

На правах рукописи

Ларина Людмила Николаевна

**Инверсионно-вольтамперометрическое определение
ртути в объектах окружающей среды
на модифицированных металлами
углеродных электродах**

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Томск 2004

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Колпакова Н.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мокроусов Г.М.

кандидат химических наук,
Джабарова Н.К.

Ведущая организация: Тюменский государственный нефтегазовый университет

Защита диссертации состоится «8» декабря 2004 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу: Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан «5» ноября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета канд. хим. наук, доцент



Гиндулина Т. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Ртуть — один из наиболее токсичных элементов, широко используемых в различных областях науки и техники. Большой интерес к проблеме определения ртути вызван ее распространенностью в объектах окружающей среды, наибольшей токсичностью по сравнению с другими металлами, способностью аккумулироваться в живых организмах и миграцией в объектах окружающей среды.

Высокая токсичность ртути обуславливает ее низкие значения ПДК, что требует применения чувствительных методов аналитической химии. Одним из методов, отвечающим требованиям определения ртути по пределу обнаружения и диапазону определяемых концентраций, является инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Определению ртути методом ИВ посвящено большое число работ.

Большинство опубликованных работ связано, в основном, с разработкой методик количественного определения ртути на различных электродах. Физико-химические закономерности процесса электроосаждения ртути мало изучены, результаты проведенных исследований не дают полного представления о начальных стадиях электрохимического выделения ртути на электроде. С целью дальнейшего развития инверсионной вольтамперометрии ртути необходимо более детальное изучение процессов электроосаждения и электроокисления ртути.

Определение ртути в объектах окружающей среды осложняется необходимостью определять ее низкие содержания, что неизбежно приводит к увеличению вероятности внесения систематической погрешности на этапах обработки и измерения ее аналитического сигнала в связи с его недостаточной выраженностью на фоне остаточного тока.

В связи с этим перспективно использование методов хемометрики и средств современной вычислительной техники, позволяющих эффективно оценивать величину аналитического сигнала в присутствии помех и искажений.

Целью данной работы является повышение точности и экспрессности определения ртути методом ИВ в объектах окружающей среды на основании изучения закономерностей электроосаждения и электроокисления ртути на модифицированных металлами углеродных электродах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) изучить совместное осаждение ртути с некоторыми металлами (золото, медь, кадмий, таллий) на углеродных электродах, и выбрать модификатор электрода, позволяющий получать воспроизводимый аналитический сигнал ртути методом ИВ на уровне 0.02 мкг/дм^3 ;
- 2) изучить зависимость потенциала пика ртути от мольной доли ртути в составе бинарного сплава Au–Hg;
- 3) разработать простую и экспрессную методику определения ртути методом ИВ на углеродном электроде, модифицированном золотом в объектах окружающей среды в интервале концентраций $0.02\text{--}50 \text{ мкг/дм}^3$, при этом:

- изучить мешающее влияние ионов, наиболее распространенных в объектах окружающей среды на результаты определения ртути методом ИВ;
 - выбрать наиболее предпочтительный способ подготовки проб вод и почвенных вытяжек для анализа;
 - выбрать условия модифицирования электрода, позволяющие повысить чувствительность определения ртути, и обеспечить долговременную, стабильную работу электрода;
- 4) получить зависимости систематической погрешности от относительной высоты сигнала ртути, оценить среднее значение погрешности и ее доверительный интервал и построить поправочную характеристику для оценки и компенсации систематической погрешности, вносимой при учете базовой линии.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов, определяющих **научную новизну работы**:

- 1) разработана методика построения экспериментальной зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для конкретного модифицированного электрода в методе ИВ, позволяющая определить термодинамические ограничения области применения модифицированных углеродных электродов;
- 2) показано, что пик ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, обусловлен селективным окислением ртути из сплава с золотом;
- 3) теоретически обосновано возможное смещение потенциала анодного пика ртути при ее электроокислении из сплава с золотом, что позволяет теоретически предсказать потенциал пика электроокисления ртути из бинарного сплава с золотом;
- 4) установлено, что остаточный ток при электроокислении ртути из сплава зависит от толщины пленки золота на электроде: большие количества золота на электроде затрудняют измерение аналитического сигнала ртути;
- 5) показано применение способа оценки и компенсации систематической погрешности, вносимой на этапах измерения и интерпретации аналитического сигнала при определении ртути методом ИВ.

Научная ценность

Установлено наличие предельной определяемой концентрации на модифицированных углеродных электродах при конкретном потенциале накопления. Понятие предельной определяемой концентрации схоже с понятиями критической концентрации нуклеации и концентрации пересыщения (*saturation concentration*), но является наиболее предпочтительным с аналитической точки зрения. Разработанная методика построения зависимости предельной определяемой концентрации от потенциала накопления могут быть использована как при разработке методик анализа при определении любого элемента методом ИВ на твердых электродах, так и в других областях науки и техники, при изучении процессов электроосаждения.

Практическая значимость работы состоит в том, что

- 1) разработанная методика определения предельной определяемой концентрации ртути на модифицированных углеродных электродах позволяет экспериментально определить термодинамические ограничения применимости того или иного типа твердых электродов и обосновать выбор оптимального модификатора электрода;
- 2) величина предельной определяемой концентрации на углеродном электроде, модифицированном золотом меньше на порядок по сравнению с предельной определяемой концентрацией на электродах, модифицированных другими металлами (Tl, Cd, Cu), что позволяет обосновать выбор золота в качестве модификатора;
- 3) тонкие пленки золота на электроде предпочтительнее толстых, так как использование тонких пленок позволяет повысить чувствительность определения, расширить диапазон линейности градуировочной характеристики и приводит к долговременной стабильной работе электрода;
- 4) применение озонирования в качестве подготовки проб позволяет проводить эффективное разрушение электрохимически неактивных комплексов, при этом не требуется применение дополнительных реактивов, уменьшаются потери ртути в результате пробоподготовки, так как отсутствует стадия нагревания пробы, и сокращается время проведения анализа;
- 5) применение NH_4F ($C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0.01 \text{ M}$) для устранения влияния ионов Fe(III) (при концентрациях вплоть до 5 мг/дм^3) позволяет исключить необходимость дополнительной пробоподготовки с удалением Fe(III) , что приводит к сокращению времени анализа и упрощает анализ объектов окружающей среды;
- 6) показана возможность применения разработанной методики для определения ртути(II) методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом в объектах окружающей среды (природных водах и почвах) в интервале концентраций $0.02\text{--}50 \text{ мкг/дм}^3$.

Положения, выносимые на защиту

1. Показано, что разработанная методика позволяет экспериментально получить зависимости предельной определяемой концентрации от потенциала накопления на модифицированных углеродных электродах. Предельная определяемая концентрация ртути на углеродных и модифицированных электродах во всех изученных случаях уменьшается при изменении потенциала накопления в сторону более отрицательных значений.
2. Установлено, что из ряда изученных металлов-модификаторов (Au, Cu, Tl, Cd) углеродных электродов только использование золота позволяет получить условия устойчивого определения ртути на уровне концентраций до $0.02\text{--}50 \text{ мкг/дм}^3$ в объектах окружающей среды (ПДК ртути в водах — 0.5 мкг/дм^3).
3. Показано, что пик ртути на золото-графитовом электроде обусловлен селективным окислением ртути из сплава с золотом.
4. Показано, что смещение потенциала анодного пика ртути при ее электро-

окислении из сплава с золотом обусловлено изменением мольной доли ртути в сплаве Au–Hg, что позволяет теоретически предсказать потенциал пика электроокисления ртути из бинарного сплава с золотом.

5. Установлено, что применение в качестве подготовки проб озонирования позволяет снизить общее время проведения анализа проб природных вод и почвенных вытяжек до 15 мин.
6. Показано, что оценка и компенсация систематической погрешности, вносимой при учете базовой линии на этапе измерения аналитического сигнала ртути приводит к уменьшению общей систематической погрешности и сужению доверительного интервала к среднему результату определения.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002 г.), на VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА 2004» (г. Уфа, 2004 г.), на Всероссийской конференции «Аналитика России» (г. Москва, 2004), на VII Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», (г. Новосибирск, 2004 г.), 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology «Korus 2004» (Tomsk, 2004), International Conference on Chemometrics «ChemStat 2004» (Pardubice, Czech Republic, 2004), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 4 статьи в трудах международных и всероссийских симпозиумов и конференций и 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 106 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц, 37 рисунков и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный описанию различных методов аналитической химии для определения ртути в объектах окружающей среды, анализу существующих методик с точки зрения чувствительности, селективности и длительности, выявлению преимуществ и недостатков и перспектив использования. Метод инверсионной вольтамперометрии является конкурентноспособным благодаря доступности аппаратуры, экспрессности, легкости автоматизации анализа. Использование в методе инверсионной вольтамперометрии модифицированных углеродных электродов является перспективным при количественном определении ртути в объектах окружающей среды.

Вторая глава посвящена описанию методики эксперимента, аппаратуры, используемых растворов и реактивов. Все исследования проводились на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе ТА–2 (ООО НПП

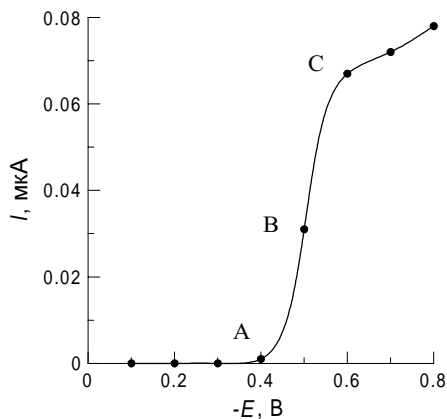


Рис. 1. Зависимость высоты аналитического сигнала ртути от потенциала накопления при электроосаждении ртути на пропитанный графитовый электрод

«Техноаналит»). В качестве индикаторных электродов для определения ртути использовали электроды, изготовленные из сорта технического углерода — сажи ацетиленовой (АД-100), пропитанные смесью полиэтилена с парафином ($d = 5$ мм) и стеклоуглеродные электроды марки СУ-2000. Электрод сравнения и вспомогательный электрод — хлоридсеребряный (в 1 М КСl). Электроосаждение бинарных осадков на поверхность электрода проводили как при одновременном осаждении ртути и металла-модификатора (Au, Tl, Cd, Cu) из раствора, так и с предварительно сформированной подложкой.

В третьей главе приведены результаты исследования процессов электроосаждения и электроокисления ртути на модифицированных углеродных электродах.

Экспериментально было замечено, что на твердых электродах ниже некоторой концентрации (так называемая критическая концентрация нуклеации C_{crit}) не происходит осаждения ртути на электрод даже при увеличении времени накопления. С аналитической точки зрения критическая концентрация нуклеации является предельной определяемой концентрацией. Для ИВ-анализа это означает, что невозможно определить содержание элемента в растворе ниже некоторой концентрации при конкретном потенциале накопления на твердом электроде.

На рис. 1 представлена зависимость высоты аналитического сигнала ртути от потенциала накопления при электроосаждении ртути на пропитанный графитовый электрод и соответствующие вольтамперные кривые (рис. 2).

До точки А концентрация ртути ниже критической и образование термодинамически стабильных зародышей теоретически возможно, но маловероятно. Интервал от точки А до точки С показывает пограничную область, где аналитические сигналы ртути невозпроизводимы.

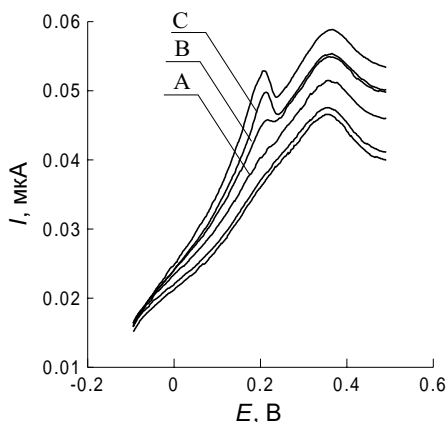


Рис. 2. Вольтамперные кривые растворения ртути на пропитанном графитовом электроде. $C_{Hg} = 0.4$ мг/дм³, $t_{эл} = 30$ с

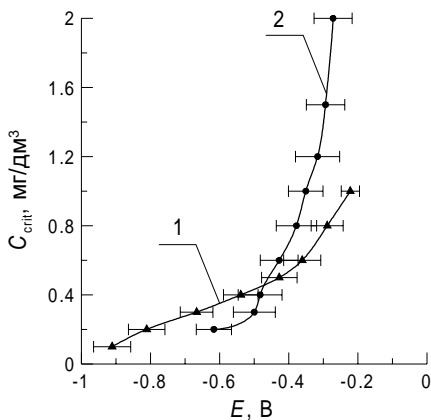


Рис. 3. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для пропитанных графитовых(1) и стеклоглеродных(2) электродов, $t_{\text{эл}} = 30$ с

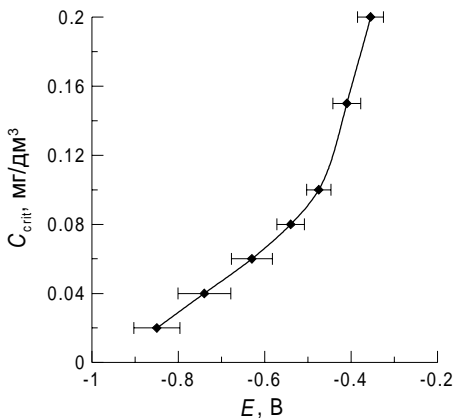


Рис. 4. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для стеклоглеродных электродов, модифицированных медью, $t_{\text{эл}} = 30$ с, $C_{\text{Cu(II)}} = 2$ мг/дм³

После точки С наблюдается воспроизводимый аналитический сигнал ртути. В этом случае достигается необходимое перенапряжение и начинается процесс устойчивого зародышеобразования. Точка С отвечает условиям, когда величина аналитического сигнала ртути перестает зависеть от потенциал электрода, и определяется только условиями доставки вещества к реагирующей поверхности.

Разработана методика определения предельной определяемой концентрации для различных типов модифицированных углеродных электродов. Для каждого значения предельной определяемой концентрации определен потенциал начала кристаллизации (рис. 1, 2) и построены зависимости C_{crit} от потенциала накопления на углеродных электродах и модифицированных металлами (Cu, Tl и Au) углеродных электродах (рис. 3–6).

Концентрация ртути в растворе варьировалась от 0.0002 до 2 мг/дм³ в зависимости от используемого металла-модификатора.

Экспериментально показано, что граница предельной определяемой концентрации достаточно четко определена (на рис. 3–6 показаны соответствующие доверительные интервалы). Выше границы достигаются условия получения стабильного и воспроизводимого сигнала ртути(II), линейно зависящего от ее концентрации. Как видно из рис. 3–6, выбирая более отрицательный потенциал накопления, можно получить меньшие значения предельной определяемой концентрации ртути.

Очевидно, что каждой определенной в эксперименте критической концентрации соответствует приложенное значение потенциала, при котором и становится возможным образование новой фазы. В этом смысле можно говорить о необходимом для достижения определенного для критической концентрации перенапряжении.

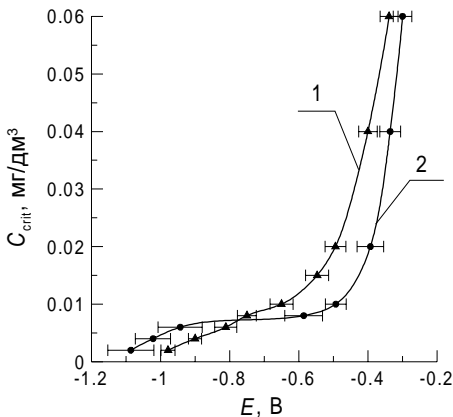


Рис. 5. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для графитовых(1) и стеклоглеродных(2) электродов, модифицированных таллием, $t_{\text{эл}} = 30$ с, $C_{\text{Tl(I)}} = 2$ мг/дм³

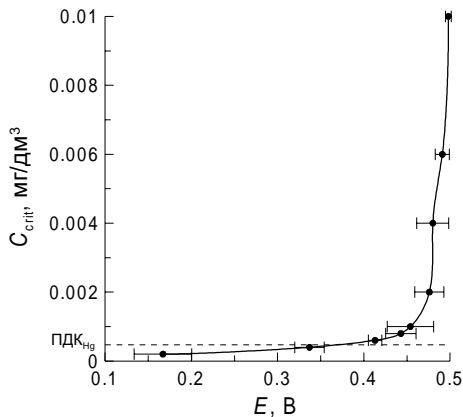


Рис. 6. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для пропитанных графитовых электродов, модифицированных золотом, $t_{\text{эл}} = 30$ с, $C_{\text{Au(III)}} = 1$ мг/дм³

Приведенные данные показывают, что, выбирая в качестве модификатора золото, можно значительно сдвинуть потенциал электронакопления в положительную область, что позволяет определять меньшие концентрации ртути и устранить мешающее влияние ионов, которые при этом потенциале не накапливаются.

Таким образом, из ряда изученных металлов-модификаторов (Au, Cu, Tl, Cd) углеродных электродов только использование золота позволяет получить условия устойчивого определения ртути на уровне концентраций до 0.02 мкг/дм³ (ПДК ртути в водах = 0.5 мкг/дм³).

Различное влияние модифицирующих элементов на процесс электрокристаллизации ртути можно объяснить из термодинамической теории зарождения новой фазы, развитой Дж. Гиббсом и М. Фольмером, из которой следует, что изменение энергии Гиббса ΔG при образовании полусферического критического зародыша составляет:

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^3}{3(\Delta\mu)^2} \frac{1}{4} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta), \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе металл – раствор; V_m — молярный объем; μ — изменение химического потенциала при образовании новой фазы; θ — краевой угол смачивания.

Модифицирование поверхности электрода, вероятно, приводит к уменьшению краевого угла смачивания и понижает энергию образования зародыша.

Полученные данные могут быть использованы при разработке методик количественного анализа в методе инверсионной вольтамперометрии. Предельная

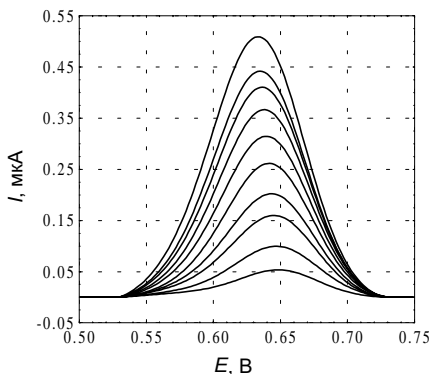


Рис. 7. Серия аналитических сигналов ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом для концентраций ртути $C_{\text{Hg}} = 0.2\text{--}2.0$ мкг/дм³, $t_{\text{эл}} = 60$ с, $E_{\text{эл}} = -0.6$ В.
Фон: 0.035 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.002$ М KCl

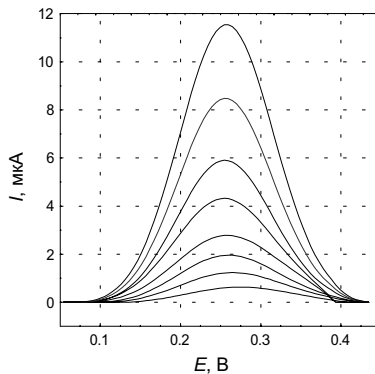


Рис. 8. Серия аналитических сигналов ртути на графитовом электроде в интервале концентраций $C_{\text{Hg}} = 0.02\text{--}0.2$ мкг/дм³, $t_{\text{эл}} = 60$ с, $E_{\text{эл}} = -0.6$ В.
Фон: 0.035 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.002$ М KCl

определяемая концентрация в методе ИВ в отличие от минимальной определяемой концентрации определяется не статистическими критериями, а термодинамическими ограничениями в системе, и определяет границы применимости любой ИВ методики связанной с образованием новой фазы на поверхности твердого электрода.

Изучены термодинамические закономерности процесса анодного окисления

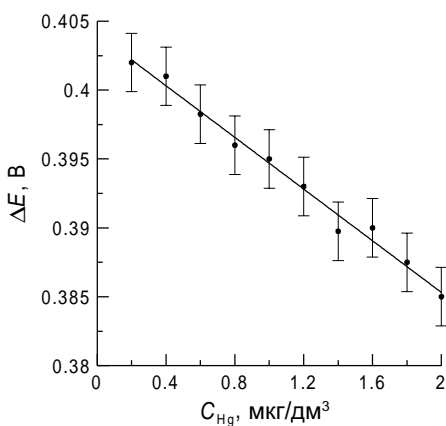


Рис. 9. Смещение потенциала максимума анодного пика ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, при изменении концентрации ртути в растворе

ртути с углеродного электрода, модифицированного золотом. При электроконцентрировании ртути на поверхность углеродного электрода, модифицированного золотом, образуется бинарный сплав Au-Hg . Проведенные кулонометрические измерения показали, что при потенциалах $0.5\text{--}0.6$ В происходит селективное окисление ртути из сплава с золотом. Установлено, что потенциал пика ртути смещается в область катодных потенциалов при увеличении содержания ртути в растворе (рис. 7) в отличие от аналитических сигналов ртути на углеродном электроде (рис. 8), где потенциал пика постоянен в пределах погрешности измерения.

Экспериментальное смещение потенциала максимума пика составляет 0.30–0.40 В (рис. 9) относительно пиков тока, полученных на графитовом электроде ($E_{\text{п(Hg)/ГЭ}} = 0.25 \pm 0.01 \text{ В}$).

Известно, что ртуть и золото образуют твердый раствор с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при избытке золота. Смещение потенциала пика окисления ртути при образовании бинарного сплава предложено объяснять отличием ее состояния в фазе твердого раствора от состояния в собственной фазе.

Из литературных данных известно, что образование сплава при некотором фиксированном потенциале можно выразить через парциальные параметры осаждения обоих компонентов:

$$E = E'_{\text{0Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}^{2+}} + \eta_{\text{Hg}} = E'_{\text{0AuCl}_4^-/\text{Au}} + \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{AuCl}_4^-} + \eta_{\text{Au}}, \quad (2)$$

где $a_{\text{Hg}^{2+}}$, $a_{\text{AuCl}_4^-}$ — фактические активности потенциалопределяющих ионов у электрода, $E'_{\text{0Hg}^{2+}/\text{Hg}}$, $E'_{\text{0AuCl}_4^-/\text{Au}}$ — стандартные потенциалы соответствующих ионно-металлических электродов с учетом активности металла в сплаве, η_{Hg} , η_{Au} — суммарные перенапряжения параллельных процессов.

Величина E'_0 в случае сплава меняется, так как активность данного компонента в сплаве не равна единице, как это имеет место в чистом металле. Перенапряжение как концентрационное, так и переноса заряда также зависит от состава сплава. Поэтому каждый конкретный случай осаждения сплава требует индивидуального анализа, как разряда, так и ионизации каждого компонента сплава с учетом всех особенностей структуры сплава, энергии и энтропии сплавообразования¹.

При электроокислении ртути из сплава с золотом происходит смещение потенциала от его равновесного значения за счет перенапряжения выделения металла η_{Hg} и его мольной доли в сплаве.

Если рассматривать, что основное изменение потенциала связано с отклонением от идеальности при образовании сплава, то величина смещения потенциала анодного пика ΔE ртути из сплава с золотом может быть рассчитана из соотношения:

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = -N_i z F \Delta E, \quad (3)$$

где $\Delta \bar{G}_{\text{см}}$ — изменение парциальной молярной энергии Гиббса при смешении компонентов в сплаве, N_i — мольная доля ртути в сплаве с золотом.

Равновесный потенциал потенциалопределяющей реакции, а соответственно и потенциал пика будут смещаться в положительную сторону на величину:

$$\Delta E = \Delta \bar{G}_{\text{см}} / N_i z F. \quad (4)$$

Величина $\Delta \bar{G}_{\text{см}}$ вычислялась по уравнению:

¹Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов М.: Янус-К. 1997. 384 с.

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = \Delta \bar{H}_{\text{см}} - T \Delta \bar{S}_{\text{см}}, \quad (5)$$

где $\Delta \bar{H}_{\text{см}}$ — теплота смешения, $\Delta \bar{S}_{\text{см}}$ — изменение энтропии при смешении.

Согласно литературным данным, произведение $T \Delta \bar{S}_{\text{см}}$ для сплава Au–Hg намного меньше $\Delta \bar{H}_{\text{см}}$ и составляет примерно (2 ± 20) Дж/моль, поэтому изменением энтропии при смешении можно пренебречь, и можно рассчитать изменение энергии Гиббса как теплоту смешения при образовании бинарного сплава.

Теплота смешения при образовании бинарного сплава может быть рассчитана как энергия связи между компонентами по уравнению Полинга²:

$$E_{\text{A-B}} = \frac{1}{2}(E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}) + 100(X_{\text{A}} - X_{\text{B}})^2 - 6.5(X_{\text{A}} - X_{\text{B}})^4, \quad (6)$$

где $E_{\text{A-A}}$ и $E_{\text{B-B}}$ — энергии разрыва связей металл–металл, X_{A} и X_{B} — электроотрицательности компонентов.

Смещение потенциала пика для заданных значений мольной доли ртути в сплаве рассчитывали по уравнению (4).

Проведенные расчеты показывают, что потенциал системы Hg–Au/Hg²⁺ при увеличении мольной доли ртути в сплаве смещается в область катодных потенциалов. Как видно из рис. 7, потенциал анодного пика ртути также симбатно смещается в катодную область. Этот факт позволяет оценить потенциал пика электроокисления ртути из сплава с золотом $E_{\text{п}(N_i)}$ при заданной мольной доле ртути в сплаве по уравнению:

$$E_{\text{п}(N_i)} = E_{\text{п(Hg/ГЭ)}} + \Delta E_{\text{см}(N_i)}, \quad (7)$$

где $E_{\text{п(Hg/ГЭ)}}$ — потенциал пика ртути на графитовом электроде, $\Delta E_{\text{см}(N_i)}$ — рассчитанное смещение потенциала пика ртути для различных значений мольной доли ртути в сплаве с золотом.

Результаты расчета приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, рассчитанное значение потенциала пика близко к экспериментально определенному значению. Результаты расчетов показали, что изменение потенциала анодного пика ртути определяется как энергией химической связи компонентов в сплаве, так и составом сплава. Селективное окисление электроотрицательного компонента из бинарного сплава может происходить при потенциалах, значительно отличающихся от потенциала окисления фазы чистого электроотрицательного металла. Это объясняет тот факт, что потенциал анодного окисления ртути из бинарного сплава с золотом ($E_{\text{п}} = 0.6$ В) отличается от потенциала окисления ртути из бинарного сплава с другими металлами (с медью $E_{\text{п}} = 0.2$ В).

В четвертой главе описана методика определения ртути в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.

²Колпакова Н. А., Борисова Н. В., Невоструев В. А. // Журн. анал. химии. 2001 Т. 56. № 8. С. 835–838.

Таблица 1. Результаты расчета смещения потенциала пика и потенциала анодного пика ртути при образовании бинарного сплава Au–Hg

$C_{\text{Hg}}, \text{мкг/дм}^3$	$N_{\text{Hg}} \cdot 10^4$	$\Delta E_{\text{D, см}}, \text{В}$	$E_{\text{п расч}}, \text{В}$	$E_{\text{п эксп}}, \text{В}$
0.2	1.45	0.388	0.638 ± 0.01	0.650 ± 0.02
0.4	1.47	0.383	0.633 ± 0.01	0.642 ± 0.02
0.8	1.56	0.365	0.615 ± 0.01	0.630 ± 0.02
1.2	1.58	0.356	0.607 ± 0.01	0.617 ± 0.01
1.6	1.63	0.345	0.596 ± 0.01	0.606 ± 0.01
2.0	1.67	0.337	0.587 ± 0.01	0.595 ± 0.01

В качестве объектов анализа использовали природные воды и почвы. Поскольку ртуть в пробах, как правило, находится в связанном состоянии в электронеактивных комплексах с органическими веществами, то необходимо предварительное разрушение этих комплексов. Для этого использовали озонирование. Озонирование пробы не требует применения дополнительных реактивов, как при минерализации, существенно сокращает время подготовки пробы и исключает потери ртути, (так как отсутствует стадия нагревания), что особенно важно из-за малых значений ПДК ртути в воде (0.5 мкг/дм^3).

Для определения ртути в почвенных вытяжках применялось фотохимическая и микроволновая пробоподготовка, озонирование, а также минерализация с окислителями. Контроль точности определения ртути проводили на реальных пробах с добавками ГСО. Полученные данные показали, что наиболее предпочтительными способами пробоподготовки почвенных вытяжек является микроволновое разложение и минерализация с персульфатом калия.

Определены предпочтительные условия определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии. Согласно данным, приведенным в главе 3, лучшим модификатором углеродного электрода для определения ртути является золото.

Установлено оптимальное количество золота на электроде с точки зрения чувствительности определения, диапазона линейности градуировочной характеристики и долговременной стабильной работы электрода.

Исследованы условия предварительного формирования золотой пленки на электроде. На рис. 10 представлены градуировочные характеристики ртути, полученные на углеродном электроде, модифицированном разным количеством золота. Количество золота, осаждаемого на электрод, варьировалось временем электролиза раствора $[\text{AuCl}_4]^-$ ($C_{[\text{AuCl}_4]^-} = 1000 \text{ мг/дм}^3$): 30, 60 и 120 с при силе тока 0.05 мкА .

Из рис. 10 видно, что линейность градуировочных графиков ртути сохраняется, нижняя граница определяемых концентраций уменьшается с увеличением количества осажденного золота. Однако при переходе к большим количествам золота на электроде на вольтамперограмме остаточного тока появляется перегиб в области тока анодного растворения ртути, обусловленный адсорбцией водорода на золоте, который сильно затрудняет измерение его высоты (рис. 11).

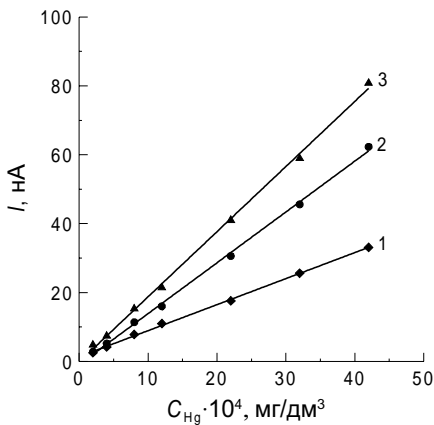


Рис. 10. Зависимости тока анодного растворения ртути от ее концентрации в растворе при различном количестве золота на углеродном электроде:

$C_{[\text{AuCl}_4]^-} = 1000 \text{ мг/дм}^3$, 1 — $t_{\text{эл(Au)}} = 30 \text{ с}$; 2 — $t_{\text{эл(Au)}} = 60 \text{ с}$; 3 — $t_{\text{эл(Au)}} = 120 \text{ с}$,
 $E_{\text{эл(Hg)}} = -0.6 \text{ В}$, $t_{\text{эл(Hg)}} = 60 \text{ с}$.
 Фон: $0.035 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0.002 \text{ М KCl}$

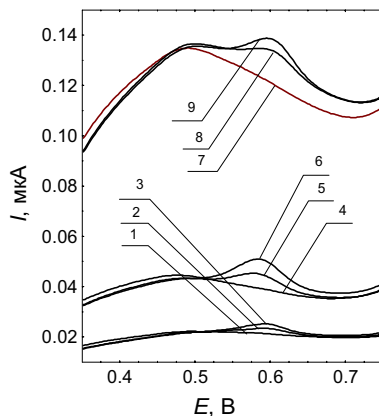


Рис. 11. Вольтамперные кривые растворения ртути при различном количестве золота на углеродном электроде: 1, 4, 7 — фон; 2, 5, 8 — $C_{\text{Hg}} = 0.5 \text{ мкг/дм}^3$; 3, 6, 9 — $C_{\text{Hg}} = 1 \text{ мкг/дм}^3$ при $t_{\text{эл(Au)}} = 30, 60$ и 120 с , $C_{[\text{AuCl}_4]^-} = 1000 \text{ мг/дм}^3$,
 $E_{\text{эл(Hg)}} = -0.6 \text{ В}$, $t_{\text{эл(Hg)}} = 60 \text{ с}$

На электродах с пленкой золота, накопленной за 30 с, перегиб отсутствует, но аналитический сигнал слабо выражен. Таким образом, лучшие электроды получены при накоплении током 0.05 мкА в течение 60 с из раствора, содержащего $1000 \text{ мг/дм}^3 \text{ Au(III)}$, которые и использовались в дальнейших экспериментах. Величина тока растворения ртути на таких электродах воспроизводилась в течение 5–7 дней.

Экспериментально исследовано влияние Cl^- , Br^- , I^- ионов на электрорастворение ртути с углеродного электрода, модифицированного золотом. Увеличение концентрации Cl^- и Br^- от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ сдвигает потенциал тока растворения ртути в катодную область и искажает форму остаточного тока, затрудняя измерение аналитического сигнала ртути.

В дальнейших экспериментах в качестве фонового электролита использовались наиболее чистые по ртути реактивы — $0.035 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ с добавкой $2 \cdot 10^{-3} \text{ М KCl}$. В выбранных условиях потенциал анодного пика ртути находится в области потенциалов $0.5\text{--}0.6 \text{ В}$.

Изучено влияние ионов Cu(II) на возможность определение ртути. Показано, (рис. 12) что ионы меди не влияют на результаты определения ртути даже при 100-кратном избытке и возможно даже совместное определение этих металлов.

Для устранения влияния ионов Fe(III) использовался фторид аммония, образующий с ионами Fe(III) устойчивые электрохимически неактивные комплек-

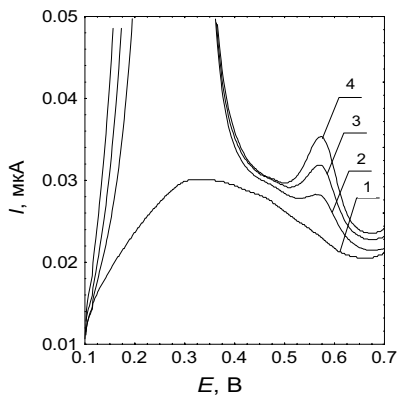


Рис. 12 Вольтамперные кривые растворения ртути в присутствии ионов Cu(II): 1 — фон; 2 — (1) + 0.5 мкг/дм³ Hg(II) + 50 мкг/дм³ Cu(II); 3 — (2) + 1 мкг/дм³ Hg(II); 4 — (2) + 1.5 мкг/дм³ Hg(II); $E_{\text{эл}} = -0.6$ В, $t_{\text{эл}} = 60$ с. Фон: 0.035 М H₂SO₄ + 0.002 М KCl

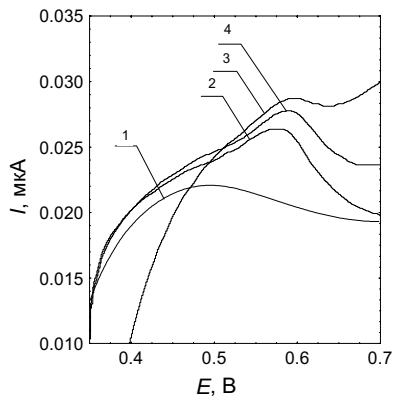


Рис. 13 Вольтамперные кривые растворения ртути в присутствии ионов Fe(III): 1 — фон; 2 — (1) + 0.5 мкг/дм³ Hg(II); 3 — (2) + 50 мкг/дм³ Fe(III); 4 — (3) + 0.01 М NH₄F, $E_{\text{эл}} = -0.6$ В, $t_{\text{эл}} = 60$ с. Фон: 0.035 М H₂SO₄ + 0.002 М KCl

сы преимущественного состава $[\text{FeF}_5]^{2-}$. Установлено, что для связывания 5 мг/дм³ Fe(III) необходимо добавить NH₄F до концентрации 0.01 М (ПДК железа в питьевой воде составляет 0.3 мг/дм³). Вольтамперные кривые растворения ртути в присутствии ионов Fe(III) приведены на рис. 13. Показано, что введение NH₄F позволяет определять ртуть в присутствии ионов Fe(III).

Методика определения ртути в водах

В чистые кварцевые стаканчики вносят 10 см³ анализируемой воды, пропускают озон в течение 1–2 мин, затем добавляют 0.05 см³ 7 М H₂SO₄ + 0.02 см³ 1 М KCl. Проводят накопление ртути из раствора при потенциале $E_{\text{н}} = -0.6$ В и времени накопления $t_{\text{н}} = 60$ –120 с при перемешивании раствора. Регистрацию вольтамперограмм проводят от 0.3 до 0.7 В (или от 0 В для регистрации пика Cu). Если вольтамперограмма ртути искажена присутствующим в пробе Fe(III), то в пробу добавляют 0.1 см³ 1 М NH₄F. Содержание ртути оценивают методом добавок с использованием рабочего раствора 0.1 мг/дм³ Hg(II).

Разработанная методика определения ртути отличается экспрессностью, время анализа 3-х параллельных проб не превышает 10–15 мин, нижняя граница определяемых концентраций составляет 0.02 мкг/дм³ при времени накопления не более 5 минут.

В пятой главе описано применение ранее разработанной методики компенсации систематической погрешности при прямолинейном учете базовой линии³. Проведена оценка систематической погрешности, вносимой при прямоли-

³Романенко С. В., Ларин С. Л. // Изв. вузов. Серия химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 3. С. 110–112.

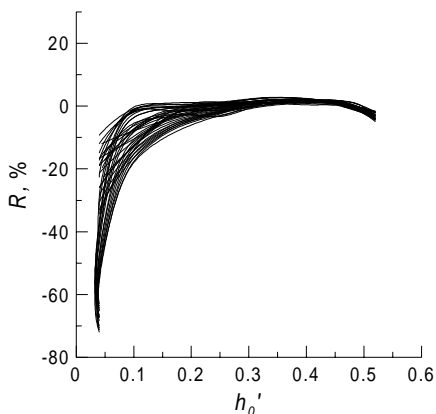


Рис. 14. Зависимость систематической погрешности (R) от относительной высоты аналитического сигнала ртути (h'_0) на углеродном электроде, модифицированном золотом

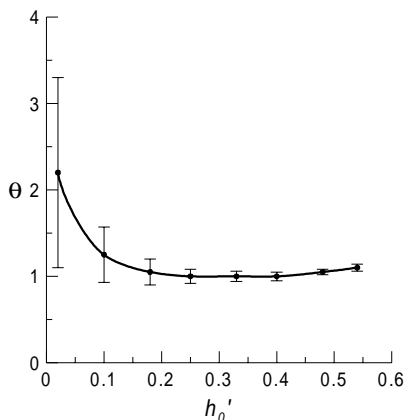


Рис. 15. Поправочная характеристика для корректировки результатов определения ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом

Таблица 2. Результаты определения ртути(II) на углеродном электроде, модифицированном золотом, в природных водах методом стандартных добавок и с использованием методики компенсации систематической погрешности ($n = 6, p = 0.95$)

№ пробы	Введенная добавка ($C_{\text{Hg}} \cdot 10^4$, мг/дм ³)	Найдено ($C_{\text{Hg}} \cdot 10^4$, мг/дм ³) методом стандартных добавок	Скорректированный результат ($C_{\text{Hg}} \cdot 10^4$, мг/дм ³)
1	2.0	1.56 ± 0.32	1.86 ± 0.17
2	4.0	3.11 ± 0.69	3.65 ± 0.44
3	5.0	4.28 ± 0.72	5.21 ± 0.32
4	8.0	7.78 ± 0.84	7.93 ± 0.29

нейном учете базовой линии. Построены зависимости систематической погрешности $R, \%$ от относительной высоты аналитического сигнала ртути h'_0 на углеродных электродах модифицированных золотом (рис. 14) и медью. Далее получены поправочные характеристики для корректировки результатов определения ртути.

На рис. 15 приведена поправочная характеристика к количественному анализу на примере определения ртути на электроде, модифицированном золотом, где θ — поправочный коэффициент для корректировки результатов анализа, определяемый как:

$$\theta = \frac{1}{1 + R}, \text{ где } R \text{ — систематическая погрешность учета базовой линии.}$$

Корректность разработанной методики проверена методом «введено-найденно» на модельных растворах.

Для каждой экспериментальной ИВ-кривой рассчитывали относительную высоту сигнала и определяли поправочный коэффициент для пересчета результатов анализа согласно поправочной характеристике, приведенной на рис. 15.

В таблице 2 приведены значения концентраций ионов ртути(II) найденные методом добавок при линейном учете базовой линии и скорректированные с помощью поправочной характеристики результаты.

После корректировки результата происходит не только существенное приближение результата к значению введенной концентрации, но и значительное сужение доверительного интервала, что говорит о целесообразности применения предлагаемой методики при определении концентраций ионов ртути(II) на углеродных электродах, модифицированных медью или золотом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Использование комплексного подхода (изучение закономерностей электроосаждения и электроокисления ртути на модифицированных углеродных электродах, определение предпочтительных условий подготовки проб и анализа объектов окружающей среды, применение хемометрических методов при обработке аналитических сигналов ртути) позволяет добиться достоверного определения ртути(II) в водах и почвенных вытяжках на уровне концентраций в несколько раз ниже уровня ПДК (до 0.02 мкг/дм³) при времени проведения анализа не более 15 минут.
2. С помощью специально разработанной методики экспериментально получены зависимости предельной определяемой концентрации (C_{crit}) от потенциала накопления на модифицированных углеродных электродах. Предельная определяемая концентрация ртути на углеродных и модифицированных электродах во всех изученных случаях уменьшается при изменении потенциала накопления в сторону отрицательных значений. Предложенная методика позволяет экспериментально определить термодинамические ограничения применимости твердых электродов в случае, когда происходит образование новой фазы на электроде.
3. Показано, что из ряда изученных модификаторов (Au, Cu, Tl, Cd) углеродных электродов только использование золота в качестве модификатора позволяет получить условия устойчивого определения ртути на уровне концентраций до 0.02 мкг/дм³ в объектах окружающей среды (ПДК ртути в водах равно 0.5 мкг/дм³). Рекомендуемое количество золота на поверхности углеродного электрода достигается при электролизе из раствора $[\text{AuCl}_4]$ (1000 мг/дм³) за 60 с при плотности тока 0.004 мкА/мм², что позволяет обеспечить стабильную работу электрода.
4. Теоретически обосновано возможное смещение потенциала анодного пика ртути при ее электроокислении из сплава с золотом. Показано, что величина смещения потенциала пика анодного окисления ртути коррелирует с мольной долей ртути в сплаве Au–Hg.

5. Разработанная методика определения ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, позволяет определять концентрации ртути в объектах окружающей среды (природных водах, почвах) в интервале концентраций 0.02–50 мкг/дм³. Электрохимически неактивные примеси разрушаются озонированием проб, что позволяет уменьшить потери ртути и сократить время проведения анализа природных вод и почвенных вытяжек до 15 минут. Применение NH₄F (C_{NH₄F} = 0.01 М) позволяет исключить влияние ионов Fe(III) при концентрациях вплоть до 5 мг/дм³ на аналитический сигнал ртути.
6. Применение методики компенсации систематической погрешности учета базовой линии позволяет повысить точность определения ртути (исключить систематическую погрешность, уменьшить величину доверительного интервала) методом ИВ на углеродных электродах, модифицированных золотом и медью, в природных водах и почвах. Корректность расчетов подтверждена методом «введено–найдено».

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Колпаковой Н.А. за всестороннее содействие, ценные советы и замечания по работе.

Автор выражает особую благодарность к.х.н. Романенко С.В. за внимание к работе, ценные советы и критические замечания, НПП «Техноаналит» за предоставление реактивов и оборудования, к.х.н. Хустенко Л.А. за ценные советы и замечания; а также всем аспирантам и преподавателям кафедры физической и аналитической химии ХТФ ТПУ за внимание к работе и моральную поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Romanenko S. V., Larin S. L., Larina L.N. Base Line Subtraction Systematic Error Estimation for Mercury Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects // 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS 2001) Proceeding, June, 26—30, Ulsan, Korea, 2001. V. 2. P. 127—128.
2. Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л.Н. Методика компенсации систематической погрешности учета базовой линии на примере определения некоторых тяжелых металлов методом ИВ. // Материалы Всероссийской конф. «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 11—15 марта 2002 г. Т. 2. С. 115—116.
3. Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л.Н. Методика компенсации систематической погрешности учета базовой линии на примере определения свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 81—84.
4. Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л.Н. О компенсации систематической погрешности прямолинейного учета базовой линии в инверсионной вольтамперометрии некоторых тяжелых металлов. // Материалы региональ-

- ной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии», Тезисы докладов, Пермь, 26–27 сентября 2002 г. С. 134.
5. *Хустенко Л. А., Ларина Л.Н.* Подготовка проб почв при определении Zn, Cd, Pb, Cu и Hg методом инверсионной вольтамперометрии // *Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»*, Томск, 26–28 ноября 2002 г., Томск, Изд-во ТПУ, 2002. Т. 2. С. 213–216.
 6. *Хустенко Л. А., Ларина Л.Н., Назаров Б. Ф.* Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 3. С. 297–302.
 7. *Колпакова Н.А., Ларина Л.Н.* Электроокисление ртути (II) из бинарного сплава Au–Hg // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307. № 2. С. 123–127.
 8. *Романенко С. В., Ларина Л.Н.* К вопросу о предельной определяемой концентрации ртути в методе инверсионной вольтамперометрии на модифицированных углеродистых электродах // *Материалы VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием (ЭМА–2004)*, Тезисы докладов, г Уфа, 23–27 мая 2004 г., С. 152–153.
 9. *Kolpakova N.A., Larina L.N.* Some questions of anodic oxidation of mercury (II) from the system Au–Hg // *10th International Conference on Electroanalysis (ESEAC 2004)*, Proceeding, June 6–10, Galway, Ireland, 2004, P. 227.
 10. *Khustenko L.A., Larina L.N., Nazarov B.F.* Sample preparation and mercury determination by stripping voltammetry in environmental objects // *8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS 2004)*, Proceeding, June 26 – July 3, Tomsk, Russia, 2004, V 2, P. 60–62.
 11. *Romanenko S. V., Larina L.N., Larin S. L.* The Analytical Signal Modelling for the Analysis Accuracy Increase at Some Metals Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects // *International Chemometrics Meeting “Chemstat 2004”*. Proceedings, Pardubice, Czech Republic, August 30 – September 2, 2004. P. 44–54.
 12. *Ларина Л.Н., Колпакова Н.А., Романенко С.В., Хустенко Л.А.* Определение ртути методом инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды // *Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика России»*, Москва, 27 сентября–1 октября, 2004, С. 245.
 13. *Колпакова Н.А., Ларина Л.Н.* Особенности электроокисления ртути из бинарного сплава Au–Hg // *Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»*, Новосибирск, 11 – 16 октября, 2004, Т. 1. С. 108.
 14. *Романенко С.В., Ларина Л.Н., Ларин С.Л.* Повышение точности анализа с помощью моделирования аналитических сигналов при определении ртути методом инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды // *Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»*, Новосибирск, 11 – 16 октября, 2004, Т. 2. С. 89.