

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА РАЗНЫХ ТИПАХ ЭЛЕКТРОДОВ

Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова

Исследована возможность определения ионов висмута (III) на различных электродах в методе инверсионной вольтамперометрии. Сделана оценка использования разных типов электродов для электроаналитического анализа висмута (III).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляет анализ редких элементов, к которым относится висмут. Сведения о распространённости висмута малочисленны из-за его низких концентраций и аналитических трудностей определения. По данным ряда исследователей, данные по содержанию висмута в земной коре менялись на протяжении 50 лет около десяти раз (от 0,1 до 0,01 г/т). Все имеющиеся материалы по геологии висмута свидетельствуют о том, что крупные месторождения связаны с ослабленными зонами земной коры.

Наиболее высокочувствительным методом оценки висмута (III) в растворах является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Этот метод за последнее десятилетие стала одним из наиболее интенсивно развивающихся методов анализа.

Одним из важных аспектов метода ИВ является выбор индикаторных электродов, обеспечивающих наиболее полную реализацию возможностей метода. Электроконцентрирование вещества из разбавленных растворов проводится при постоянном потенциале, чтобы требуемая электродная реакция протекала с достаточной скоростью. Из литературных данных известно, что процесс электротровосстановления ионов висмута (III) лимитируется стадией доставки иона к поверхности электрода, то есть протекает обратимо [1].

Как следует из литературных данных, электроконцентрирование висмута (III) можно проводить на ртутьсодержащий электрод, когда восстановленный металл образует истинную амальгаму, или на индифферентный электрод, например графит (стеклоуглерод) или импрегнированный графит, где осадок на поверхности электрода представляет собой металлическую фазу.

Актуальной задачей данного исследования является выбор индикаторного электрода для достижения нижнего предела обнаружения висмута методом ИВА в исследуемых объектах анализа.

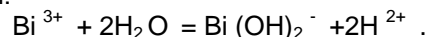
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе все исследования проводили на базе геолого-аналитического центра «золото-платина» ИГНД, ТПУ, г.Томск с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 (ТомьАналит, г.Томск) в комплекте с ПК, вольтамперометрического анализатора ТА-2 («Техноаналит», г.Томск). В качестве электролизера использовали стеклянные либо кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось с помощью встроенной в анализатор автоматической функции вибрации электродов, деаэрирование растворов не производилось.

Во всех исследованиях использовали бидистиллированную воду, перегнанную с перманганатом калия в кислой среде.

Фоновые электролиты растворов кислот готовили разбавлением концентрированных кислот марки (х.ч.) бидистиллятом. Основные растворы, используемые для оценки содержания висмута (III) в пробе готовили путем разбавления стандартных образцов висмута (III) с исходной концентрацией 1000 мг/л 3 М HNO₃ в день проведения анализа для устранения возможности гидролиза растворов висмута (III).

Сложность электрохимического определения висмута с использованием различных фоновых электролитов на различных электродах связана с легкостью гидролиза его солей:



Из рисунка 1 видно, что ввиду специфического поведения ионов висмута (III) в растворе, изменение кислотности фонового электролита в интервале pH = 0÷3 приводит к незначительному уменьшению анодных токов висмута. Дальнейшее увеличение кислотности резко уменьшает анодные токи.

Определение висмута (III) с использованием ртутных пленочных электродов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА РАЗНЫХ ТИПАХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ртутно-пленочные электроды получали нанесением пленки ртути (1-10 мкм) на электропроводящую инертную подложку в виде цилиндра из серебра. [2] Наиболее широкое распространение эти электроды получили в работах томских электроаналитиков (Стромберг А.Г., Каплин А.А, Карбаинов Ю.А. и др.). Обширный обзор работ этой школы и примеры практического использования приведены в [3].

Проведены исследования влияния природы фона на аналитический сигнал висмута с использованием ртутного пленочного электрода. Изучались фоны: 1 М растворы органических (щавелевая, муравьиная, винная) и неорганических (соляная, азотная, хлорная, о-фосфорная) кислот на РПЭ.

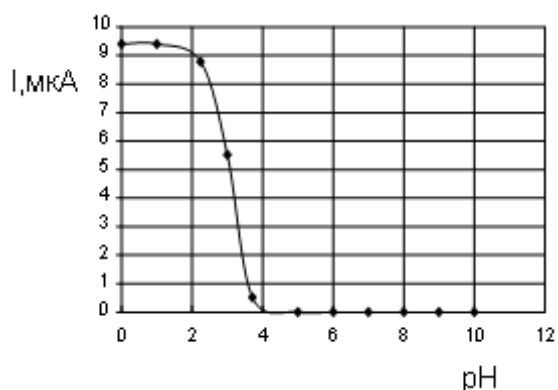


Рисунок 1. Влияние pH раствора на величину анодного пика висмута

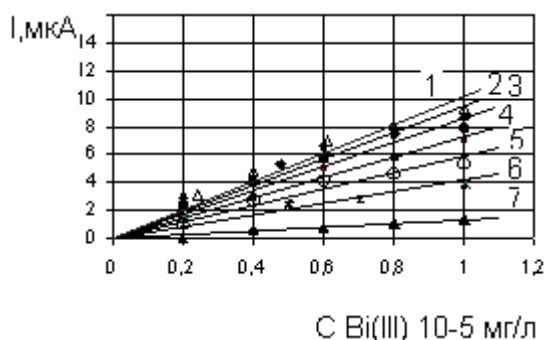


Рисунок 2. Влияние состава фона на величину анодного пика висмута (III) с использованием ртутного пленочного электрода: 1 – соляная кислота; 2 – муравьиная кислота; 3 – азотная кислота; 4 – хлорная кислота; 5 – винная кислота; 6 – лимонная кислота; 7 – щавелевая кислота

Исследования показали, что с ростом концентрации ионов висмута (III) в анализируемом растворе ток анодного пика возрастает сначала линейно, но при дальнейшем увеличении концентрации калибровочный график выходит на предел. Это, вероятно,

связано с растворимостью висмута в ртутной пленке. Полученные данные показали, что наиболее чувствительное определение ионов висмута (III) возможно на фонах: 1М соляная и 1М азотная кислоты, 1М муравьиная кислота (рисунок 2).

На ртутно-пленочном электроде ионы висмута (III) восстанавливаются на поверхности РПЭ с образованием амальгамы при потенциале 1 В. Анодный пик электроокисления висмута из амальгамы приведен на рисунок 5.

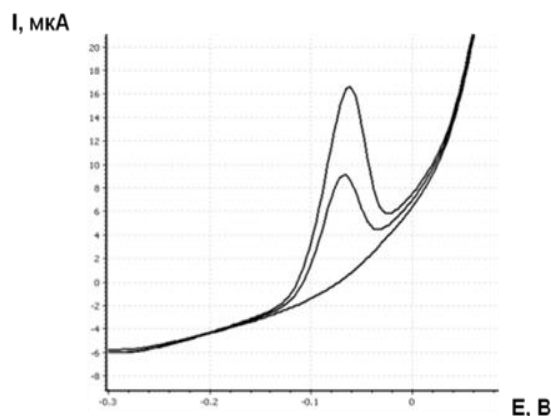


Рисунок 3. Анодная вольтамперная кривая электроокисления висмута из амальгамы. Условия опытов: $E_э$ -1,0 В; $t_э$ = 120 с; w = 80 В/с

Таблица

Результаты ИВ-определений висмута (III) на РПЭ в калиброванных растворах.

Введено $C_{Вi}$, мг/л	Найдено $C_{Вi}$, мг/л	n	S_r , ($t_{0,95}$)	ϵ , %
0,1	0,121±0,016	12	0,0074	21,0
0,3	0,278±0,019	9	0,0081	7,3
0,5	0,493±0,018	12	0,0084	1,4
1,0	1,015±0,191	8	0,0810	15,0
1,4	1,357±0,027	9	0,0116	3,1

В таблице приведены данные определения висмута (III) в калиброванных растворах с использованием РПЭ. Полученные данные показывают, что погрешность определения висмута в калибровочных растворах не превышает 21 %. В результате проведенных исследований, выявлено, что на ртутно-пленочных электродах возможно определение висмута 10⁻⁸ % при навеске образца 1 г.

Определение висмута (III) возможно с использованием электродов из углеродных материалов (импрегнированный графит,

стеклоуглерод и др.). Стеклоуглеродный материал впервые был получен в Японии пиролизом фенолформальдегидной смолы. Этот материал практически газонепроницаем, крайне мало порист, имеет небольшое сопротивление[4].

При определении висмута на любых электродах основным мешающим элементом является медь. При использовании РПЭ соотношение меди и висмута, при котором возможно определение висмута в присутствии меди, составляет 1:10. Благородные металлы (Au, Pt, Pd и др.) при использовании РПЭ определению висмута не мешают при 1000 кратных избытках их в растворе.

Проведенные нами исследования позволяют прогнозировать оптимальные условия для ИВ-определения висмута в минеральном сырье (таблица 2).

Выявлено, что на графитовых электродах предел чувствительности при определении висмута (III) не превышает 10^{-6} % при навеске образца 1 г., что на два порядка хуже, чем на РПЭ.

Это говорит о нецелесообразности использования данного типа электрода для определения висмута в минеральном сырье.

В результате проведенных исследований изучена возможность использования для определения ионов висмута (III) ртутно-пленочных электродов на серебряной под-

ложке, графитового и стеклоуглеродного электродов. В качестве фонов при определении висмута (III) методом инверсионной вольтамперометрии можно использовать неорганические кислоты (соляную, азотную, серную, хлорную и др.) и растворы органических кислот (муравьиную и щавелевую) кислоты.

Нижний предел определяемых содержания висмута методом ИВ составляет для ртутно-пленочного электрода 10^{-8} % при навеске образца 1 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э., Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980, с. 278.
2. Захарова Э.А., Н.П. Пикула, Мордвинова Н.М. Инверсионная вольтамперометрия. Прак.рук-во, Томск, ТПУ, 1995, 66с.
3. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы. Изв. Вузов, серия «Химия и химическая технология», 2000, т.43, № 3, с.8.
4. Ханина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.М. Электроды в инверсионной электроаналитической химии. Заводская лаборатория, 1988, т.54, с.1-12.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.В. Иванова, О.Н. Булгакова, В.А. Невоструев, И.П. Кириенко

Рассмотрено влияние способов предобработки стеклоуглеродного электрода (СУЭ) на аналитический сигнал при инверсионно-вольтамперометрическом (ИВ) определении свинца. Показано, что электрохимическая подготовка приводит к изменению параметров процессов восстановления ионов свинца и окисления свинца с поверхности электрода, усложнению вида анодных вольтамперных кривых и увеличению чувствительности определения. Рекомендованы условия подготовки поверхности электрода перед проведением ИВ-анализа. Установлен диапазон соотношений концентраций ионов свинца, меди и кадмия позволяющих проводить анализ объектов без предварительного разделения металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Создание вольтамперометрических анализаторов для мониторинга объектов окружающей среды, индикаторных электродов на основе углеродных материалов, разработка методик их предварительной подготовки при-

водит к необходимости выявления особенностей электрохимических процессов на электродах, к применению новых способов исследования поверхностей и изучению взаимного влияния составляющих многокомпонентных реальных систем.