

Аналітична хімія

УДК 543.253.541.138

ІНВЕРСІЙНО-ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МАНГАНУ ТА МОЛІБДЕНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НА РТУТНОМУ ПЛІВКОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

В. Галімова

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, 03041 Київ, Україна*

Вивчено аналітичні можливості твердофазових електродних процесів в інверсійній хронопотенціометрії на прикладі сполук мангану і молібдену. Застосовано програмно-комп'ютерний аналізатор "М-ХА1000-5".

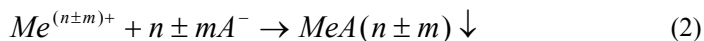
Ключові слова: інверсійна хронопотенціометрія, аналізатор "М-ХА1000-5", твердофазові електродні процеси.

В інверсійній електроаналітичній хімії твердофазові електродні процеси практично не набули широкого використання внаслідок недостатньої вивченості електрохімічних параметрів малорозчинних сполук (опір, дифузійно-конвекційні властивості).

Методи інверсійних вольтамперометричних вимірювань з використанням електродних твердофазових перетворень вибіркові, що зумовлено двома чинниками: селективністю реагенту-осаджувача та індивідуальними електрохімічними властивостями елемента, який визначають.

Великий опір малорозчинних сполук потребує додаткових апаратурних ускладнень. Концентрування іонів змінної валентності на поверхні електрода відбувається внаслідок електрохімічного окиснення або відновлення іонів, які визначають за наявності сполук або іонів, що здатні зв'язувати продукт електродної реакції у малорозчинну сполуку.

У загальному вигляді процес можна описати таким рівнянням [1–3]:



де Me^{n+} ; $Me^{(n\pm m)+}$ – різні валентні стани елемента Me , A^{-} – речовини (гідроксильні йони, неорганічні або органічні речовини), що утворюють малорозчинну сполуку з іонами $Me^{(n\pm m)+}$.

Верхні знаки рівняння належать до анодних реакцій, а нижчими знаками описують катодний процес.

Процес утворення осаду складається з декількох стадій: перенесення йонів Me^{n+} з об'єму розчину до поверхні електрода, переходу електронів, відведення іонів, що утворилися, у глибину розчину та зв'язування їх у малорозчинну сполуку. Малорозчинна сполука утворюється на поверхні електрода або в об'ємі розчину залежно від співвідношення швидкостей хімічної реакції (2) та відведення іонів у глибину розчину, які утворилися внаслідок процесів окиснення або відновлення. Тому обов'язковою умовою концентрування іонів $Me^{(n\pm m)+}$ на межі поділу електрод–розчин є велика швидкість хімічної реакції зв'язування цих іонів у малорозчинну сполуку порівняно зі швидкістю відведення іонів $Me^{(n\pm m)+}$ в об'єм розчину [3].

Можливість утворення різноманітних сполук унаслідок катодних і анодних реакцій визначає умови для аналізу багатокомпонентних систем без попередніх операцій розділення і виділення елемента, що визначають, а також дає змогу сконцентрувати і визначити елементи у тих випадках, коли інші прийоми інверсійної вольтамперометрії застосувати важко або не завжди можливо.

Інверсійно-хронопотенціометричних методик з використанням концентрування досліджуваних елементів у вигляді малорозчинних сполук на індикаторному електроді в арсеналі електроаналітичних досліджень нема.

Ми вивчали аналітичні можливості твердофазових електродних процесів в інверсійній хронопотенціометрії на прикладі сполук мангану і молібдену. Електрохімічну інверсію металів та їхніх твердофазових електродних компонентів проведено методом інверсійної хронопотенціометрії (ІХП) в автоматичному режимі за допомогою аналізатора “М-ХА1000-5” [4].

Сутність методу ІХП полягає в електрохімічному концентруванні на індикаторному електроді елементів, що містяться у розчині, і подальшому електророзчиненні їх у вольтамперостатичному режимі за заданого опору в ланцюзі, що регулює швидкість процесу. Основними аналітичними функціями методу є тривалість інверсії або перехідний час окиснення металу, який за сталих умов електрохімічного концентрування й окиснення пропорційний до концентрації іонів металу в розчині, а також потенціал інверсії – якісна індивідуальна характеристика металу, який визначають [6, 7].

Особливо важливу роль відіграє правильний вибір потенціалу концентрування φ_k у разі дослідження багатокомпонентних розчинів. Послідовно змінюючи φ_k , вдається визначити декілька компонентів розчину без додаткових операцій попереднього розділення.

Час електролізу τ_e залежить від концентрації компонентів, які визначають [4], та специфіки електродних осадів, кінетики анодного процесу і максимальної чутливості реєструвального приладу [4, 5].

У роботі використано індикаторний електрод – ртутний плівковий на срібній основі [7, 8]. Аргентумхлоридний електрод застосовано як допоміжний і порівняльний.

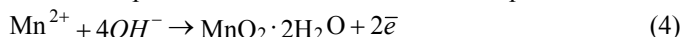
Згідно з розробленим програмним забезпеченням [9], хронопотенціограми зареєстровано у диференціальному вигляді $d\varphi/dt-c$ і після відповідного математичного опрацювання результати записано у базу даних. Програма передбачає використання до п'яти добавок стандартного зразка елемента, який визначають. Результати опрацьовано методом найменших квадратів. Вимірювання виконано з урахуванням фонових показників.

Манган. Електрохімічна поведінка мангану зумовлена можливістю його існування в декількох ступенях окиснення. З огляду на це для визначення мангану інверсійними методами можна використати такі процеси.

1. Накопичення у вигляді металу



2. Концентрування у вигляді гідратованого MnO_2 і його катодне розчинення



На хронопотенціограмі мангану (рис. 1) спостерігали три піки на фоні ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Використано стандартний розчин Mn(II) МСЗ 0522: 2012. Концентрацію мангану в розчині визначено на рівні $1-0,01 \text{ мг/дм}^3$, межа чутливості дорівнює $0,005 \text{ мг/дм}^3$, похибка вимірювань становить $\pm 20\%$.

На ртутному плівковому електроді відновлення мангану (II) до металевого стану (3) відбувається в інтервалі потенціалів від $-1,49$ до $-1,20 \text{ мВ}$, (див. рис. 1).

Другий пік є в межах від $-1,03$ до $-0,90 \text{ мВ}$ (див. рис. 1) і відповідає процесу окиснення Mn(II) до Mn(IV)

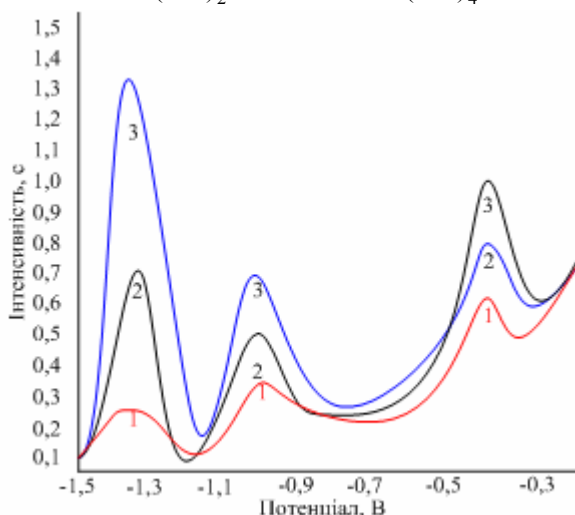
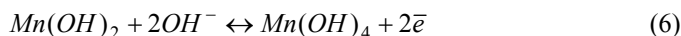
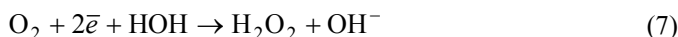


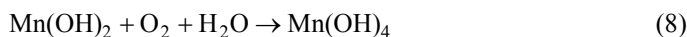
Рис. 1. Хронопотенціограми мангану з концентрацією $0,01 \text{ мг/дм}^3$:

1 – фонового електроліту; 2 – проби; 3 – проби з добавкою стандартного розчину мангану

Паралельно цей процес відбувається хімічним способом за участю пероксиду водню, який утворюється внаслідок стадії I електрохімічного відновлення кисню



Крім того, Mn(OH)_2 здатний зазнавати окиснення розчиненим киснем



Гідроксиди Mn(OH)_2 і Mn(OH)_4 можуть утворюватися, оскільки навколоелектродний простір збагачений іонами OH^- (6).

Сполука $Mn(OH)_4$ нестійка. Вона швидко зазнає дегідратування і на електроді утворюється плівка:



Третій пік аналітично найбільш інформативний, міститься в діапазоні потенціалів від -0,540 до -0,340 мВ (рис. 2) і є результатом відновлення мангану (IV)

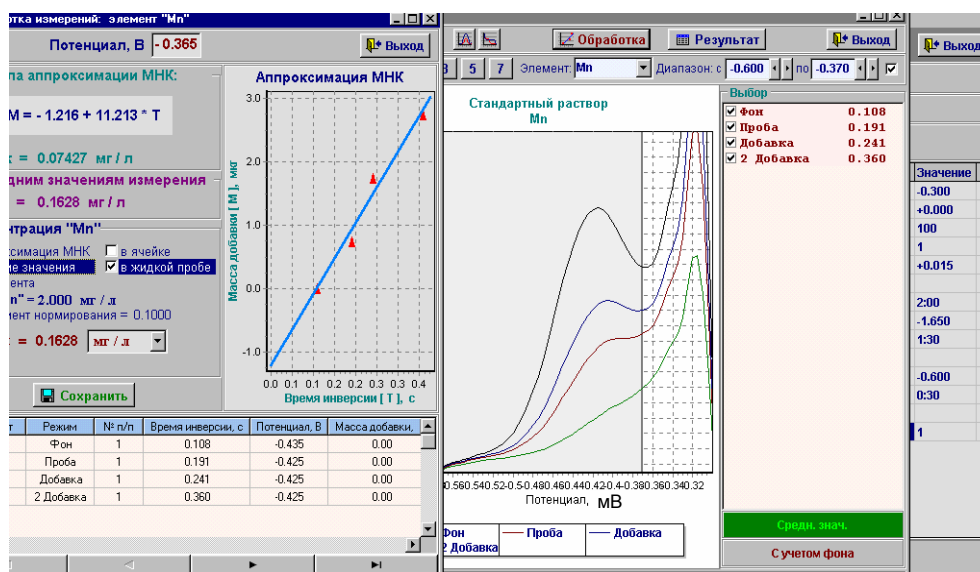
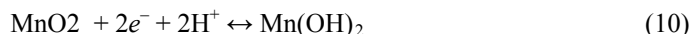


Рис. 2. Діалогове вікно програми (програма М-ХА1000-5) під час визначення концентрації мангану на фоні 2М ($NH_4OH + NH_4Cl$) на ртутному плівковому електроді методом ІХП

Електродний процес (5) не набув широкого використання для визначення Mn^{2+} інверсійними методами внаслідок поганої розчинності металу у ртуті (0,0018 мас. %) [2, 10].

Калібрувальний графік лінійний тільки для малих концентрацій Mn^{2+} на рівні 0,01–0,001 мг/дм³.

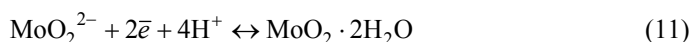
Визначенню Mn^{2+} заважають іони Zn^{2+} , оскільки потенціали іонізації обох металів збігаються.

З огляду на це розробку аналітичних методик визначення Mn^{2+} перспективно будувати на засадах інверсійних перетворень твердофазових малорозчинних сполук мангану, використовуючи пік інверсії у діапазоні від 0,340 до 0,540 В.

Молибден. Електрохімічне концентрування молибдену на індикаторному електроді можливе у вигляді малорозчинних сполук різної хімічної природи. До металевого стану молибден з водних розчинів не відновлюється. З'ясовано [1, 2], що у

розчинах, які містять молібдат-іони, у разі анодної поляризації ртутного електрода (+0,40 В відн. н. к. е.) на його поверхні осаджується молібдат ртуті, здатний кількісно відновлюватися у наступному катодному циклі.

Відновлення Mo(IV) з кислих розчинів приводить до утворення на поверхні індикаторного електрода твердої фази $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11–13]. Відповідно до діаграми стану молібдат-іонів [14] механізм процесу можна уявити так:



Цей факт використано [12] для концентрування молібдену на електроді – стаціонарній ртутній краплі з подальшим електрохімічним окисненням осаду в хронопотенціометричному режимі за постійного струму, а також в інверсійній вольтамперометрії на графітовому електроді за поступового зниження потенціалу [15]. Електрохімічну інверсію молібдену на ртутному плівковому електроді із заданим опором досліджено в осцилографічному варіанті [16, 17] і підтверджено в автоматичному режимі інверсійної хронопотенціометрії за допомогою аналізатора “М-ХА1000-5” (рис. 3, 4).

Вимірювання виконано на ртутному плівковому електроді на срібній основі $S \approx 0,15\text{cm}^2$.

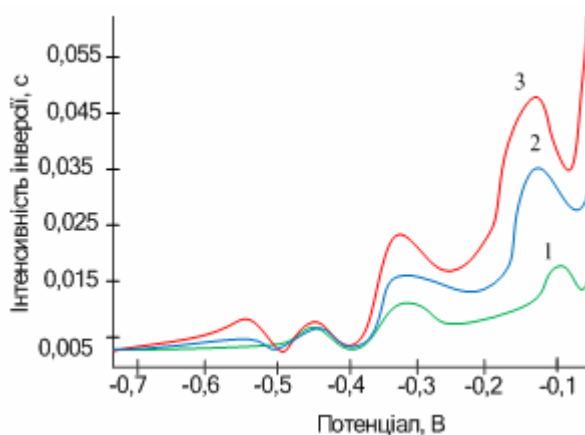
Використано стандартний розчин Mo(IV) МСЗ 0142: 2012. Концентрацію молібдену у розчині визначено на рівні $1-0,01\text{mg/dm}^3$, межа чутливості дорівнює $0,005\text{mg/dm}^3$, похибка вимірювань становить $\pm 20\%$. Як фон застосовано $0,02\text{M CH}_3\text{COOH} + 0,02\text{M CH}_3\text{COONa} + 3\text{M NaCl}$ ($\text{pH} \approx 5$) $+1\text{M N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. За цих умов переважаючою формою у розчині будуть парамолібдат-іони $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [14]. Розчин сульфату гідразину необхідно зберігати при $\text{pH} 1,5-2,0$ [15] і змішувати з фоновим розчином безпосередньо перед виконанням вимірювань.

Оптимальний потенціал електролізу є на рівні граничного струму відновлення Mo(IV) [16].

Кількість електрики, яку витрачають на осадження оксиду молібдену, більш ніж удвічі перевищує кількість електрики, яка виділяється під час його окиснення (див. рис. 3).

Цей факт є наслідком одночасного окиснення Mo(IV) \rightarrow Mo(V) розчиненим киснем. Молібден Mo(V) не утворює малорозчинних сполук на поверхні електрода. Тому до складу фону введено сірчаноокислий гідразин як агент, що стабілізує Mo(IV).

Із порівняння відповідних редокс-потенціалів [17] випливає, що за наявності сірчаноокислого гідразину пригнічується окиснювальна активність багатьох окиснювачів, у тому числі розчиненого кисню. Це дає змогу проводити електроліз без попереднього видалення кисню. Крім того, у кислому середовищі іони гідразину повільно взаємодіють з молібдат-іонами [18], утворюючи проміжний продукт електродної реакції Mo(IV) \rightarrow Mo(V), що, на наш погляд, також повинно сприяти ефекту накопичення.

Рис. 3. Хронопотенціограма молібдену з концентрацією 0,01 мг/дм³:

1 – фоновому електроліту; 2 – проби; 3 – проби з додаванням стандартного розчину молібдену

Ми вивчили залежність впливу вмісту $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ у фоновому розчині на кількість осаду $MoO_2 \cdot H_2O$ на індикаторному електроді, а також вплив рН на редокс-потенціал. Унаслідок виконаних досліджень з'ясовано, що застосування солі гідразину у складі фону у п'ять–десять разів підвищує чутливість вимірювань, а відновні властивості гідразину сильно залежать від рН розчину (у реакції беруть участь чотири протони).

Концентрація відновних іонів значно впливає на рівновагу і відповідає за швидкість утворення гідратованого діоксиду молібдену.

На рис. 4 показано хронопотенціограми окиснення $MoO_2 \cdot H_2O$, інверсійний потенціал є в межах від -0,420 до -0,280 В. Отримано прямо пропорційну залежність тривалості інверсії від концентрації діоксиду молібдену в діапазоні від 1,0 до 0,01 мг/дм³ за методом найменших квадратів $C_{Mo(IV)} - \tau_{ін}$.

Лінійний характер графіка з достатньо великим кутовим коефіцієнтом свідчить про можливість кількісного визначення $Mo(VI)$ у розчинах. Визначення $Mo(VI)$ можливе за наявності надлишку низки аніонів-окиснювачів: NO_3^- ; ClO_3^- ; VO_3^- ; MnO_4^- . Аніон WO_4^{2-} не утворює електрохімічно активної твердої фази на поверхні електрода і його наявність не заважає визначенню $Mo(VI)$.

Кількісно не осаджується діоксид молібдену за наявності аніонів-лігандів, що утворюють розчинні комплексні сполуки із продуктами відновлення $Mo(VI)$. До них належать PO_4^{3-} ; $P_3O_{10}^{5-}$; $C_2O_4^{2-}$; $C_4H_4O_6^{2-}$; $C_6H_5O_7^{3-}$; ЕДТА⁴⁻ та ін.

Одержані результати, з одного боку, становлять інтерес для розвитку уявлень про гетерогенні топохімічні електродні процеси, а з іншого – можуть стати основою для розробки високочутливих і селективних методик визначення молібдену $Mo(VI)$ у водних розчинах.

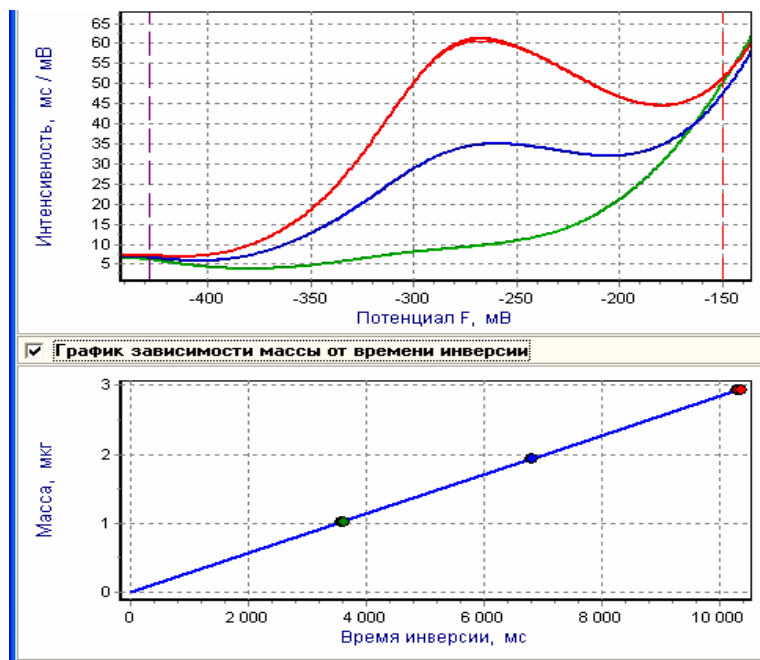


Рис. 4. Діалогове вікно програми (програма M-XA1000-5) під час визначення концентрації молібдену на фоні $0,02\text{M CH}_3\text{COOH} + 0,02\text{M CH}_3\text{COONa} + 3\text{M NaCl}$ ($\text{pH}\approx 5$) $+ 1\text{M N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ на ртутному плівковому електроді методом ІХП та опрацювання результатів інверсійної хронопотенціограми молібдену за методом найменших квадратів

Отже, метод ІХП дає змогу визначати вміст мангану та молібдену у водних розчинах на рівні $1,0\text{--}0,01\text{ мг/дм}^3$ із чутливістю $0,005\text{мг/дм}^3$, похибка вимірювань становить $\pm 20\%$.

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982.
2. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972.
3. Brainia Kh. Z. Stripping Voltammetry in Chemical Analysis. New York, Toronto, Holsted Press, 1874.
4. Карнаухов О.І., Галімова В.М. Электроаналитичні методи в екологічному моніторингу важких металів // Наук. вісник Нац. аграрн. ун-ту. 1999. Вип. 13. С. 61–72.
5. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р. Теорія інверсійної хронопотенціометрії із заданим опором ланцюга // Наук. вісник Нац. аграрн. ун-ту. 2000. Вип. 32. С. 204–209.
6. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О. Програмно-комп'ютерний прилад для визначення важких металів у ґрунтах // Аграрна наука і освіта. 2001. Т. 2. № 3–4. С. 38–44.

7. Карнаухов О.І., Повхан М.Ф., Галімова В.М. Автоматичний метод екологічного моніторингу важких металів в об'єктах навколишнього середовища // Наук. вісник Нац. аграрн. ун-ту. 1997. Вип. 2. С. 212–219.
8. Делімарский Ю.К., Скобец Е.М. Поляррография на твердых электродах Киев.: Техника, 1970.
9. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Гончар С.О. Розробка програм для автоматичного визначення арсену методом ІХП на приладі М-ХА1000-5 // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2005. № 6. С. 33–39.
10. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1971.
11. Lagrange P., Swirg J. P. Sur la formation d'un film semi-conducteur lors de la reduction polarographique des ions paramolybdiques // C.R. Acad. Sci., Ser. C., 1966. Vol. 263. N 9. P. 848–849.
12. Lagrange P., Swirg J. P. Etude de la reduction electrochimique sur cathode de mercure des solutions pue acides de molibdate de sodium en presence de chlorure de sodium // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. N 2. P. 536–540.
13. Lagrange P., Swirg J. P. Mikrodetermination of molybdenum by anodia stripping of constant current using the hanging mercury drop electrode // Anal. chem. 1970. Vol. 42. N 14. P.1844–1845.
14. Яцимирский К.Б., Алексеева И.И. О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах // Журн. неорган. химии. 1959. № 4. С. 818–822.
15. Пнев В.В., Попов Г.Н., Назарев В.Г. Определение Мо(VI) методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // Журн. аналит. химии, 1973. Т. 28. № 10. С. 2050–2052.
16. Карнаухов А.И., Иосипчук Б.В. Инверсионно-хронопотенциометрическое определение Мо(VI) на ртутном пленочном электроде // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 3. С. 261–264.
17. Латимер В.М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. ли-ры, 1954.
18. Андукимова Е.В. О взаимодействии молибдатов с гидразин-сульфатом // Тр. Новочеркас. полит. ин-та. 1963. Вып. 143. С. 11–15.

THE INVERSION-CHRONOPOTENTIOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE AND MOLYBDENUM AT A MERCURY FILM ELECTRODE IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. Galimova

*National University of life and Environmental sciences of Ukraine,
Heroyiv Oborony Str., 15, 03041Kyiv, Ukraine*

The analytical capabilities of solid-phase electrode processes in inversion chronopotentiometry by example of manganese and molybdenum compounds are studied in the paper using M-HA1000-5 program-computer analyzer.

The process of variable valence ions concentration on indicator electrode surface in result of electrochemical oxidation or ions restoration that are detected in presence of the compounds or ions which are capable to bind product of the electrode reaction into poorly soluble compound is studied.

Stages of the sedimentation process on the electrode surface or in solution volume are investigated.

A mercury silver based film indicator was used as indicator electrode and argentum-chloride electrode was used as auxiliary and comparative electrode.

It is represented the matter of the inversion chronopotentiometry method that is in electrochemical concentration of present in the solution elements on the indicator electrode and its following electrical dissolution in a voltage-current static mode at defined resistance of the process control circuit. The main analytical functions of the method are duration of the inversion or transition time of a metal oxidation that is proportional to metal's ion concentration in the solution provided constant conditions of electrochemical concentration and oxidation as well as the inversion potential – a qualitative characteristic of a metal to be detected.

There are experimentally selected an electrochemical potentials of concentration and inversion, electrolysis time and base electrolytes for manganese and molybdenum detection by inversion chronopotentiometry method. The standard solution Mn(II) МС3 0522:2012 and the standard solution Mo(IV) МС3 0142:2012 were used as additives.

Manganese and molybdenum concentration in the solution is defined at the level between 1 mg/dm^3 and $0,01 \text{ mg/dm}^3$, sensitivity limit amounts $0,005 \text{ mg/dm}^3$, measurement error is $\pm 20\%$. The 1 M buffer solution ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$) was used as base electrolyte for manganese detection and $0,02\text{M CH}_3\text{COOH} + 0,02\text{M CH}_3\text{COONa} + 3\text{M NaCl}$ ($\text{pH}\approx 5$) + $1\text{M N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ for molybdenum detection. Ions Zn^{2+} prevents Mn^{2+} definition because ionization potentials of both metals are the same.

The findings derived are interesting for development of conception about heterogeneous solid-phase electrode processes and are the base for development of high sensitivity and selective methods of Mn(II) and Mo(VI) detection in water solutions.

Key words: inversion chronopotentiometry, M-NA1000-5 program-computer analyzer, solid-phase electrode processes.

ИНВЕРСИОННО-ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА И МОЛИБДЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. Галимова

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
ул. Героев Обороны, 15, 03041 Киев, Украина*

Изучено аналитические возможности твердофазовых электродных процессов в инверсионной хронопотенциометрии на примере соединений марганца и молибдена. Использовано программно-компьютерный анализатор "М-ХА1000-5".

Ключевые слова: инверсионной хронопотенциометрии, программно-компьютерный анализатор "М-ХА1000-5", твердофазовые электродные процессы.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2013

Прийнята до друку 19.12.2013