

Н.П. Матвейко, доцент; Т.Л. Тачилова, инженер

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

The conditions of determination of a nickel by a method stripping voltammetry are explored. The optimal parameters analysis of a content of a nickel using glassy-carbon electrode are defined.

Тяжелые металлы исключительно широко распространены в живой природе. Многие из них являются микроэлементами, которые необходимы организму человека, однако в избыточном количестве вызывают нарушение здоровья аналогично токсичным элементам. К микроэлементам относится и никель [1].

Для контроля содержания тяжелых металлов в воде и пищевой продукции чаще всего используют достаточно чувствительные и надежные атомно-абсорбционные методы. Однако они требуют применения дорогостоящих и для многих лабораторий малодоступных спектрометров. В последние годы для определения тяжелых металлов широко используют дешевые и надежные электрохимические методы. Особое место среди них занимает метод инверсионной вольтамперометрии, который имеет высокую чувствительность, сравнимую с методом атомно-абсорбционной спектроскопии, и хорошую воспроизводимость, но выгодно отличается от него более низкой (в 10–15 раз) стоимостью оборудования [2].

При определении никеля методом инверсионной вольтамперометрии наиболее широко применяется предварительное электрохимическое накопление металла в виде комплекса с диметилглиоксимом [3,4]. Существенным недостатком предлагаемой методики определения никеля является необходимость использования труднодоступного диметилглиоксима, кроме того, методика имеет низкую воспроизводимость результатов.

Целью нашей работы является разработка надежной и простой методики определения никеля в пищевой продукции.

В основу разрабатываемой методики положено анодное накопление никеля на индикаторном электроде в виде труднорастворимого комплексного соединения  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3$  или  $Ni[Fe(CN)_6]$  с последующим их катодным восстановлением при одновременной регистрации вольтамперной кривой.

Исследования проводили с использованием анализатора АВА-1, системного блока IBM PC 386 с интерфейсной платой L-154 и монитором. Программное обеспечение разработано в НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург. Индикаторным электродом служил стеклоуглеродный стержень, вспомогательным—платина. Электродом сравнения являлся хлорид-серебряный полуэлемент.

Исходные и рабочие растворы готовили из реактивов марки ЧДА на дистиллированной воде. Измерения проводили на фоне  $0,1 \text{ M NH}_4\text{OH} + (NH_4)_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M K}_4[Fe(CN)_6]$  (желтой кровяной соли) или  $K_3[Fe(CN)_6]$  (красной кровяной соли), состав которого был установлен на основании серии предварительных экспериментов. Более высокие концентрации комплексных солей калия использовать нецелесообразно, так как возможно электрохимическое окисление или восстановление железа в условиях проведения анализа. Исследование растворов на содержание никеля проводили при следующих параметрах: 1) регенерация электрода при  $-750 \text{ мВ}$  в течение  $20 \text{ с}$ ; 2) накопление никеля при потенциале  $+450 \text{ мВ}$ ; 3) успокоение раствора при том же потенциале в течение  $20 \text{ с}$ ; 4) регистрация вольтамперной кривой при скорости развертки потенциала  $500 \text{ мВ/с}$ .

Предварительные исследования показали, что полностью регенерировать поверхность индикаторного электрода в течение  $20 \text{ с}$  не удастся, если использовать для накопле-

ния никеля комплексную соль  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Для этого необходимо затратить более 400 с. Можно проводить механическую очистку поверхности электрода с помощью алмазной пасты после каждой зарегистрированной вольтамперной кривой, что существенно осложняет проведение анализа и снижает точность и воспроизводимость результатов. Этим недостаткам удастся избежать при использовании фонового электролита, содержащего  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Поэтому все дальнейшие исследования выполнены нами с применением для накопления никеля  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

На рис. 1 представлены усредненные вольтамперные кривые определения никеля.

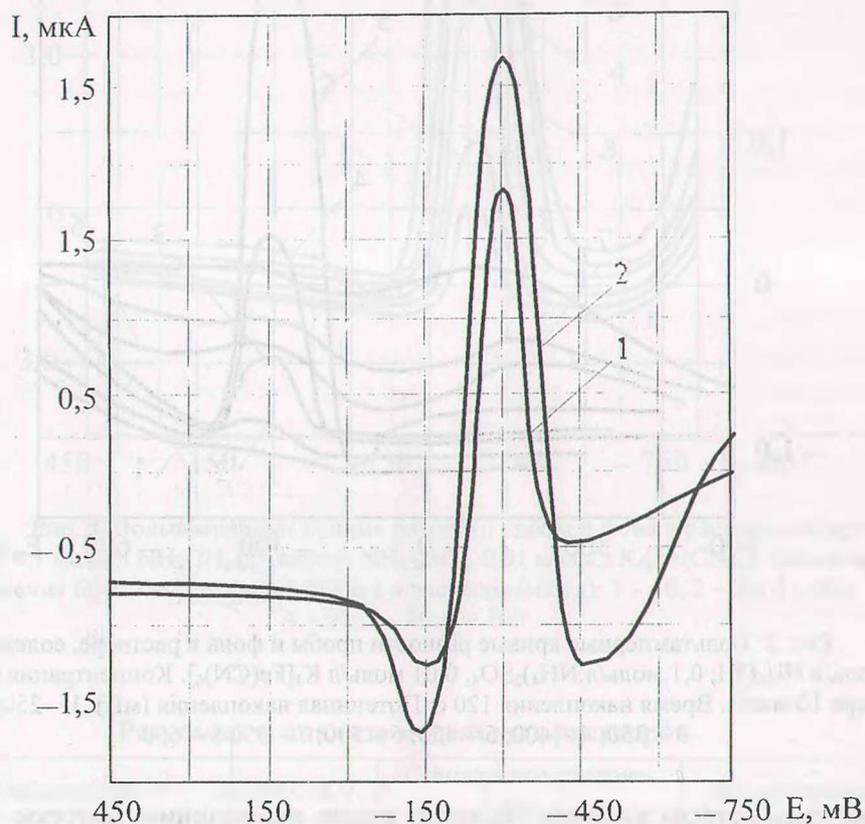


Рис. 1. Вольтамперные кривые определения никеля в электролите, содержащем, 0,1 моль/л  $NH_4OH$ , 0,1 моль/л  $NH_4)_2SO_4$ , 0,01 моль/л  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Концентрация никеля 10 мкг/л. Время накопления 120 с. 1 – кривая разности пробы и фона; 2 – кривая разности пробы с добавкой и фона

Видно, что на вольтамперной кривой пробы в интервале потенциалов  $(+370) - (-170)$  мВ имеется максимум тока, указывающий на восстановление комплексного соединения  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3$ . Он пропорционально увеличивается с возрастанием концентрации никеля в растворе, что видно на вольтамперной кривой пробы с добавкой. Это свидетельствует о принципиальной возможности определения никеля с использованием его предварительного накопления в виде  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3$ .

С целью определения оптимального потенциала накопления был проведен ряд исследований при концентрации никеля в растворе 10 мкг/л. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что оптимальным потенциалом накопления никеля является +450 мВ (кривая 5). При таком потенциале на катодной вольтамперной кривой имеется один хорошо выраженный максимум тока, обусловленный восстановлением  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3$ . С увеличением потенциала накопления на вольтамперной кривой появляется дополнительный максимум и наблюдается уменьшение максимума тока восстановления  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3$  (кривые 6–8), что затрудняет

идентификацию никеля и количественное его определение. Уменьшение потенциала накопления приводит к снижению предельного диффузионного тока (кривые 2–4) и даже полному его исчезновению (кривая 1). Это уменьшает чувствительность методики и не позволяет провести количественное определение никеля.

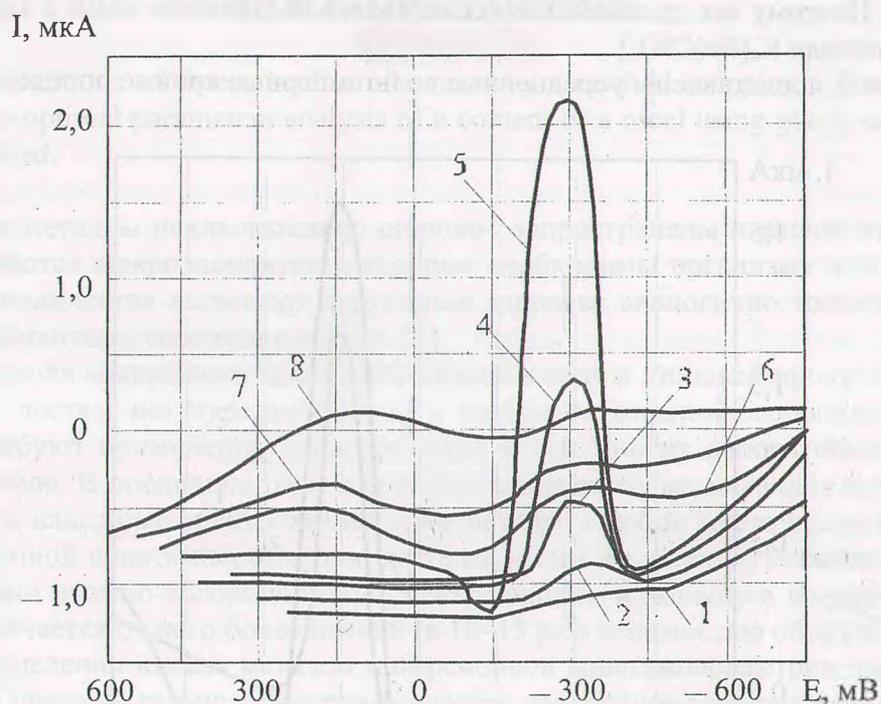


Рис. 2. Вольтамперные кривые разности пробы и фона в растворе, содержащем 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 моль/л  $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,01 моль/л  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Концентрация никеля в растворе 10 мкг/л. Время накопления 120 с. Потенциал накопления (мВ): 1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 450; 6 – 500; 7 – 550 8 – 600

Важным параметром анализа является время накопления, которое зависит от концентрации никеля в растворе. Исследовано влияние времени накопления никеля в интервале концентраций от 10 до 100 мкг/л. Часть результатов представлена на рис. 3.

Из рисунка видно, что потенциал полуволны восстановления при изменении концентрации никеля в растворе от 10 до 100 мкг/л остается постоянным. Это свидетельствует об идентичности процессов, протекающих на индикаторном электроде в таких условиях, и позволяет определять никель с достаточно высокой точностью. Следует отметить при этом, что с увеличением концентрации никеля в растворе время его накопления на индикаторном электроде уменьшается.

Для каждой концентрации было определено оптимальное время накопления, которое составило (с): для концентрации 10 мкг/л – 120, для концентрации 20 мкг/л – 100, для концентрации 40 мкг/л – 90, для концентрации 60 мкг/л – 80, для концентрации 80 мкг/л – 70 и для концентрации 100 мкг/л – 60.

С целью оптимизации режимов и условий определения никеля исследованы модельные образцы, содержащие известное количество металла. Вольтамперные кривые зарегистрированы в фоновом электролите 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 0,01 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что найденное количество никеля близко к введенному количеству. Стандартное отклонение не превышает 0,173 и 0,834 мкг/л, а доверительный интервал составляет  $\pm 0,275$  и  $\pm 1,326$  мкг/л, соответственно, при содержании никеля в растворе 1,000 и 10,000 мкг/л.

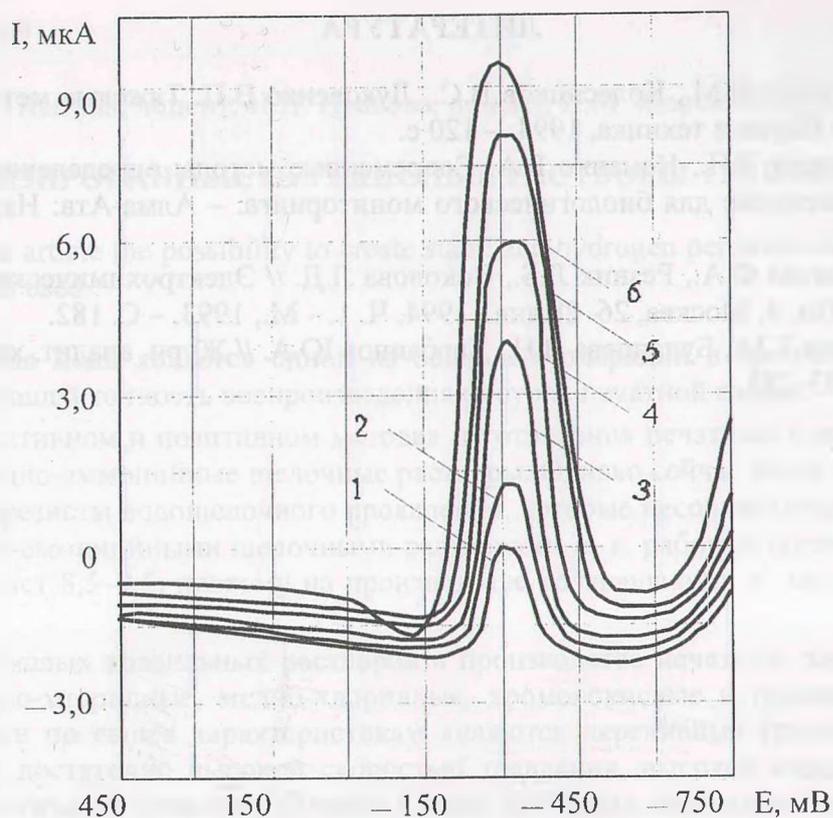


Рис. 3. Вольтамперные кривые разности пробы и фона в растворе, содержащем 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 моль/л  $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,01 моль/л  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Время накопления 60 с. Концентрация никеля в растворе (мкг/л): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Таблица

**Результаты анализа модельных растворов**

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Дисперсия, V	Стандартное отклонение, s	Доверительный интервал, ε
1,000	0,911	0,0299	0,173	±0,275
	1,262			
	1,193			
	0,923			
10,000	10,241	0,696	0,834	±1,326
	10,980			
	11,035			
	10,835			

Методика анализа была апробирована при определении никеля в питьевой воде. Для этого пробу воды объемом 100 см<sup>3</sup> перенесли в выпарительную чашку, добавили 2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и удалили влагу до образования влажных солей. Эту операцию повторили 3 раза до получения светлого остатка. Остаток растворили в 15 см<sup>3</sup> фоновото электролита и провели анализ. Получены следующие результаты (мкг/л): 18,683; 17,990; 18,056. Отсюда средняя концентрация никеля в ячейке составляет 18,243 мкг/л. Это соответствует содержанию никеля в анализируемой пробе питьевой воды 2,736 мкг/л, что не превышает ПДК (100 мкг/л).

Таким образом, разработанная методика определения никеля методом инверсионной вольтамперометрии может быть рекомендована к применению для анализа различных объектов окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.П. Тяжелые металлы во внешней среде. – Мн.: Наука и техника, 1994. – 120 с.
2. Грановский Э.И., Неменко Б.А. Современные методы определения тяжелых металлов и их применение для биологического мониторинга. – Алма-Ата: Наука и техника, 1990. – 94 с.
3. Амирханова Ф.А., Резник Л.Б., Соколова Л.Д. // Электрохимические методы анализа (ЭМА-94): Тез. 4; Москва, 26–28 янв. 1994. Ч. 1. – М., 1993. – С. 182.
4. Фофанова Т.М., Буланцева В.Н., Карбаинов Ю.А. // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 48, № 5. – С. 283–285.



№ п/п	Наименование объекта	Адрес	Содержание	Ссылка
1	...	...	...	...
2	...	...	...	...
3	...	...	...	...
4	...	...	...	...
5	...	...	...	...
6	...	...	...	...
7	...	...	...	...
8	...	...	...	...
9	...	...	...	...
10	...	...	...	...

Весь текст в этой области является нечитаемым из-за сильного размытия и низкого контраста. Видно лишь очертание абзацев и, возможно, начало некоторых предложений.