

УДК 543.253:547.8

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛ-ПИРРОЛИДОНА

В. Л. Ануров, Е. А. Осипова, А. И. Каменев, В. М. Шкинев

(кафедра аналитической химии)

Методом инверсионной вольтамперометрии изучен процесс электрорастворения цинка с поверхности графитового электрода в отсутствие и в присутствии водорастворимого полимера поли-N-винилпирролидона. Установлено, что этот полимер не оказывает значительного влияния на кинетику электродного процесса. Получены прямо пропорциональные зависимости высот анодных пиков от концентрации Zn(II). Показана возможность определения Zn(II) в отсутствие и в присутствии 1% полимера в модельных растворах.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) на углеродных электродах в сочетании с предварительным мембранным концентрированием [1] и использованием водорастворимых комплексообразующих полимерных реагентов успешно применялась в анализе [2]. Авторами [2–4] было установлено, что присутствие полимерных реагентов (полиэтиленimina, поли-N-винилпирролидона (ПВП) и их тиомочевинных производных) в анализируемом растворе повышает селективность определения некоторых элементов (Cd, Pb) в многокомпонентных системах, что позволяет расширить возможности использования твердых электродов в инверсионном анализе. Отмечено, что водорастворимые полимеры при концентрации 1–2 % не оказывают существенного влияния на характер электрохимических процессов.

Совместное определение Zn(II) с ионами некоторых металлов методом ИВ затруднено из-за сильных межме-

таллических взаимодействий на стадии формирования электроконцентратов на поверхности электрода [5]. Возможно, одним из путей увеличения селективности определения Zn(II) в многокомпонентных системах является введение в раствор добавок водорастворимого полимера, например ПВП. Представляло интерес выяснить возможность использования ИВ для определения Zn(II) в водном растворе ПВП, изучить влияние ПВП на характер и кинетику электродного процесса растворения Zn с поверхности графитового электрода (ГЭ).

Экспериментальная часть

Аппаратура, реагенты и растворы. Работа выполнена на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовали

ГЭ с геометрической площадью поверхности $3,1 \times 10^{-2} \text{ см}^2$. Электрод очищали механически.

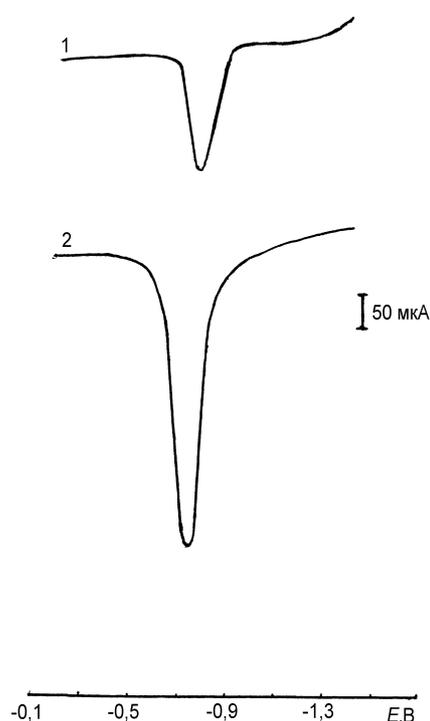
Измерение pH растворов проводили стеклянным электродом на pH-метре pH-121, электродом сравнения служил ХСЭ.

Для приготовления рабочих растворов использовали государственные стандартные образцы ГСО 6084-91 Zn(II) (1 мг/мл). Для приготовления фоновых растворов использовали хлорид калия «ос.ч.», для регулирования pH – соляную кислоту «х.ч.». Растворы поли-N-винилпирролидона готовили растворением навесок полимера («BASF», Германия) с молекулярной массой 40 000.

Результаты и их обсуждение

Определение Zn(II) методом ИВ в отсутствие ПВП. В качестве фонового электролита для определения Zn(II) был выбран хлорид калия [5]. Установлено, что при концентрации фона 0,2 моль/л и pH раствора, равном 3,0, анодные пики на инверсионных вольтамперограммах Zn(II) достигают наибольшей высоты и имеют форму, близкую к симметричной (рисунок).

В методе ИВ основными факторами, влияющими на величину анодного пика, являются потенциал (E_3) и время проведения стадии электроконцентрирования (t_3), поэтому изучены зависимости высот пиков анодного растворения Zn от этих факторов. При изменении E_3 от -1,2 до -1,5 В наблюдается рост величин токов анодных пиков Zn; при дальнейшем смещении E_3 в отрицательную



Инверсионные вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Zn(II) на ГЭ в отсутствие (1) и в присутствии 1 % ПВП (2). Фон 0,2 моль/л KCl с pH 3,0 (1), 3,6 (2), $E_3 = -1,5 \text{ В}$, $t_3 = 110 \text{ с}$, $V = 0,5 \text{ В/с}$

Таблица 1

Сравнение расчетных данных для процессов электрорастворения металла с поверхности твердого электрода с экспериментальными данными для процесса электрорастворения Zn с поверхности ГЭ

Параметр	Расчетные данные [6]		Экспериментальные данные	
	1	2	3	4
$\Delta I/dQ$ микрофаза	5,6n	7,1βn	3,9±0,2	4,9±0,3
макрофаза	17,9n	16βn		
$dE_n/dlgV$	0,03/n	0,059/βn	0,059±0,008	0,051±0,008

Примечание. β – коэффициент переноса электродного процесса, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции (фон – 0,2 моль/л KCl, $E_3 = -1,5 \text{ В}$, $t_3 = 110 \text{ с}$, $V = 0,5 \text{ В/с}$). 1 – обратимый процесс; 2 – необратимый процесс; 3 – в отсутствие ПВП (pH 3,0); 4 – в присутствии ПВП (pH 3,6)

Таблица 2

Параметры концентрационных прямых $y = ax$ (y – величина тока анодного пика, мкА, x – концентрация Zn(II), моль/л· 10^5)

$C_{\text{пик}}, \%$	pH	$(a \pm \Delta a),$ мкА · л/моль	Диапазон линейности, моль/л· 10^5	$C_{\text{мин}},$ моль/л· 10^6	Число точек
0	3,0	2,7±0,2	0,3 10	2,4	8
1	3,6	5,3±0,5	0,5 5	2,8	7

Примечание. Фон – 0,2 моль/л KCl, $E_3 = -1,5 \text{ В}$, $t_3 = 110 \text{ с}$, $V = 0,5 \text{ В/с}$.

область анодные пики элемента искажаются. Зависимость величин токов анодных пиков Zn от t_3 линейна в интервале t_3 от 40 до 110 с; при последующем увеличении t_3 величина тока пика Zn возрастает незначительно. Таким образом, для дальнейших исследований выбраны величины $E_3 = -1,5 \text{ В}$ и $t_3 = 110 \text{ с}$.

Изменение формы вольтамперных кривых электрохимического растворения в зависимости от обратимости электродного процесса дает возможность использовать метод ИВ для изучения кинетики электрорастворения металла с поверхности твердого электрода. В работе [6] приведены теоретические значения некоторых параметров для неподвижного электрода.

Для изучения кинетики электрорастворения цинка с поверхности ГЭ были построены зависимости $I - Q$ и $E_n - \lg V$, где E_n – потенциал пика, V – скорость развертки потенциала. Количество электричества (Q), прошедшего через ячейку, определяли по площади, ограниченной вольтамперной кривой растворения и линией остаточного тока. В табл. 1 сопоставлены значения расчетных параметров и экспериментальных величин, характеризующих кинетику электрохимического растворения Zn с поверхности ГЭ при скорости развертки потенциала 0,5 В/с.

Т а б л и ц а 3

Определение Zn(II) в модельных растворах ($P = 0,95$, $N = 3$)

$S_{\text{пыл}}, \%$	Введено, моль/л·10 ⁵	Найдено, моль/л·10 ⁵	S_r
0	0,5	0,52±0,09	0,07
	1,0	1,1±0,2	0,05
	2,0	2,0±0,2	0,04
1	1,0	1,0 ± 0,1	0,05
	1,5	1,6±0,1	0,04

Примечание. Фон – 0,2 моль/л KCl, $E_s = -1,5$ В, $t_s = 110$ с, $V = 0,5$ В/с.

Показано, что экспериментальные значения отличаются от теоретических, рассчитанных для обратимого процесса электрорастворения металла с поверхности индифферентного электрода при $n = 2$ (n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции). Последнее свидетельствует о том, что лимитирующей стадией электродного процесса является стадия переноса электронов, т.е. процесс не является обратимым. Рассчитанные значения кажущегося коэффициента переноса (βn) с применением критериев dI/dQ и $dE_{1/2}/d \lg V$ составили соответственно 0,56 и 1,00. Для изучения возможности определения Zn(II) построена концентрационная зависимость величины тока

анодного пика (табл. 2). Градуировочный график линеен в интервале концентраций от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Zn(II) и проходит через начало координат. Предел обнаружения Zn(II) составляет $2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Определение Zn(II) методом ИВ в присутствии ПВП. Электрорастворение Zn с поверхности ГЭ в 1%-м водном растворе ПВП изучали в тех же условиях, что и в его отсутствие. Было найдено, что в присутствии ПВП величины токов анодных пиков электрорастворения Zn на фоне 0,2 моль/л KCl достигают максимальных значений при pH, равном 3,6 (рисунок). На основании данных, представленных в табл. 1, можно сделать вывод о том, что наличие полимера в анализируемом растворе не оказывает существенного влияния на кинетику процесса электрорастворения Zn с поверхности ГЭ. Рассчитанные значения βn по критериям dI/dQ и $dE_{1/2}/d \lg V$ составляют 0,69 и 0,86 соответственно.

Величины токов анодных пиков Zn в 1%-м растворе ПВП прямо пропорциональны концентрации Zn(II) в интервале от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, предел обнаружения составляет $2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты определения Zn(II) в модельных растворах. Полученные данные свидетельствуют о возможности определения Zn(II) методом ИВ в водных растворах как в присутствии 1 % ПВП, так и в его отсутствие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Geckeler K. // Talanta. 1989. **36**. P. 861.
2. Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладков В.Е., Шкинев В.М. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 273.
3. Osipova E.A., Sladkov V.E., Kamenev A.I., Shkinev V.M., Geckeler K.E. // Anal. Chim. Acta. 2000. **404**. P. 231.
4. Osipova E.A., Sladkov V.E., Kamenev A.I., Shkinev V.M. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. **361**. P. 311.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1982.
6. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972.

Поступила в редакцию 18.01.01