

## ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА М (II)-ЈОНИ СО АДСОРПЦИСКА STRIPPING ВОЛТАМЕТРИЈА

Марија Георгиева и Борис Пихлар<sup>1</sup>

Институт за Хемија, Природно-математички факултет Скопје, Македонија  
<sup>1</sup> Факултет за природни науки и технологија Љубљана, Словенија

**Апстракт:** Високата осетливост на волтаметрискиот метод и линеарната зависност на висината на врвот од концентрацијата на металот во растворот, беа применети за анализа на некои неоргански материјали.

Волтаметриските мерења се базираа на адсорпционо претконцентрирање на М (II)-јони на стационарна живина електрода. Како основен електролит служеше 0,1 М ацетатен пуфер (pH = 4,5 до 5,15).

Употребувајќи 2-минутно претконцентрирање на електрода со површина од 2,6 mm<sup>2</sup> и диференцијален пулс мод на мерење, беа анализирани различни примероци од неоргански материјали.

**Key words:** адсорпциска stripping волтаметрија, оксимски лиганди, време на претконцентрирање, иреверзибилен процес

### 1. Вовед

Од поранешните студии коишто се однесуваат на волтаметриското определување на М(II)-хелатни комплекси [1-4] е евидентно дека со замена на живината електрода што капе со стационарна [5] се постигнува зголемување на границата на детекција за ред на големина од 10<sup>2</sup>. Секако и во случај на примена на други анализи [6-7] не постои сомневање дека можностите што ги нуди адсорпционата stripping волтаметрија (AdSV), при анализите на траги, може да бидат искористени токму тогаш, кога за акумулација на реактантите се употреби стационарна живина електрода.

Во нашите претходни истражувања [8-9], од аналитичка гледна точка, овие студии се во согласност со податоците објавени од Wang и Varughese [5]. Во оваа студија детално ги објаснуваме поважните теоретски законитости при волтаметриското однесување на М(II)-јони во присуство на хелатни лиганди. Исто така, согледани се и некои значајни аспекти при определувањето на истите јони со оксимски лиганди.

### 2. Експериментален дел

Волтаметриските мерења ги изведувавме со микропроцесорски контролиран поларограф (PARC 374) во комбинација со универзална стационарна Hg-електрода (PARC M 303). Како референтна електрода употребувавме Ag-AgCl електрода, наполнета со заситен раствор од KCl. Помощна електрода беше платинска жица. Hg капка имаше средна големина и измерена геометриска површина од 0,025 cm<sup>2</sup>. Со петминутно воведување на чист Ag (99,9%) беше елиминиран кислородот од растворот во ќелијата за електролиза.

Како основен електролит беше употребуван ацетатен пуфер. Него го добивавме со мешање на оцетна киселина со концентрација 0,1 mol/L и натриум хидроксид со истата концентрација. Стандардниот раствор на металот (1mg/mL) го приготвивме со растворање на M(II)-хлорид (Merck) во HCl (1:1) и го стандардизиравме гравиметриски. Стандардите со пониска концентрација ги приготвивме со соодветно разредување на основниот стандард со HCl, со концентрација 0,1 mol/L. Хелатниот лиганд со концентрација 0,1 mol/L, беше приготвен со растворање на соодветно количество сол во апсолутен етанол, додека растворите со пониска концентрација беа добивани со соодветно разредување со вода. Сите употребени хемикалии беа со аналитичка чистота (p.a) или suprapur (spp), додека водата беше дејонизирана во Milli-Q систем.

### 3. Резултати и дискусија

Процесот на редукција на атсорбируваниот M(II)-хелатен комплекс е иреверзибилен и, веројатно, тече во два степенa. Врз основа на кинетичките параметри ( $\alpha = 0,55 \pm 0,05$ ) се предвидува дека за брзината на електродниот процес е значаен преносот на првиот електрон. Врз брзината на овој процес влијае, исто така, концентрацијата на  $H_3O^+$  јоните. Протоните, најверојатно, ја дестабилизираат хелатната структура и ја забрзуваат десорпцијата на лигандите.

Струјата што се добива при процесот на редукција е пропорционална на површинската концентрација на хелатниот комплекс и линеарно расте со брзината на промената на поларизациониот напон ( $\Delta_{\log i} / \Delta_{\log v} = 0,95$ ). Тој факт е, може да се каже, мошне поволен за аналитички цели.

При процесот на редукција на M(II) јоните од растворот што содржи хелатни лиганди се важни три стадиуми: а) динамичката рамнотежа помеѓу хидроксо и глиоксиматните видови во растворот; б) атсорпцијата на одделните видови на Hg-електроди и г) иреверзибилниот процес на редукција на атсорбираните компоненти. Битно влијание на рамнотежата, т.е. на распределбата на постојните видови во растворот, има рН-вредноста на медиумот.

Врз основа на волтаметриските мерења се заклучува дека концентрацијата на M(II)бис(глиоксимат)-комплексот, што силно се атсорбира на Hg-електродата, е најголема во подрачјето на рН вредноста помеѓу 4,5 и 5,15. При пониски рН вредности се намалува рамнотежната концентрација на  $HD^-$  видот што стапува во комплекс со металот. При повисоки рН-вредности се зголемува уделот на хидроксо комплексите, што доведува до таложење на  $M(OH)_2$ . При вакви рН вредности се зголемува и уделот на  $M(OH)(HD)_2$  комплексот што не се атсорбира. Интересно е сознанието дека и M(II)-хидроксо комплексите се адсорбираат на Hg-електрода, иако адсорпцијата на овие видови е 4-8 пати послаба од атсорпцијата на  $M(HD)_2$  комплексот. Најдено е дека површинската концентрација на  $M(HD)_2$  комплексот е пропорционална на рамнотежната концентрација на овој вид во растворот. Таа зависи од потенцијалот и од времето на атсорпција. При ниска прекриеност на електродната површина ( $\theta < 0,8$ ), зависноста на максималната струја од концентрацијата на M(II) во растворот е линеарна. И овој наод може да претставува основа за примена во квантитативната анализа.

По достигнување целосна прекриеност на електродната површина ( $\theta = 1$ ) доаѓа до формирање на повеќемолекуларни слоеви што доведува до кристализација на  $M(HD)_2$  комплексот и снижување на волтаметрискиот сигнал. Оптимално подрачје за површинска акумулација на  $M(II)$ -хелатот е помеѓу 0,00 V и - 0,35 V (во однос на  $Ag/AgCl$  електродата). Атсорпцијата на  $M(HD)_2$  ја спречуваат површински активните материи и анјоните, што се атсорбираат на  $Hg$ -електродата во наведеното подрачје на потенцијалот. Испитувањето на влијанието на некој од нејонските детергенти како и дејствувањето на  $\Gamma$  јони покажува дека инхибиторскиот ефект е непосредно поврзан со полнежот на интерферентната материја. Десеткратното намалување на концентрацијата на  $H_3O^+$  јоните, при рН вредности помеѓу 3 и 5, доведува до поместување на волтаметрискиот сигнал за  $95 \pm 5$  mV во катодна насока. Од овој податок може да се пресмета редот на реакцијата во однос на концентрацијата на  $H_3O^+$  јоните.

#### 4. Заклучок

Врз основа на познавањето на влијанието на одделните експериментални параметри, со примена на оптимизација е разработена селективна волтаметриска постапка за определување на металните јони. При константни експериментални услови добиени се репродуцибилни резултати, а релативната стандардна девијација (RSD) е помеѓу 3 и 5%. Точноста на аналитичките резултати добиени со овој метод зависи, пред сè од контролата на индивидуалните експериментални параметри кои влијаат врз максималната струја и на присуството на интерферирачките компоненти, т.е. сурфектантите. Методот е успешно применет за определување на метални јони во различни примероци од неоргански материјали. Правилноста на резултатите е проверена со анализа на *стандардни референтни материјали*. Притоа, за одделни видови примероци се разработени погодни постапки за разградување и елиминирање на компонентите што пречат.

#### Литература

- [1] Z. Zhao, Z. Gao, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 256, 65.
- [2] Z. Zhao, Z. Gao, *Electroanalysis* **1989**, 1, 371.
- [3] B.J. Basu, S.R. Rajagopalan, *Analyst* **1992**, 117, 1623.
- [4] M. V. Tsybal, I. Ya. Turjan, Z.A. Temerdashev, K.Z. Brainina, *Electroanalysis* **1994**, 6, 113.
- [5] J. Wang, K. Varugheze, *Anal. Chim. Acta* **1987**, 199, 185.
- [6] R. Kalvoda, M. Kopanica, *Pure Appl Chem.* **1989**, 61, 97.
- [7] M.G. Paneli, A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis* **1993**, 5, 355.
- [8] M. Georgieva, B. Pihlar, *Electroanalysis* **1996**, 8, 1155.
- [9] M. Georgieva, B. Pihlar, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 874.

**Abstract:** High sensitivity of the voltammetric method and the linearity between the peak current and the concentration of the metal in the solution was applied to the analysis of some inorganic materials. Voltammetric measurements based on the adsorptive preconcentration of  $M(II)$ -ions on the stationary mercury electrode. The most appropriate medium was 0.1 mol/L acetate buffer with pH between 4.5 and 5.15. Using 2 min of preconcentration at a 2.6 mm<sup>2</sup> electrode area and the differential pulse mode, different samples of inorganic materials were analysed.