление, массу и длину тела рыбы семейства тилапиевых [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торочешникова И.И., Шнигун Л.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2.Химия. 1991. **32**. С. 107.
2. Прохорова Г.В., Шнигун Л.К., Гармаш А.В., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2003. **44**. С. 313.
3. Wang J., Adeniyi K., Kounaves P. // *Electroanalysis*. 2000. **12**. P. 345.
4. Mikkelsen Q., Skogvold S., Schroder K., Gjerde M., Aarhaug T. // *Electroanalysis*. 2003. **8**. P.679.
5. Takeuchi R.M., Santos L.A., Padilha M., Stradiotto R.N. // *Anal. Chim. Acta*. 2007. **584**. P. 295.
6. Gonzalez P., Cortinez V.A., Fontan C.A. // *Talanta*. 2002. **58**. P. 679.
7. Cheng L. // *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. 2012. **28**. P.487.
8. Achterberg E.R., Braungardt C. // *Anal. Chim. Acta*. 1999. **400**. P. 381.
9. Wang J., Tian B. // *Anal. Chem*. 1993. **65**. P. 1529.
10. Korolczuk M., Tuszczyk K., Grabarczuk M. // *Electrochem. Comm*. 2005. **7**. P. 1185.
11. Hutton E., Hocevar S., Ogorevc B., Smyth R. // *Electrochem. Comm*. 2003. **5**. P. 765.
12. Hutton E., Elteren T., Ogorevc B., Smyth R. // *Talanta*. 2004. **63**. P. 849.
13. Hutton E., Ogorevc B., Hocevar S., Smyth R. // *Anal. Chim. Acta*. 2006. **557**. P. 57.
14. Krolicka A., Bobrowski A. // *Electroanalysis*. 2003. **15**. P. 1859.
15. Krolicka A., Bobrowski A. // *Electrochem. Comm*. 2004. **6**. P. 99.
16. Hutton E., Hocevar S., Ogorevc B. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. **537**. P. 285.
17. Legeai S., Bois S., Vittori O. // *J. Electroanal. Chem*. 2006. **591**. P. 93.
18. Morfobos M., Economou A. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. **519**. P. 57.
19. Kokkinos Chr., Economou A., Raptis I., Efstathio E., Speliotis T. // *Electrochem. Comm*. 2007. **9**. P. 2795.
20. Kokkinos Chr., Economou A., Kouparis M. // *Talanta*. 2009. **77**. P. 1137–1142.
21. Kokkinos Chr., Economou A., Raptis I., Speliotis Th. // *Electrochem. Comm*. 2009. **11**. P. 250.
22. Bobrowski A., Gawlicki M., Mirceski V., Spasovski F., Zarebski J. // *Elektroanalysis*. 2009. **21**. P. 36.
23. Ramirez S., Gordillo G.J. // *J. Electroanal. Chem*. 2009. **629**. P. 147.
24. Vargas A.M.M., Paulino A.T., Nozaki J. // *Toxicological and Environmental Chem*. 2009. **91**. P. 751.

Поступила в редакцию 01.03.13

**MERCURY-LESS ELECTRODES FOR THE DETERMINATION OF TRACES
OF SOME TRANSITION ELEMENTS BY ADSORPTION STRIPPING
VOLTAMMETRY**

I.S. Borisov, G.V. Prokhorova, M.A. Statkus, V.M. Ivanov

(analytical chemistry division, e-mail: mvonavi@mail.ru)

This paper reviews literature data on mercury-less electrodes for determination of traces of transition elements by stripping voltammetry after adsorption enrichment of these elements as dimethylglyoxime complexes on the surface of the electrode. Brief discussion of the design and characteristics (detection limit, adsorption time) of mercury-less electrodes and mercury-based electrodes is given.

Key words: adsorption stripping voltammetry, dimethylglyoxime, types of mercury-less electrodes.

Сведения об авторах: *Борисов Илья Сергеевич* – аспирант химического факультета МГУ; *Прохорова Галина Васильевна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Статкус Михаил Александрович* – ст. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru).