

ОПТИМИЗАЦИЈА НА МЕТОДОТ ЗА ВОЛТАМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ПАЛАДИУМ

М. Георгиева*, Б.Пихлар

ПМФ,* Институт за хемија, Скопје и VTOZD
 Kemija in kemijska tehnologija, FNT, Univerza
 E. Kardelja v Ljubljani

Со волтаметриските методи беше испитувана снажната адсорптивна акумулација на Pd(II) јони на површината на стационарна живина електрода во присуство на диметилглиоксим (ДМГ). Адсорптивниот stripping одговор на адсорбираниот бис(диметилглиоксимато) Pd(II) комплекс беше проценет во поглед на различни варијабли. Со оптимизација на поодделните параметри, беше разработен високо осетлив метод за определување на паладиум.

УВОД

Мерења ниски концентрации на паладиум со електрохемиските методи е отежнато заради неговата мала растворливост во живата и иреверзибилноста на електродниот процес на редукција. Битно зголемување на осетливоста може да се постигне со таканареченото адсорпциско предконцентрирање. За таа цел се употребува познатиот хелатен лиганд диметилглиоксим /1-3/. Во нашата студија ја препорачуваме употребливоста на ДМГ за адсорпциско предконцентрирање на Pd(II) на стационарна живина електрода.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Волтаметриските мерења ги изведувавме со микропроцесорско контролиран поларограф (PAR 374) опремен со универзална стационарна Hg електрода PAR M 303) како работна, сребро-среброхлор-

ридна- референтна и платинска жица како помошна електрода. Нислородот од растворот во ќелијата за електролиза беше елиминиран со петминутно воведување на чист аргон (99,9%). Волтамограмите се регистрираат со брзина на промена на потенцијалот од 8 mV/s. Основен електролит беше ацетатен пуфер со pH=3,6. Стандардниот раствор на паладиум (1 mg/ml) го приготвивме со растворање на PdCl_2 (Merck) во HCl (1+1), а растворот на ДМГ (0,1 M) го приготвивме во апсолутен етанол. Сите употребувани хемикалии беа со чистота (p.a) или (sp.p), додека водата беше дополнително дејонизирана во Milli-Q-системот.

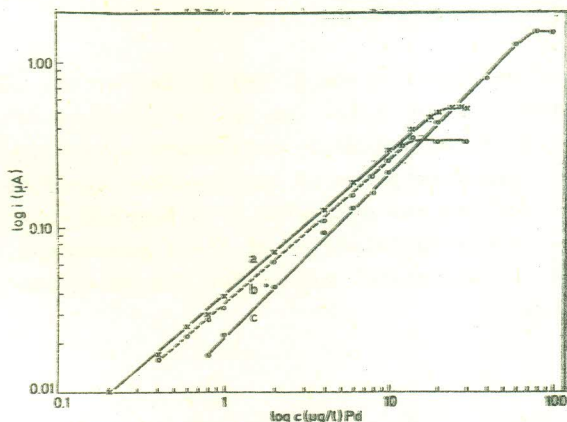
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За успешна апликација и искористување на предностите, што ги нуди адсорпциската акумулација на паладиевиот диметилглиоксимат на Hg електрода е важно, дека висината на волтаметрискиот врв е зависна од pH на медиумот, потенцијалот и времето на предконцентрирање, површината на електродата, брзината на мешање и брзината на промена на поларизацискиот напон. Присуството на интерферентни компоненти, површинско активни материји и сл. ја инхибираат адсорпцијата на Pd(DMG)_2 , а со тоа се променува и осетливоста при мерењето.

Врз основа на мерењата, заклучивме, дека оптимална концентрација на основниот електролит е 0,1- 0,2 mol/l, оптимална pH вредност пак, 3,5-4. При ниски pH вредности концентрацијата на видот HD^- е мошне ниска и незадоволува за формирање на Pd(DMG)_2 . При повисоки вредности на pH пак, доаѓа до формирање на паладиев хидроксо бис-диметилглиоксиматен комплекс, односно до издвојување на тврд Pd(OH)_2 или Pd(DMG)_2 . Потенцијалот на адсорпциско предконцентрирање мора да биде меѓу 0 и -0,3 V, зашто во тој обсег висината на волтаметрискиот врв е константна и независна од промената на потенцијалот.

При 1×10^{-4} M концентрација на ДМГ и двеминутно предконцентрирање зависноста е линеарна во подрачјето меѓу 0,1 и 20 $\mu\text{g Pd/l}$. Логаритамската зависност на максималната струја и концентрација на паладиум ја прикажува сликата 1. Од сликата 1, е јасно,

дена со промена на концентрацијата на пуферот може неколкукратно да се зголеми линеарното подрачје, во кое не доаѓа до наситување на електродната површина, односно се зголемува обсегот на концентрацијата, во кој методот е употребуван за аналитички намени. Ако сакаме да го употребуваме методот при повисоки концентрации на Pd(II) мораме да се погрижиме, да не дојде до таложење на паладиев диметилглиоксимат или паладиев хидроксид. Тоа лесно се постигнува со соодветна промена на pH , односно се оди кон пониски pH вредности. Друг начин е тој, да се зголеми површината на стационарната електрода. Додена при поголема електродна површина достигнуваме поголема осетливост, употребуваме електрода со средна големина на капката и површина $2,5 \text{ mm}^2$, што е добар компромис меѓу осетливоста и стабилноста на електродата. Покрај споменатото ги испитувавме уште и параметрите, како што се: време на предконцентрирање, брзина на мешање и брзина на промена на поларизацискиот напон, присуство на интерферентни јони, додаток на органски растворувачи и сл. Врз основа на тоа разработивме волтаметриски метод со долна граница на детекција $0,1 \text{ } \mu\text{g Pd/l}$ за течни примероци и околу 50 ng Pd/g за тврди примероци. Правилноста на резултатите ја проверивме со анализа на некои NBS стандардни референтни материјали.



СЛ. 1. ЛОГАРИТАМСКА ЗАВИСНОСТ НА ВОЛТАМЕТРИСКИОТ ОДГОВОР НА КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА Pd(II) ВО $0,1\text{M}$ АЦЕТАТЕН ПУФЕР СО $\text{pH}=3,5-3,7$; a) во $0,01 \text{ M}$ и c) во $1,0 \text{ M}$ АЦЕТАТЕН ПУФЕР СО ИСТАТА pH ВРЕДНОСТ; $1,1 \times 10^{-3} \text{ M DMG}$; $t_a = 2 \text{ min}$ при $-0,3 \text{ V}$, $A=0,025 \text{ cm}^2$

ЛИТЕРАТУРА

1. B.Pihlar, P.Valenta, H.W.Nürnberg, Z.Anal.Chem., 307(1981) 337.
2. R.Kalvoda, Anal.Chim.Acta, 138(1982)11.
3. J.Wang, Am.Lab., 17(5)(1985)41.

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF
PALLADIUM

* M.Georgieva, B.Pihlar

* Institute of Chemistry, Faculty of Science, Skopje and
Faculty of Science, Ljubljana

The strong adsorptive accumulation of Pd(II) ion at the surface of a stationary mercury electrode in the presence of dimethylglyoxime was investigated by voltammetric techniques. The adsorptive stripping response of the adsorbed bis(dimethylglyoximate)Pd(II) complex was evaluated with respect to a variety of variables. By optimization of these parameters, a very sensitive electroanalytical method for the determination of Pd was elaborated.