
**ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ
И МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

УДК 543.253 + 543.258

А. А. Шерemet, С. С. Ермаков, Л. Н. Москвин

**ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В СИСТЕМАХ $Cu—Cd$ И $Cu—Zn$ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ
СИГНАЛЫ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИХ
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
НА РТУТНО-ГРАФИТОВОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Известно, что образование интерметаллических соединений (ИМС) является одним из основных мешающих факторов при проведении инверсионно-вольтамперометрических (ИВА) измерений. Наиболее существенно влияние ИМС на аналитические сигналы проявляется в системе медь—цинк при их определении на ртутно-графитовом пленочном электроде. Изучению возможности устранения мешающего влияния ИМС в системах $Cu—Cd$ и $Cu—Zn$ посвящено значительное количество работ.

ВВЕДЕНИЕ

Образование интерметаллических соединений (ИМС) в амальгаме на поверхности ртутно-графитового пленочного электрода (РГПЭ) влияет на аналитические сигналы определяемых компонентов следующим образом: пик более электроотрицательного компонента уменьшается или полностью исчезает при добавлении даже небольших количеств более электроположительного компонента. Такую ситуацию можно наблюдать, например, в системе медь—цинк при их одновременном инверсионно-вольтамперометрическом (ИВА) определении. Также при образовании ИМС может наблюдаться смещение потенциала пика определяемых компонентов и возникновение новых пиков [1].

К настоящему времени предложено несколько способов устранения мешающего влияния ИМС. Первый — это выбор потенциала предэлектролиза. Его необходимо выбирать так, чтобы он был положительнее потенциала, соответствующего предельному току мешающего элемента, тогда мешающий элемент накапливаться не будет. Так, при определении меди в присутствии цинка, которые, как известно, образуют достаточно прочные ИМС, потенциал накопления выбирают, к примеру, -0.9 В (цинк накапливается при -1.3 В), и медь определяется без помех.

Второй способ устранения негативного влияния ИМС — это введение в раствор "третьего" элемента, связывающего в концентрате мешающий компонент в более прочное ИМС [1].

Еще один способ — это использование водорастворимых полимерных реагентов [2–4]. За счет образования прочных комплексов определяемых металлов с водорастворимыми полимерами, на-

пример полиэтиленгликолем [3, 4], происходит сдвиг потенциалов осаждения того или иного металла в область более электроотрицательных потенциалов. Учитывая разную устойчивость металл-полимерных комплексов, удастся проводить избирательное осаждение металлов из раствора.

В последнее время предложен ряд безэталонных вариантов инверсионных методов [5–8]. Все эти варианты содержат стадии накопления, и соответственно полученные аналитические сигналы могут быть искажены за счет образования ИМС. Одной из особенностей предложенного в [8] комбинированного безэталонного электрохимического метода является использование сравнительно небольших (1–5 мл) объемов анализируемого раствора. Это необходимо для эффективного изменения концентрации аналита в процессе электролиза, которое позволяет применить принцип потенциостатической кулонометрии для определения концентрации аналита. С другой стороны, использование небольших объемов анализируемого раствора делает возможным эффективное электролитическое извлечение мешающего компонента раствора.

Настоящая работа посвящена изучению влияния образования интерметаллических соединений в системах $Cu—Cd$ и $Cu—Zn$ на аналитические сигналы этих элементов при их ИВА — определении на ртутно-графитовом пленочном электроде, также в предложенном в [8] безэталонном варианте метода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Инверсионно-вольтамперометрические измерения проводились на полярографе ПУ-1 (ЗИП,

Гомель) с датчиком АКВ-07 ("НПКФ Аквилон", Москва) и вольтамперометрическом анализаторе АКВ-07МК с программным обеспечением Polar-4.0 ("НПКФ Аквилон", Москва) в постоянноточном и переменноточном режимах. Растворы с различными концентрациями ионов цинка, меди и кадмия готовились из растворов ГСО 1 г/л (ГСО 6742, ГСО 7255 и ГСО 6690 соответственно). Для приготовления растворов использовались реактивы квалификации "х.ч." и "ч.д.а." и бидистиллированная вода. Измерения проводились на ртутно-графитовом пленочном электроде (РГПЭ), скорость вращения электрода на стадии накопления составляла 1000 об/мин. В качестве фоновго электролита использовался раствор состава (моль·л⁻¹): $1.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ + $5.0 \cdot 10^{-2}$ HCl + $1.0 \cdot 10^{-4}$ HNO_3 . Предэлектролиз в ходе ИВА-измерений осуществлялся при потенциале (–1.3 В), электрод сравнения — хлорсеребряный. Конструкции электрохимической ячейки и электродов описаны ранее [8, 9]. Для выполнения условия полного растворения металла из амальгамы использовались невысокие (2–5 мВ/с) скорости развертки потенциала [8].

Для изучения влияния добавки меди на высоту пика кадмия были получены вольтамперограммы в растворах фоновго электролита, содержащих $1.8 \cdot 10^{-7}$ М ионов меди и $5.0 \cdot 10^{-8}$ – $2.0 \cdot 10^{-7}$ М ионов кадмия (II). Из результатов измерений были рассчитаны высоты пиков. Зависимость высоты пика

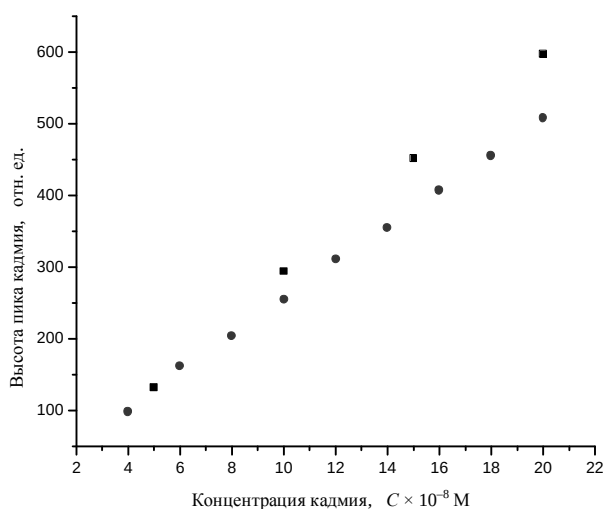


Рис. 1. Зависимость высоты пика ионизации кадмия от его концентрации в растворе.

■ — в отсутствие меди; концентрация кадмия $5.0 \cdot 10^{-8}$ – $2.5 \cdot 10^{-7}$ М.
● — в присутствии меди; концентрация меди $1.8 \cdot 10^{-7}$ М, концентрация кадмия $5.0 \cdot 10^{-8}$ – $2.0 \cdot 10^{-7}$ М. Объем раствора 20 мл, время накопления 2 мин

от концентрации ионов кадмия (II) раствора представлена на рис. 1. Как следует из представленных на рисунке данных, зависимость высоты пика кадмия от концентрации кадмия остается линейной при добавлении меди, хотя меняется угол наклона. В этих условиях определение кадмия остается возможным в данной области концентраций при использовании метода стандартных добавок, т. к. соблюдается линейная зависимость высоты пика от концентрации.

Аналогичным образом была исследована зависимость высоты пика ионизации меди от ее концентрации в растворе в отсутствие и в присутствии кадмия (концентрация меди $5.0 \cdot 10^{-8}$ – $2.5 \cdot 10^{-7}$ М, концентрация кадмия $1.8 \cdot 10^{-7}$ М). Из полученных данных следует, что добавление кадмия не изменяет вид зависимости высоты пика ионизации меди от ее концентрации, зависимость остается линейной и не меняет угол наклона. Затем было изучено влияние добавки кадмия на высоту пика ионизации меди при ее постоянной концентрации, равной $1.8 \cdot 10^{-7}$ М и концентрации кадмия в диапазоне 0.5 – $2.5 \cdot 10^{-7}$ М и установлено, что высота пика меди не изменяется. Следовательно, присутствие кадмия не мешает определению меди в изученном диапазоне соотношений концентраций.

С целью установления степени влияния ионов меди на величину аналитического сигнала ионов цинка была изучена зависимость высоты пика ионизации цинка от содержания ионов меди (II) при различных соотношениях их концентраций в растворе. В первом случае (см. рис. 2) концентрация цинка варьировалась в пределах 0.2 – $3.0 \cdot 10^{-7}$ М при постоянной концентрации меди, равной $5.0 \cdot 10^{-8}$ М. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что при соотношении медь—цинк меньше, чем 1 : 3, сигнал-пик ионизации цинка на вольтамперограммах отсутствует, что обусловлено образованием прочного ИМС. При повышении концентрации цинка сигнал появляется и далее линейно зависит от концентрации, причем угол наклона остается таким же, как и в системе, не содержащей ионы меди (II).

Во втором случае (см. рис. 3) концентрация цинка в растворе поддерживалась постоянной, равной $1.5 \cdot 10^{-7}$ М, концентрация меди варьировалась в пределах 0.1 – $4.0 \cdot 10^{-7}$ М. Как следует из представленных на рис. 3 данных, высота пика цинка постепенно уменьшается до соотношения концентраций меди и цинка в растворе 1 : 1 и далее продолжает уменьшаться с меньшей скоростью. Этот факт вместе с данными, приведенными на рис. 3, подтверждает образование ИМС в системе медь—цинк состава CuZn , CuZn_2 и CuZn_3 , на поверхности РГПЭ, что хорошо согласуется с данными [1].

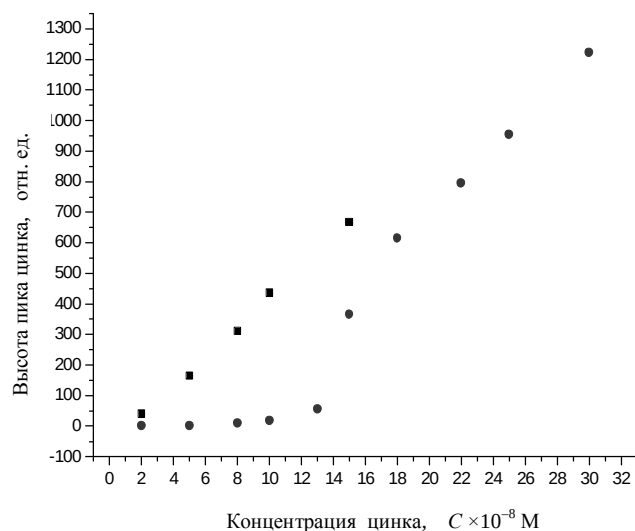


Рис. 2. Зависимость высоты пика ионизации цинка от его концентрации в растворе.
 ■ — в отсутствие меди; ● — в присутствии меди.
 Объем раствора 20 мл; время накопления 2 мин;
 концентрация цинка $0-3.0 \cdot 10^{-7}$ М; концентрация меди $5.0 \cdot 10^{-8}$ М

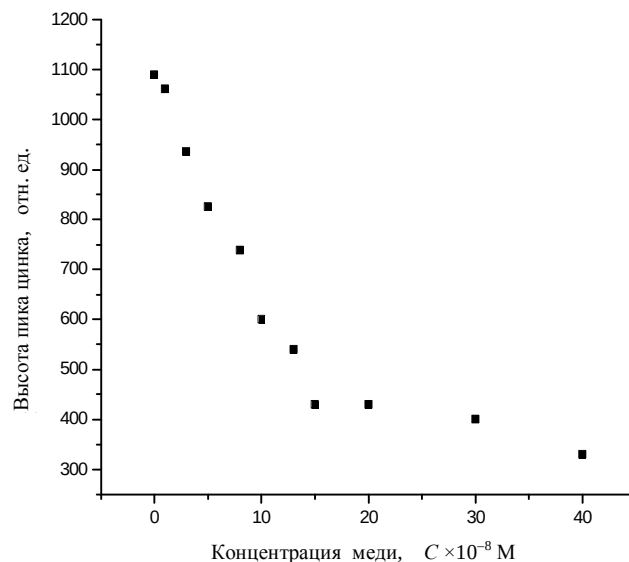


Рис. 3. Зависимость высоты пика ионизации цинка от концентрации меди.
 Объем ячейки 20 мл; время накопления 2 мин;
 концентрация цинка $1.5 \cdot 10^{-7}$ М; концентрация меди $0-4.0 \cdot 10^{-7}$ М

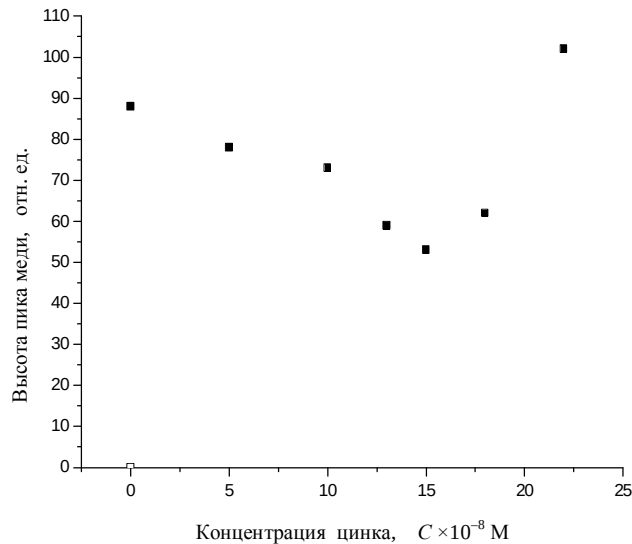


Рис. 4. Зависимость высоты пика меди от концентрации цинка.
 Объем ячейки 20 мл; время накопления 2 мин;
 концентрация цинка $0-2.5 \cdot 10^{-7}$ М; концентрация меди $5.0 \cdot 10^{-8}$ М

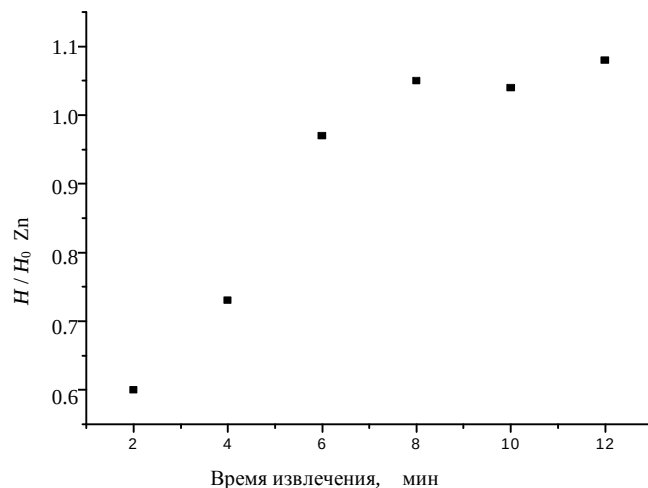


Рис. 5. Зависимость отношения высот пиков ионизации цинка (H/H_0) от времени электролитического извлечения меди.
 Объем раствора 5 мл; концентрация цинка $5.0 \cdot 10^{-8}$ М; концентрация меди $5.0 \cdot 10^{-8}$ М

Далее с целью оценки влияния концентрации ионов цинка в растворе на зависимость высоты

пика ионизации меди от ее концентрации в растворе были проведены следующие измерения. Бы-

ли получены вольтамперограммы в растворе фоновое электролита, содержащего $0.4\text{--}1.6 \cdot 10^{-7}$ М ионов меди в отсутствие и в присутствии ионов цинка. Концентрация ионов цинка в растворе была постоянной и составляла $5.0 \cdot 10^{-8}$ М. Как следует из полученных данных, добавление цинка практически не изменяет вид зависимости высоты пика ионизации меди от ее концентрации, зависимость остается линейной, и угол наклона практически не меняется. Следовательно, присутствие цинка не мешает определению меди в изученном диапазоне соотношений концентраций.

С целью изучения влияния ионов цинка на величину аналитического сигнала ионов меди была изучена зависимость влияния ионов меди на высоту пика ионизации цинка при различных соотношениях их концентраций в растворе. Были получены вольтамперограммы в растворе фоновое электролита, содержащего $0.4\text{--}1.6 \cdot 10^{-7}$ М ионов меди (II) в отсутствие и в присутствии ионов цинка (II). Концентрация ионов цинка в растворе была постоянной и составляла $5.0 \cdot 10^{-8}$ М. В первом случае добавление цинка практически не изменяет вид зависимости высоты пика ионизации меди от ее концентрации, зависимость остается линейной, и угол наклона практически не меняется. Следовательно, присутствие цинка не мешает определению меди в изученном диапазоне соотношений концентраций. Во втором случае концентрация цинка варьировалась в диапазоне $0.1\text{--}2.5 \cdot 10^{-7}$ М при постоянной концентрации меди, равной $5.0 \cdot 10^{-8}$ М. Из представленных на рис. 4 данных следует, что в целом высота пика меди остается постоянной, только при соотношении медь / цинк = 1 : 3 наблюдается уменьшение высоты пика ионизации меди, что связано с образованием прочного ИМС.

После изучения мешающего влияния образования ИМС в системе медь—кадмий—цинк были проведены опыты по его уменьшению в системе медь—цинк, т. к. там это влияние проявляется наиболее сильно. Поэтому на следующем этапе работы было проведено электрохимическое разделение меди и цинка с целью последующего опре-

деления. Для этого проводился электролиз раствора (объем раствора составлял 5 мл), содержащего медь и цинк при потенциале -0.35 В. При этих условиях медь осаждается на электроде, а цинк остается в растворе. Затем для очистки электрода катодный осадок меди растворялся в другую ячейку. Вольтамперограммы снимались при концентрации цинка в растворе, равной $5.0 \cdot 10^{-8}$ М, и концентрации меди, равной $5.0 \cdot 10^{-8}$ М. Зависимость отношения высот пика ионизации цинка, найденного в отсутствие ионов меди в растворе и в присутствии меди, от времени электролиза представлена на рис. 5. Как следует из представленных на рисунке данных, при времени электролиза 8 мин мешающее влияние ионов меди практически полностью исчезает, поскольку отношение высот пиков ионизации цинка до добавления меди и после ее извлечения близко к 1.

Следующим этапом было изучение возможности определения цинка, кадмия и меди при их совместном присутствии безэталонным комбинированным электрохимическим методом. Измерения проводились в растворах с концентрацией определяемых ионов, равной $1.0 \cdot 10^{-7}$ М. Объем ячейки 2 мл, потенциал накопления -1.3 В. Полное количество электричества рассчитано по формуле Мейтса [10]. Результаты представлены в табл. 1. Как следует из этих данных, найденные концентрации цинка и кадмия близки к введенным.

Затем в раствор был добавлен раствор ионов меди до получения концентрации $1.0 \cdot 10^{-7}$ М. После чего было проведено определение цинка и кадмия безэталонным комбинированным электрохимическим методом. Результаты определения концентраций цинка и кадмия представлены в табл. 2. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что найденные в результате измерений концентрации цинка и кадмия намного ниже введенных, а найденные значения концентраций ионов меди близки к введенной. Это обстоятельство свидетельствует о влиянии образования ИМС на аналитический сигнал в безэталонном комбинированном электрохимическом методе.

Табл. 1. Результаты определения цинка и кадмия безэталонным комбинированным электрохимическим методом в отсутствие ионов меди

Элемент	Концентрация введенная, М	Q_{∞} рассчитанное, мкКл	Q_{∞} полученное, мкКл	Концентрация найденная, М
Zn	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	39.9 ± 8.0	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
Cd	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	35.9 ± 3.1	$(9.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-8}$

Табл. 2. Результаты определения цинка, кадмия и меди при их совместном присутствии безэталонным комбинированным электрохимическим методом

Элемент	Концентрация введенная, М	Q_{∞} рассчитанное, мКл	Q_{∞} полученное, мКл	Концентрация найденная, М
Zn	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	4.0 ± 1.5	$(1.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-8}$
Cd	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	8.3 ± 0.9	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$
Cu	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	37.1 ± 2.3	$(9.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$

Табл. 3. Результаты определения цинка и кадмия после электролитического извлечения меди

Элемент	Концентрация введенная, М	Q_{∞} рассчитанное, мКл	Q_{∞} полученное, мКл	Концентрация найденная, М
Zn	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	37.2 ± 2.3	$(9.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$
Cd	$1.0 \cdot 10^{-7}$	38.6	37.1 ± 2.0	$(9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$

После этого медь была извлечена электрохимически в течение 8 мин с последующим растворением в другую ячейку объемом 20 мл. Затем вновь были получены вольтамперограммы, рассчитаны количества электричества и концентрации так же, как в предыдущем случае. Результаты представлены в табл. 3. Из данных таблицы следует, что после электролитического отделения меди, определение цинка и кадмия безэталонным комбинированным электрохимическим методом приводит к удовлетворительным результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1983. 239 с.
- Осипова Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры // Соросовский образовательный журнал. МГУ, 1999. № 8. 12 с.
- Ермаков С.С., Красиков Б.С. Особенности полярографического поведения комплексов меди (II) с полиэтиленгликолем при различных рН раствора // Вестник ЛГУ. 1985. № 25. С. 57–60.
- Ермаков С.С., Красиков Б.С. Электровосстановление комплексов меди (II) с полиэтиленгликолем при различных концентрациях полимера на ртутном капаящем электроде // Электрохимия. 1988. Т. XXIV, № 4. С. 544–545.
- Патент США № 5 891 322, 06.04.1999.
- Соколов С. В., Загороднюк П.Н. Портативные электрохимические анализаторы // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV, № 5-6. С. 78–82.
- Патент РФ № 2000130511/28, 04.12. 2000.
- Ермаков С.С., Чекменёва Е.Н., Москвин Л.Н. Комбинированный безэталонный электрохимический метод определения свинца в водных растворах // ЖАХ. 2007. Т. 62, № 1. С. 89–94.
- Шерemet А.А., Ермаков С.С. Комбинированный безэталонный электрохимический метод определения свинца (II), меди (II) и кадмия (II) в водных растворах // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 12, С. 1970–1974.
- Meites L. End Point Location in Controlled-Potential Coulometric Analysis // Analytical Chemistry. 1959. V. 31, N 7. P. 1285–1286.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

Материал поступил в редакцию 25.12.2007.

**THE INFLUENCE OF INTERMETALLIC COMPOUNDS FORMATION
IN COPPER—CADMIUM AND COPPER—ZINC SYSTEMS
ON ANALYTICAL SIGNALS OF THESE ELEMENTS
UNDER THEIR STRIPPING VOLTAMMETRY DETERMINATION
ON THE MERCURY FILM GLASSY CARBON ELECTRODE**

A. A. Sheremet, S. S. Ermakov, L. N. Moskvina

Saint Petersburg State University, Department of Analytical Chemistry

Formation of intermetallic compounds (IMCs) is known to be one of the strongest interfering factors in stripping voltammetry measurements. The most significant effect of intermetallic compounds upon the analytical signals is observed in copper—zinc systems in measuring them on the mercury film glassy carbon electrode. A great number of works is devoted to investigation of the problem of whether it is possible to eliminate IMC interference in the Cu—Cd and Cu—Zn systems.