

УДК 544.6.076.32

## ЗАСТОСУВАННЯ СРІБНИХ ЕЛЕКТРОДІВ В ІНВЕРСІЙНІЙ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА У ҐРУНТАХ

**В. Галімова<sup>1</sup>, В. Манк<sup>1</sup>, І. Суровцев<sup>2</sup>, С. Гончар<sup>2</sup>, О. Буров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України,  
вул. Героїв Оборони, 17, 03043 Київ, Україна,  
e-mail: galimovav@yandex.ua

<sup>2</sup>Міжнародний науково-учбовий центр інформаційних технологій і систем  
НАН і МОН України,  
пр. Акад. Глушкова, 40, 03680 Київ – 680 МСП, Україна

Розглянуто типи індикаторних електродів в інверсійному електрохімічному аналізі. Досліджено індикаторну функцію срібного електрода в інверсійно-хронопотенціометричному режимі за допомогою програмно-комп'ютерного приладу М-ХА1000-5 на прикладі заліза. Розроблено методику визначення рухомих форм заліза у ґрунтах на срібному електроді.

*Ключові слова:* інверсійна хронопотенціометрія, індикаторний електрод, залізо.

Усі індикаторні електроди в інверсійному електрохімічному аналізі (ІЕА) можна розділити на дві групи: ртутні і тверді (благородні метали, різні форми вуглецю) [1].

Вибір електрода, як і складу фонового електроліту, залежить від природи елемента або сполуки, що визначають. Ртутні електроди використовують для визначення металів, що утворюють нерозчинні сполуки з іонами ртуті (катодний варіант ІЕА). Тверді електроди необхідні для визначення ртуті та інших електропозитивних металів, які утворюють металеві осади або нерозчинні сполуки з одним із компонентів розчину на поверхні електрода [2].

Відомі два основні типи ртутних електродів: стаціонарний крапельний ртутний електрод (СКРЕ) і ртутний плівковий електрод (РПЕ).

Якщо СКРЕ фактично виконав свою історичну місію в процесі розвитку інверсійних електрохімічних методів, то аналітичні можливості РПЕ використано не повністю. Такі електроди одержують у вигляді ртутної плівки на твердій підкладці (платина, срібло, золото, графіт або скловуглець). Найчастіше плівки одержують електролізом. Сформовані таким способом ртутні плівки дуже тонкі (1–10 мкм). Відношення площі поверхні до об'єму ртуті в РПЕ є на декілька порядків вищим, ніж для СКРЕ і тому за однакових експериментальних умов досягають вищої концентрації металу в об'ємі амальгами, що приводить до більшої чутливості вимірювань [3].

Деякі ускладнення в разі застосування РПЕ виникають через швидке окиснення ртутної плівки, а також тому, що відтвореність її параметрів залежить від стану поверхні підкладки. Перенапруження водню для РПЕ дещо нижче, ніж для СКРЕ, що зумовлює ускладнення в ході визначення металів, які відновлюються за достатньо негативних потенціалів (цинк, манган тощо).

Як матеріал для твердих електродів найчастіше використовують різні форми вуглецю (скловуглець, графіт або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди). Вугільні електроди, на відміну від металевих, не підлягають окисненню; під час роботи з ними не утворюються інтерметалеві сполуки компонентів концентрату з матеріалом електрода; вони мають достатньо широкий інтервал робочих потенціалів; їх можна виготовити з дуже дешевих матеріалів [2–4].

На відміну від звичайних класичних електрохімічних досліджень, в інверсійному аналізі електроди з благородних металів (Pt, Au, Ag) використовують дуже зрідка. Це пов'язано з нерегулярністю мікроскопічної поверхні металів, низьким перенапруженням водню, підвищеною здатністю до адсорбції компонентів досліджуваних розчинів і, як наслідок, з наявністю великих залишкових (ємнісних) струмів, що знижують чутливість та негативно впливають на аналітичні можливості методу.

Однак в інверсійному хронопотенціометричному (ІХП) режимі із заданим опором невеликі металевих електродів не відчутні, а висока хімічна й електрохімічна їх стійкість у різних середовищах, простота механічного оновлення поверхні визначають їхнє використання.

Постало завдання розширити можливості методу ІХП завдяки використанню срібних електродів для визначення металів, що не утворюють амальгам, а також у ході дослідження біоактивних систем, які не припускають контактів із ртуттю.

Метод ІХП, у якому процес розчинення накопиченого металу відбувається в режимі постійного струму і аналітичною функцією є час розчинення металу (тривалість інверсії), має найбільш сприятливе співвідношення аналітичний сигнал : “перешкода”. Загальне рівняння електрохімічної інверсії таке:



Схема методу інверсійної хронопотенціометрії показана на рис. 1.

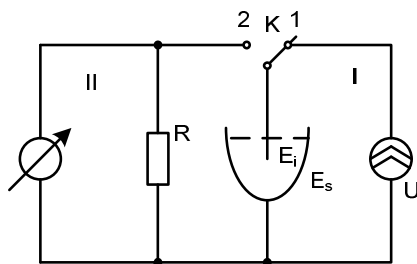


Рис. 1. Схема інверсійно-хронопотенціометричного методу

У ланцюзі I за замкнутого тумблера К в положенні 1 відбувається процес концентрування на індикаторному  $E_i$  електроді за заданого потенціалу, тобто реакція за рівнянням (1) відбувається зліва направо. Після закінчення часу концентрування тумблер К перемикається в положення 2 і в ланцюзі II відбувається процес електро-розчинення накопиченого металу, тобто реакція проходить справа наліво.

У літературі відомо одну працю [5], у якій срібний електрод використовують як індикаторний. Вираз для перехідного часу електророзчинення металу з поверхні індикаторного електрода за постійного струму одержано в праці [6]:

$$\tau_i = \frac{ZFSD_0 C_0^0 t_{\text{ел}}}{i\delta} \quad (2)$$

де  $\tau_i$  – час інверсії;  $t_{\text{ел}}$  – час електролізу;  $Z$  – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції;  $F$  – число Фарадея;  $D_0$  – коефіцієнт дифузії йонів металу у розчині;  $S$  – поверхня індикаторного електрода;  $R$  – опір в ланцюзі окиснення;  $C_0^0$  – концентрація йонів металу в розчині;  $i$  – струм розчинення;  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

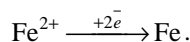
Заміна  $i' = \frac{\eta}{R^1 + r} = \frac{\eta}{R}$ , де  $\eta$  – е.р.с. розчинення металу – різниця між потенціалом концентрування і потенціалом інверсії (розчинення);  $r$  – внутрішній опір електродної комірки;  $R^1$  – заданий опір ланцюгу;  $R^1 \gg r$  приводить до виразу для перехідного часу електророзчинення металу в хронопотенціометричному режимі з заданим опором [7]:

$$\tau = \frac{ZFSD_0 C_0^0 t_{\text{ел}} R}{\eta \delta} \quad (3)$$

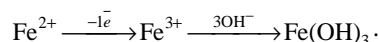
Із виразу (2) випливає прямо пропорційна залежність тривалості інверсії від концентрації йонів металу в розчині, часу електролізу і заданого опору.

Для визначення заліза інверсійними методами використовують три способи його концентрування.

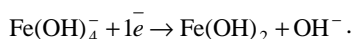
1. На інертних електродах (переважно графітових) за певних умов виділяється металеве залізо:



2. У розчинах з відповідним значенням рН можна використовувати окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  з утворенням плівки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



3. У сильнолужних розчинах залізо можна концентрувати у вигляді  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



У всіх випадках під час розчинення відбуваються зворотні реакції.

Перша реакція проходить головню на вугільних електродах з різними фізико-хімічними характеристиками. Градувальна крива лінійна в інтервалі концентрацій  $5 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Як фонові електроліти у більшості випадків використовують комплексоутворювальні речовини: 1 М КОН+0,01 М  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , сульфосаліцилат натрію (рН=5). Визначенню заліза заважають деякі метали, що накопичуються на електроді, передусім, мідь.

Другу реакцію можна використати для концентрування заліза тоді, коли у середовищі неможливе утворення осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , проте відбувається кількісне осадження  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Таке середовище створює тетраборат натрію (рН=8).

Метод, що ґрунтується на третій реакції, приводить до найменш надійних результатів. Електроліз відбувається із розчину 0,1 М КОН, анодний пік інверсії  $\phi_{\text{інв}}$  є при  $-0,7$  В.

Ми дослідили індикаторну функцію срібного електрода в ІХП режимі із заданим опором 150 кОм у ланцюзі окислення. Застосовано срібний дисковий електрод з геометричною макроповерхнею, який має площу поверхні  $0,02 \text{ см}^2$ , а також срібний електрод циліндричної форми з поверхнею  $0,12 \text{ см}^2$ . Як порівняльний використано хлоросрібний електрод. Усі вимірювання виконано на програмно-комп'ютерному приладі «М-ХА1000-5» в автоматичному режимі [8].

Об'єктом дослідження обрали залізо як елемент, що не утворює амальгам і не може бути визначене інверсійно-аналітичними методами на ртутних індикаторних електродах. Індикаторні електроди полірували тонким наждачним або металографічним папером і далі порошком  $\text{CaCO}_3$ . Перед кожним використанням електрод на 5 с занурювали в  $\text{HNO}_3$  (1:1) і витримували протягом 5 хв у  $0,1 \text{ М КНО}_3$  при  $+0,010 \text{ В}$  і споліскували водою.

За стандартизованих умов електрохімічної інверсії заліза на фоні  $1 \text{ М КОН} + 0,01 \text{ М Н}_2\text{С}_4\text{Н}_4\text{О}_6$  виконано експериментальну перевірку основного теоретичного положення методу ІХП – критеріального рівняння (2) (рис. 2, 3).

Одержані експериментальні дані відповідають рівнянню (2) і визначають аналітичні можливості срібних електродів та використані для складання орієнтовних програм інверсії заліза.

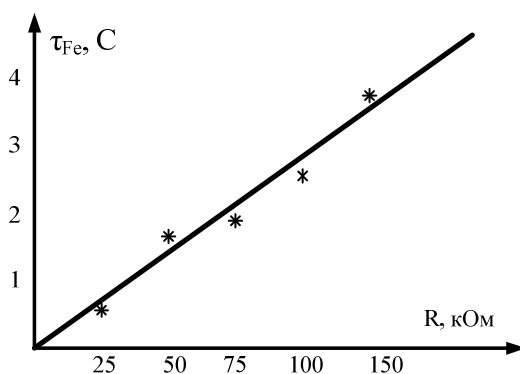


Рис. 2. Залежність тривалості інверсії заліза ( $\tau_{\text{Fe}}$ ) від опору у ланцюзі окислення ( $R$ ).

Умови досліджу:

Площа поверхні електрода  $S = 0,12 \text{ см}^2$ ;

Концентрація заліза у розчині проби  $C_{\text{Me}^+} =$

Час електролітичного концентрування  $t_{\text{конц.}} = 2 \text{ хв}$ ;

$= 0,15 \text{ мкг/см}^3$ ;

Потенціал обробки  $f_{\text{обр.}} = -0,45 \text{ В}$ ;

Потенціал концентрування  $f_{\text{кон.}} = 1,6 \text{ В}$ .

Потенціал концентрування (електролізу) підібрано експериментальним шляхом так, щоб забезпечити максимальну чутливість, точність та повторюваність отриманих результатів.

Під час розробки методики визначення рухомих форм заліза у ґрунтах з оксалатної буферної витяжки Тамма  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  [9] використали срібний дисковий електрод з робочою поверхнею  $0,02 \text{ см}^2$ .

Пробу ґрунту готували так: до  $5 \text{ г}$  повітряно-сухого ґрунту в конічній колбі додавали  $100 \text{ см}^3$  реактиву Тамма, суміш збовтували протягом 1 год, фільтрували через фільтр «біла смуга». До  $1 \text{ см}^3$  фільтрату додавали  $9 \text{ см}^3$  фоновому розчину ( $1 \text{ М КОН} + 0,1 \text{ М NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) і вимірювали вміст заліза за методом добавок. Паралельно залізо визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн».

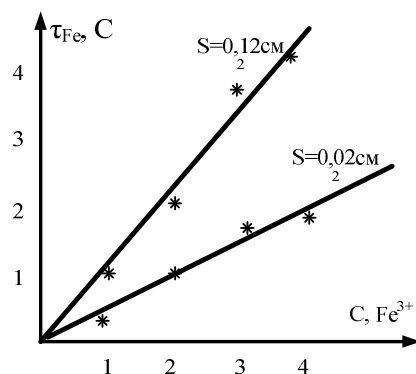


Рис. 3. Залежність тривалості інверсії заліза ( $\tau_{Fe}$ ) від концентрації заліза в розчині ( $C_{Fe^{3+}}$ ) на електродах різної геометричної поверхні. Умови досліду:  
 Площа поверхні електродів:  $S = 0,02 \text{ см}^2$  та  $S = 0,12 \text{ см}^2$ ; Концентрація заліза у розчині проби  $C_{Me^+} = 1-4 \text{ мкг/см}^3$ ;  
 Час електролітичного концентрування  $t_{конц.} = 2 \text{ хв}$ ; Потенціал додатковий  $f_{обр.} = -0,5 \text{ В}$ ;  
 Опір у ланцюзі окислення  $R = 150 \text{ кОм}$ ; Потенціал концентрування  $f_{кон.} = -0,5 \text{ В}$ .

У таблиці наведено результати порівняльних вимірювань вмісту заліза у зразках ґрунтів методом ІХП та атомно абсорбційним методом (ААС).

Визначення рухомих форм заліза в ґрунтах (витяжка Тамма) [9]

Ґрунт	Вміст заліза, г/кг ґрунту	
	ІХП	ААС
Чорнозем міцний	2,36	2,11
Содовий корковий солонець	0,87	0,71
Сірий опідзолений	1,45	1,26
Чорноземно-лучно солончаковий	0,82	0,87
Дерново-підзолистий	1,55	1,23

Визначення заліза методом ІХП на срібному електроді має перевагу завдяки простоті та експресності вимірювань порівняно з традиційними колориметричними прийомами. Усунено необхідність додаткових хімічних операцій, пов'язаних з окисненням  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , оскільки процес електролітичного концентрування заліза на електроді відбувається в умовах, що гарантують відновлення  $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$  та  $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$ . Методику можна застосувати для дослідження забарвлених розчинів.

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. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова О. Инверсионная вольтамперометрия / Пер. с чешского под ред. Б.Я. Каплана. М.: Мир, 1980.
4. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. Пер с англ. Под ред. Е.Я. Неймана. М.: Химия, 1990.
5. Карнаухов О.І. Применение серебряного электрода в инверсионной хронопотенциометрии // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 10. С. 1049–1051.

6. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р. Теорія інверсійної хронопотенціометрії із заданим опором ланцюга // Наук. вісн. НАУ. 2000. Вип. 32. С. 204–209.
7. Карнаухов О.І., Галімова В.М. Інверсійний електрохімічний аналіз. Теоретичні основи методу інверсійної хронопотенціометрії // Аграрна наука і освіта. 2001. № 1–2. С. 26–28.
8. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О. Програмно-комп'ютерний прилад для визначення важких металів в ґрунтах // Аграрна наука і освіта. 2001. № 3–4. С. 38–44.
9. Зонн С.В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М.: Наука, 1982.

#### APPLICATION OF SILVER ELECTRODES IN STRIPPING CHRONOPOTENTIOMETRY FOR DETERMINATION OF IRON IN THE SOILS

V. Galimova<sup>1</sup>, V. Mank<sup>1</sup>, I. Surovtchcev<sup>2</sup>, S. Gonchar<sup>2</sup>, A. Burov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University of Life and Environmental sSciences of Ukraine,  
Heroiv Oborony Str., 17, 03043 Kyiv, Ukraine,  
e-mail:galimovav@yandex.ua

<sup>2</sup>International Research and Training Center for Information Technologies and Systems  
of NAS and MES of Ukraine, Glushkov Av., 40, 03680 Kyiv–680 MSP, Ukraine

Types of measuring electrodes in the inversion electrochemical analysis were examined. Silver electrodes in the inversion chronopotentiometric mode with the using of program-computered device of M-XA1000-5 was investigated for determination of iron concentration. The technique of analysis of mobile forms of iron in soils on a silver electrode was developed.

*Keywords:* inversion chronopotentiometric, indicator electrode, iron, soils.

#### ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ

В. Галімова<sup>1</sup>, В. Манк<sup>1</sup>, І. Суровцев<sup>2</sup>, С. Гончар<sup>2</sup>, О. Буров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
ул. Героев Обороны, 17, 03043 Киев, Украина,  
e-mail:galimovav@yandex.ua

<sup>2</sup>Международный научно-учебный центр информационных систем  
НАН и МОН Украины, пр. Акад. Глушкова, 40, 03680 Киев–680 МСП, Украина

Рассмотрено типы индикаторных электродов в инверсионном электрохимическом анализе. Исследовано индикаторную функцию серебряного электрода в инверсионно-хронопотенциометрическом режиме с помощью программно-компьютерного прибора «М-ХА1000-5» на примере железа. Разработано методику определения подвижных форм железа в почвах на серебряном электроде.

*Ключевые слова:* инверсионная хронопотенциометрия, индикаторный электрод, железо.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011