

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Дерябина В.И., Акользина Т.В., Нохойжав Гэрэлтуяа

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: microlab@tpu.ru*

Исследовано вольтамперометрическое поведение Ni^{2+} на органо-модифицированных электродах. В качестве модификаторов использованы соли арилдиазоний тозилата ($ArN_2^+OTs^-$) с различными заместителями: $-COOH$, $-NH_2$, $-NO_2$. Предложены условия модифицирования серебряного и висмутового электродов. Показано, что для ВА – определения Ni^{2+} на висмутовом электроде лучшим модификатором является арилдиазоний тозилат с $-COOH$ группой в качестве заместителя. Аналитический сигнал Ni^{2+} наблюдали при $E_n = -1,1$ В в отсутствие растворенного в электролите кислорода. Для ВА-определения Ni^{2+} на модифицированном серебряном электроде максимальной чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с $-NH_2$ группой. Аналитический сигнал Ni^{2+} наблюдали при $E_n = -1,0$ В, без удаления кислорода из раствора. Полученные результаты могут быть использованы при разработках методик количественного химического анализа различных объектов для определения никеля методом вольтамперометрии.

Ключевые слова: вольтамперометрия, определение никеля, органо-модифицированный электрод, арилдиазоний тозилат

NEW APPROACHES TO THE DETERMINATION OF NICKEL BY VOLTAMMETRY

Deryabina V.I., Akolzina T.V., Nohoyzhav Gereltuyaa

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: microlab@tpu.ru

Investigated voltammetric behavior of Ni^{2+} on the organo-modified electrodes. As modifiers used tosylate salt arylidiazonium ($ArN_2^+OTs^-$) with various substituents: $-COOH$, $-NH_2$, $-NO_2$. The conditions for the modification of silver and bismuth electrodes. It is shown that for the VA – definition of Ni^{2+} on a bismuth electrode is best modifier arylidiazonium tosylate with $-COOH$ group as a substituent. The analytic signal Ni^{2+} was observed at $E = -1,1$ V in the absence of dissolved oxygen in the electrolyte. For BA-definition Ni^{2+} on the modified silver electrode has a maximum sensitivity electrode modified with arylidiazonium tosylate- NH_2 group. Analytical signal Ni^{2+} observed at $E = -1,0$ V without removing oxygen from the solution. The results can be used to develop methods of quantitative chemical analysis of the various objects for the determination of nickel by voltammetry.

Keywords: voltammetry, the determination of nickel, organo-modified electrode arylidiazonium tosylate

Никель – один из немногих химических элементов, с которым мы встречаемся ежедневно и повсеместно. В большом количестве он считается весьма токсичным и может иметь негативные последствия для здоровья. Токсичность и физиологическая потребность в никеле зависит от химической формы его соединений, пути поступления в организм, дозы и длительности воздействия [1, 4]. Согласно классификации Международного агентства исследований рака (IARC), металлический никель (пыль) и гипосульфит никеля являются канцерогенами и опасны в концентрациях 0,0004–0,4 и 0,0001–0,1 мг/м³ соответственно. Предельно допустимые концентрации никеля в водоемах санитарно-бытового водопользования 0,1 мг/дм³, в почве – 4,0 мг/кг. Поэтому оценка содержания никеля в различных объектах очень актуальна.

Для определения никеля используют различные физико-химические методы анализа: спектро- и фотометрию, варианты хроматографии, атомно-абсорбционную спектрометрию [5, 8, 9].

Особое предпочтение аналитики отдают электрохимическим методам анализа, в частности, вольтамперометрии (ВА), т.к. данный метод сочетает высокие информа-

ционные возможности с простотой получения аналитического сигнала при невысокой стоимости самого оборудования [3]. Суть метода ВА заключается в способности Ni^{2+} накапливаться на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения с последующим катодным восстановлением осадков при изменении потенциала. Аналитическим сигналом является величина катодного пика, которая пропорционально зависит от концентрации никеля.

В литературе, описывающей определение никеля в различных объектах методом ВА, значительная доля работ выполнена на ртутном или ртутно-пленочном электродах (РПЭ) [3, 6, 7]. Однако токсичность ртути, особенно трудности с ее утилизацией, ставят перед аналитиками задачи поиска электродов из нетоксичных материалов. Например, нанесение на поверхность металла или графита нетоксичных органических модификаторов.

В качестве таких модификаторов для определения неорганических веществ хорошо зарекомендовали себя соли арилдиазоний тозилата ($ArN_2^+OTs^-$), которые нетоксичны, стабильны, хорошо растворимы в воде и многих органических растворителях. Авторы [2] предполагали, что в ходе модифицирования происходит ковалентное

связывание функциональных групп Ag с поверхностью электрода, при этом выделяется азот и генерируются активные свободные радикалы Ag.

Нами были предложены серебряный и висмутовый электроды, модифицированные солями арилдиазоний тозилата ($\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$) с $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ группами в качестве заместителей.

Цель работы заключалась в выборе модификатора и способа получения органо-модифицированных электродов (ОМЭ) для вольтамперометрического определения никеля.

Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» («ИТМ», город Томск), в 3-электродной системе измерений: в качестве индикаторного электрода использовали модифицированные серебряный (MAgЭ) и покрытый пленкой висмута графитовый электроды (MВiЭ); вспомогательного и сравнительного – хлоридсеребряные электроды в растворе хлорида калия концентрации $1,0$ моль/дм³. Аналитический сигнал Ni^{2+} на ViЭ получали после удаления кислорода из фонового электролита, для этого через ячейку пропускали азот.

В качестве модификаторов использовали соли арилдиазоний тозилата с различными заместителями: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$.

Фоновым электролитом служила смесь $0,1$ моль/дм³ раствора NH_4Cl с добавкой $0,03$ см³ $0,1$ моль/дм³ диметилглиоксима (ДМГ).

Основным раствором никеля являлся государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов никеля с аттестованным значением массовой концентрации $1000,0$ мг/дм³. Модельные смеси готовили из рабочих растворов. Рабочие растворы – аттестованные смеси (АС) получали последовательным разбавлением в бидистиллированной воде основного раствора никеля. Все остальные растворы готовили из реактивов марки ос.ч или х.ч. растворением в бидистиллированной воде.

Массовую концентрацию никеля рассчитывали по методу добавки АС ионов никеля в анализируемый раствор.

Для нанесения модификатора использовали два способа: погружение электрода на $5-7$ с в раствор соответствующей соли арилдиазоний тозилата; электрохимическое накопление модификатора на поверхности электрода в течение $3-5$ с, при потенциале $E_{\text{н}} = 0,0$ В. Полученный ОМЭ промывали в дистиллированной воде. Установлено, что высота пика тока и диапазон линейности градуировочного графика Ni^{2+} не зависит от способа модифицирования. Поэтому в дальнейшей работе модификатор на поверх-

ность электрода наносили погружением. Для подтверждения наличия органических функциональных групп на поверхности модифицированного серебряного электрода получен его спектр отражения ИК. В спектре наблюдались полосы поглощения при $3659, 1685, 1590, 786$ см⁻¹, отвечающие карбоксильной группе и фенильному ядру.

Проведены исследования по выбору соли арилдиазония с целью применения в качестве модификатора и рабочих условий модифицирования (концентрация модификатора, время модифицирования). Установлено, что чувствительность определения никеля с использованием MAgЭ увеличивается в ряду $\text{MAgЭ}-\text{NO}_2 < \text{MAgЭ}-\text{COOH} < \text{MAgЭ}-\text{NH}_2$. Для MВiЭ сигнал получен только на $\text{MВiЭ}-\text{COOH}$. Поэтому для дальнейших исследований в качестве модификаторов выбраны соли арилдиазоний тозилата с $-\text{NH}_2$ группой для AgЭ и $-\text{COOH}$ группой для MВiЭ .

Вольтамперограммы, полученные при регистрации аналитических сигналов никеля на ОМЭ в модельных растворах, представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, при добавке к фоновому электролиту (график 1) проб никеля на вольтамперограммах (график 2) наблюдаются пики при потенциалах $E_{\text{н}} = (-1,0 \pm 0,05)$ В для $\text{MAgЭ}-\text{NH}_2$ и $E_{\text{н}} = (-1,1 \pm 0,05)$ для $\text{MВiЭ}-\text{COOH}$, которые от добавки АС увеличиваются пропорционально (график 3). Регистрацию катодных пиков осуществляли в дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 27 мВ/с.

На примере получения $\text{MAgЭ}-\text{NH}_2$ и $\text{MВiЭ}-\text{COOH}$ проведены исследования влияния концентраций модификаторов и времени контакта электродов с растворами диазониевой соли на аналитический сигнал Ni^{2+} . Экспериментально установлено, что концентрация диазониевых солей – $0,1$ ммоль/дм³ и время экспозиции $3-10$ с являются оптимальными условиями модифицирования, т.к. дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению аналитического сигнала Ni^{2+} . Данный эффект можно объяснить образованием многослойных и менее прочных покрытий поверхности электрода органическими фрагментами при увеличении концентрации диазониевой соли.

Проведены исследования по выбору рабочих условий (потенциала и времени электролиза) получения аналитического сигнала Ni^{2+} на ОМЭ. Полученные результаты представлены в виде зависимостей пика тока от потенциала и времени накопления Ni^{2+} на ОМЭ (рис. 3 и 4).

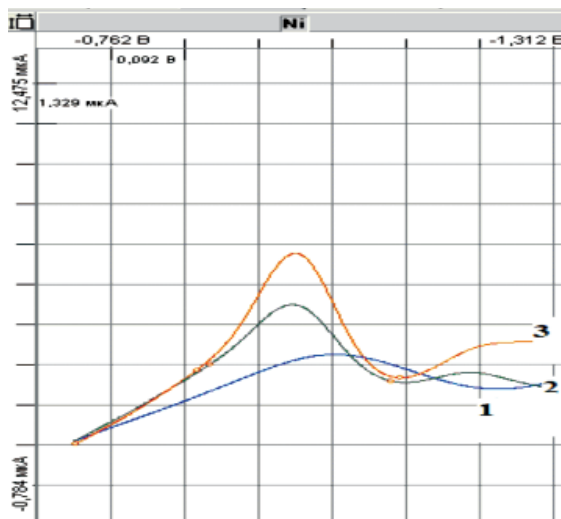


Рис. 1. Вольтамперограммы никеля на МАгЭ–NH₂.
Условия: Фон – 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ; E_н = –0,7 В; τ = 30 с;
1 – фоновый электролит;
2 – проба (C(Ni²⁺) = 0,01 мг/дм³);
3 – проба с добавкой АС (C(Ni²⁺) = 0,02 мг/дм³)

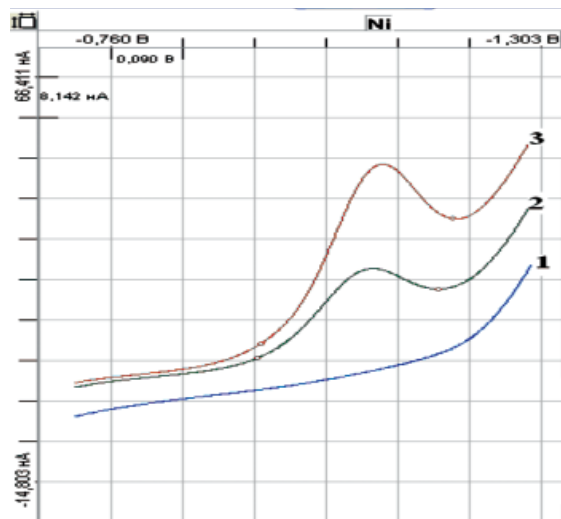


Рис. 2. Вольтамперограммы никеля на МВиЭ–СООН.
Условия: Фон – 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ + N₂; E_н = –0,7 В; τ = 60 с;
1 – фоновый электролит;
2 – проба (C(Ni²⁺) = 0,2 мг/дм³);
3 – проба с добавкой АС (C(Ni²⁺) = 0,04 мг/дм³)

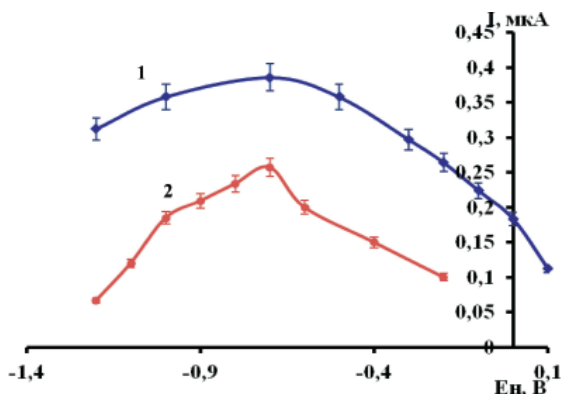


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала Ni²⁺ от потенциала накопления:
1 – МАгЭ–NH₂; 2 – МВиЭ–СООН.
Фон: 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ,
τ = 60 с, C(Ni²⁺) = 1 мг/дм³

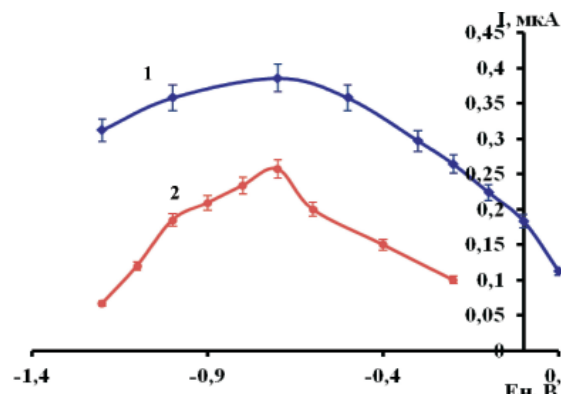


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала Ni²⁺ от времени накопления:
1 – МАгЭ–NH₂; 2 – МВиЭ–СООН.
Фон: 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ,
E = 0,7 В, C(Ni²⁺) = 1 мг/дм³

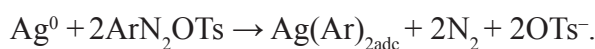
Как видно из рис. 3, максимальные значения тока пика для ОМЭ имеют одно значение потенциала накопления E_н = (–0,7 ± 0,05) В, которое было использовано в дальнейшей работе.

Как видно из рис. 4, максимальное время электролиза для МАгЭ–NH₂ составляет 60 и 40 с для МВиЭ–СООН. Дальнейшее

увеличение времени электролиза приводит к снижению аналитического сигнала. Возможно, данный эффект обусловлен положительной адсорбцией на границе раздела фаз.

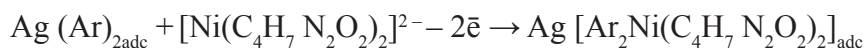
На примере получения аналитического сигнала Ni²⁺ на МАгЭ–NH₂ предложен возможный механизм реакции на поверхности электрода:

1. Модификация электрода

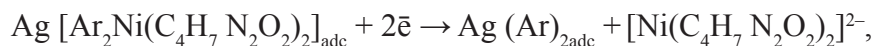


2. Концентрирование





3. Растворение



где $\text{Ar} = n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$.

В ходе эксперимента получены градуировочные зависимости Ni^{2+} на различных электродах, которые представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, максимальной чувствительностью и диапазоном измеряемых концентраций обладает РПЭ (рис. 5,

график 1). Однако МАгЭ-NH₂ (рис. 5, график 3) в малых диапазонах не уступает РПЭ, т.к. разница значения тока между ними находится в пределах ошибки измерения. В отсутствие серебряной подложки адекватной заменой может служить и МВиЭ-СООН (рис. 5, график 2).

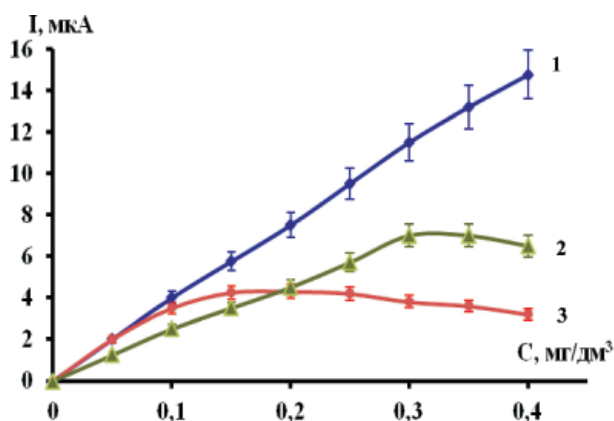


Рис. 5. Градуировочная зависимость Ni^{2+} :
1 – РПЭ; 2 – МВиЭ-СООН; 3 – МАгЭ-NH₂

В ходе исследований установлено, что определению Ni^{2+} не мешает 100-кратный избыток следующих элементов Fe, Zn, Hg и 30-кратный избыток Cu, Pb, Cd.

На основании экспериментальных данных предложены условия получения аналитического сигнала никеля на ОМЭ, которые представлены в таблице.

Рабочие параметры методики выполнения измерения никеля на ОМЭ

Параметры измерения	Значения параметров для ОМЭ	
	МАгЭ-NH ₂	МВиЭ-СООН
Фоновый электролит	0,1 моль/дм ³ NH ₄ Cl + 0,1 моль/дм ³ ДМГ	
Удаление кислорода	нет	N ₂
Используемая система	3-электродная	
Потенциал накопления (E_n), В	-0,7 ± 0,05	
Диапазон развёртки потенциалов (E_p), В	от -0,7 до -1,3	
Скорость линейного изменения потенциала (w), мВ/с	27–30	
Режим регистрации вольтамперограмм	дифференциально-импульсной	
Потенциал пика (E_p), В	-1,00 ± 0,05	-1,10 ± 0,05

Полученные результаты предполагают использовать при разработках методик количественного химического анализа различных объектов для определения никеля методом вольтамперометрии. При этом необходимо учитывать задачи, поставленные перед аналитиком. Например, при определении низких концентраций лучше использовать МАгЭ-NH₂, т.к. диапазон определя-

емых концентраций для данного электрода лежит в пределах от 0,005 до 0,15 мг/дм³, для более высоких концентраций предпочтительнее МВиЭ-СООН, но тогда необходимо удалять кислород из фонового электролита.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека. – М.: КМК, 2001. – С. 84.
2. Арилдазаний тозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц / П.С. Постников, М.Е. Трусова, Т.А. Федущак, М.А. Уймин, А.Д. Ермаков, В.Д. Филимонов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, №7–8. – С. 49–50.
3. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия меди, никеля и кобальта / Г.В. Прохорова, Л.К. Шпигун, А.В. Гармаш, В.М. Иванов // Вестн. Моск.ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2003. – Т.44, №5. – С. 313–317.
4. Строчкова Л.С., Юрова А.В., Жаворонков А.А. Влияние никеля на организм животных и человека // Успехи современной биологии. – 1987. – №1, – С. 142–155.
5. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, №7. – С. 716–720.
6. МУ 08-47/247. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена.
7. Khorrami Afshin Rajabi, Naeimi Hossein, Fakhari Ali Reza Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base // *Talanta*. – 2004. – Vol. 64, № 1. – P. 13–17.
8. Pawel Kapturski, Andrzej Bobrowski. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – Vol 617. – P. 1–6.
9. Xiaorong Yang, Zhanchao Qiao, Wanzhi Wei, Shouzhou Yao Determination of nickel in human urine by ion chromatography with series bulk acoustic wave detection // *Talanta*. – 1998. – Vol. 46, №.4. – P. 697–702.

References

1. Agadzhanyan N.A., Skal'nyy A.V. *Khimicheskie elementy v srede obitaniya i ekologicheskiy potret cheloveka*. [Chemical elements in the environment and ecological portrait of a man.]. Moscow, KMK, 2001, p. 84.
2. Postnikov P.S., Trusova M.E., Fedushchak T.A., Uymin M.A., Ermakov A.D., Filimonov V.D. *Rossiyskie nanotekhnologii*. [Russian nanotechnology], 2010, Vol. 5, no. 7–8, pp. 49–50.
3. Prokhorova G.V., Shpigun L.K., Garmash A.V., Ivanov V.M. *Vestnik. Mosk. un-ta*. [Bulletin of Moscow state University], Ser.2. Khimiya, 2003, Vol. 44, no. 5, pp. 313–317.
4. Strochkova L.S., Yurova A.B., Zhavoronkov A.A. *Uspexi sovremennoy biologii*. [Advances in modern biology], 1987, no. 1, p. 142–155.
5. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. *Zhurnal analitiicheskoy khimii*. [Journal of analytical chemistry], 2010, Vol. 65, no. 7. pp. 716–720.
6. *Metodicheskie ukazaniya [methodical instructions]* no. 08-47/247.
7. Kapturski P., Bobrowski A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 617. pp. 1–6.
8. Khorrami Afshin Rajabi, Naeimi Hossein, Fakhari Ali Reza. *Talanta*. 2004. Vol. 64, no. 1. pp. 13–17.
9. Xiaorong Yang, Zhanchao Qiao, Wanzhi Wei, Shouzhou Yao, *Talanta*. 1998. Vol. 46, no. 4. pp. 697–702.

Рецензенты:

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.