

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ВИСМУТОМ**

Е.Н. Дьяченко

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.А. Колпакова  
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
E-mail: endyachenko@tpu.ru

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF GOLD ON A GRAFITE ELECTRODE  
MODIFIED WITH BISMUTH**

E.N. Dyachenko

Scientific adviser: professor, DPil N.A. Kolpakova  
National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str. 30  
E-mail: endyachenko@tpu.ru

*The paper considers the possibility of determining the gold (III) by anodic stripping voltammetry on bismuth modified graphite electrode. It is shown that the electrooxidation precipitate bismuth - gold on the current-voltage curve observed anodic peaks electrooxidation bismuth, gold and peak selective electrooxidation bismuth from BiAu<sub>2</sub>. Determination of bismuth by stripping voltammetry can be carried out from the peak selective electrooxidation of bismuth with gold, and the peak of the gold electrooxidation from the surface graphite electrode. Modification of the graphite electrode by bismuth increases the sensitivity of detection of gold.*

Для определения микро- и макроколичеств золота в минеральных рудах и рудных концентратах перспективен метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Ранее было показано, что для определения золота (III) методом ИВ используют графитовый электрод [1]. Чувствительность определения можно повысить, если для ИВ определения использовать графитовые электроды, модифицированные металлами. Целью данной работы было рассмотреть возможность определения золота (III) на графитовых электродах, модифицированных висмутом.

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых используется вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) с вращающимся электродом ВАМ (ООО «ИТМ», г. Томск) в комплекте с ПК.

Электрохимическая ячейка состоит из 3-х электродов, в которой индикаторный электрод представляет собой вибрирующий графитовый электрод. Электрохимическая очистка поверхности электрода от осадков золота проводится в течение минуты при потенциале +1,0 В. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения используются насыщенные хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М раствором КСl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1 В в течении 60 с из растворов, содержащих ионы висмута (III) и ионы золота (III). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ( $V = 30 \text{ мВ/с}$ ) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 1,0 В. В стаканчик для полярографирования объёмом 20 мл вводят 10 мл 0,1 М раствор HCl (фон). Затем с помощью дозатора в полученный раствор вводят калибровочный раствор висмута (III), так чтобы его содержание в растворе было  $C_{\text{Bi(III)}} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$ . Записывают вольтамперную кривую электроокисления осадка висмута с поверхности графитового электрода. Затем в тот же стаканчик, содержащий ионы висмута, вводят ионы золота различных концентраций: 0,02; 0,04;

0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16 мг/дм<sup>3</sup>. Проводят электроконцентрирование сплава висмут-золото на поверхность графитового электрода. Записывают вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золота и чистого золота.

Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в этом электролите наблюдается при потенциале 0,05 В. При электроокислении осадка висмут-золото наблюдаются три пика. Характерные вольтамперные кривые представлены на рис. 1.

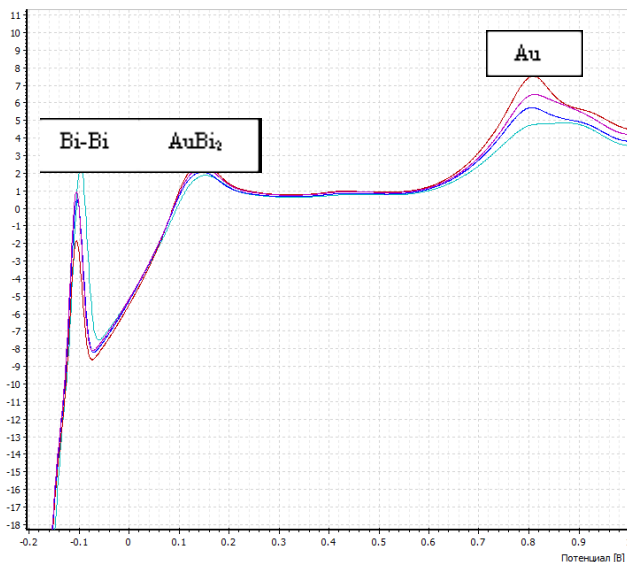


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золото с поверхности ГЭ.

Условия опытов: фон 1 М НСl,  $E_э = -1,0$  В,  $\tau_э=100$  с,  $\nu=30$  мВ/с,  $C_{Bi^{3+}} = 1$  мг/л,  $C_{Au^{3+}} = 0,02$  мг/л; 0,04 мг/л; 0,06 мг/л; 0,08 мг/л.

Пик при потенциале -0,10 В отвечает процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ. При увеличении содержания золота в электролитическом осадке анодный пик висмута уменьшается. При этом на вольтамперной кривой появляется дополнительный анодный пик, наблюдаемый при потенциале +0,15 В, ток которого зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов золота (III).

Следует отметить, что ток дополнительного анодного пика растет пропорционально содержанию ионов золота (III) при постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе, что можно использовать для аналитического определения золота(III) методом инверсионной вольтамперометрии. На вольтамперной кривой при  $E=+0,8$  В наблюдается также пик электроокисления золота с поверхности ГЭ. Нами высказано предположение, что пик при потенциале 0,2 В соответствует процессу селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом. Согласно фазовой диаграмме Bi-Au компоненты сплава образуют ИМС  $BiAu_2$ .

Ранее было показано, что смещение потенциала анодного пика висмута при образовании на электроде твердого раствора или ИМС можно рассчитать по соотношению:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm}, \quad (1)$$

где  $E_{na}$  – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе;  $E_{na}^{cm}$  – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава;  $\varepsilon_{cm}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС;  $X_i$  – мольная доля электроположительного компонента в сплаве. Для ИМС  $BiAu_2$  мольная доля золота равна 0,67, а висмута 0,33.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [2]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{A-A}$ ,  $\varepsilon_{B-B}$  - энергия разрыва связи металл – металл,  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  - электроотрицательности компонентов сплава.

Энергия разрыва связи висмут-висмут  $\varepsilon_{Bi-Bi}=198,36$  кДж/моль  $\varepsilon_{Au-Au}=229,04$  кДж/моль и электроотрицательности металлов:  $\chi_{Au}=2,54$ ;  $\chi_{Bi}=1,9$  [2, 3]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и золота равна 215,5 кДж /моль. Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом относительно потенциала пика электроокисления висмута с поверхности ГЭ, а затем, и потенциалы анодных пиков висмута из ИМС с золотом по формуле:

$$E_{na}^{см} = E_{na} - \Delta E_{na} \quad (3)$$

Рассчитанное по соотношению (1) значение  $\Delta E_{na}$  составило 0,11 В, откуда потенциал анодного пика селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом равен 0,16 В. Экспериментально наблюдаемое значение потенциала дополнительного анодного пика равно 0,15 В (см. рис. 1).

Полученные нами данные показывают, что модифицирование поверхности графитового электрода висмутом увеличивают чувствительность определения золота методом инверсионной вольтамперометрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А. Общие вопросы электрохимического анализа. – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – 159 с.
2. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, - 1974.