Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 58–60.

# Вольтамперометрія іонів Zr(IV) з деякими азобарвниками

О.О. Білик, Г.Д. Левицька, Н.Я. Лущанець

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*
*вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: bilyk_oksana@mail.ru*

*Вольтамперометрично дослідили взаємодію Zr(IV) з кальцесом. Вивчили залежність сили струму піку відновлення Zr(IV)-Cals від pH, іонної сили розчину, вмісту етилового спирту та швидкості зміни напруги поляризації. Встановили оптимальні умови визначення. Розрахували нижню визначувану концентрацію Zr(IV), яка становить $1{,}66\cdot10^{-7}$ моль/л. Розробили методику полярографічного визначення Zr(IV) та апробували її на модельних розчинах.*

Цирконій широко використовується в різних галузях промисловості та з успіхом в сучасних технологіях, пов'язаних із створенням нових методів особливого призначення і тому розроблення нових чутливих та селективних методів його визначення є актуальним завданням. Відомо багато методів його визначення. Основні з них, це спектрофотометричні, які базуються на використанні координаційних сполук Zr(IV) з алізарином червоним S [1], лавсоном [2], ксиленоловим оранжевим [3,4], семиметилтимоловим голубим [5], 4-(2-піридилазо)резорцином [6], 3-гідрокси-2-(2'-тиеніл)-4H-хромон-4-оном [7], 5,7-дийодо-8-гідроксихіноліном [8]. Пряме визначення Zr(IV), полярографічним методом з водних розчинів практично неможливе, що обумовлено попереднім виділенням гідрогену. Проте цирконій може бути визначений з використанням певних органічних лігандів, які утворюють електроактивні комплекси. Перспективними є комплекси Zr(IV) з азобарвниками [9,10]. Одним з таких азобарвників є кальцес, який раніше був успішно використаний для вольтамперометричного визначення Co(II), Ni(II) та Pd(IV) [11]. Тому метою нашої роботи було дослідження вольтамперометричної поведінки Zr(IV) в присутності кальцесу.

## Матеріали та методи дослідження

Дослідження проводили на цифровій вольтамперометричній установці в поєднанні з персональним комп'ютером [12] з використанням триелектродної електролітичної комірки, де робочий електрод – ртутний крапаючий, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний – платинова дротина. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищеним аргоном протягом 10–15 хв.

Величину pH контролювали потенціометрично pH-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERAT з хлорсрібним електродом порівняння. Необхідне значення pH підтримували ацетатним буферним розчином.

Вихідний стандартний розчин Zr(IV) ($1\cdot10^{-2}$M) отримували розчиненням наважки солі $ZrOCl_2\cdot8H_2O$ кваліфікації "ч.д.а." в 2M HCl та доведенням до відповідного об'єму цією ж кислотою. Розчин був стандартизований комплексонометрично [13].

Вихідний стандартний розчин кальцесу ($1\cdot10^{-3}$M) готували з реактиву кваліфікації "ч.д.а.", розчиненням точної наважки у двічі перегнаній воді. Вміст спирту становив 15 об.%.

Робочі розчини готували з вихідних розчинів, розведенням останніх у мірних колбах двічі перегнаною водою.

## Результати та їх обговорення

На вольтамперограмах розчинів кальцесу (Cals) в усій області кислотності спостерігається один пік P1, потенціал і висота якого залежить від pH [11]. В присутності іонів Zr(IV) на вольтамперограмах кальцесу (рис. 1) реєструється ще один пік P2 ($E_p^к$=-0,46В, pH=3,0), при більш від'ємних значеннях потенціалу в порівнянні з піком вільного ліганда ($E_p^к$=-0,11, pH=3,0). Із збільшенням концентрації іонів Zr(IV), сила струму піку відновлення кальцесу зменшується, а додаткового піку збільшується. Це свідчить, що додатковий пік P2 обумовлений відновленням комплексної сполуки Zr(IV)-Cals.

На рис. 2 наведена залежність величини струму і потенціалу піку відновлення комплексної сполуки Zr(IV)-Cals від pH. Встановлено, що постійне значення сили струму спостерігається в межах pH 2,0–4,0. До pH 0,7 пік відновлення Zr(IV)-Cals відсутній, а при pH більше 4,0 починає зменшуватись. Із збільшенням pH спостерігається зміщення піку відновлення в більш катодну область потенціалів, що вказує на участь протонів в електрохімічному процесі.



© О.О. Білик, Г.Д. Левицька, Н.Я. Лущанець

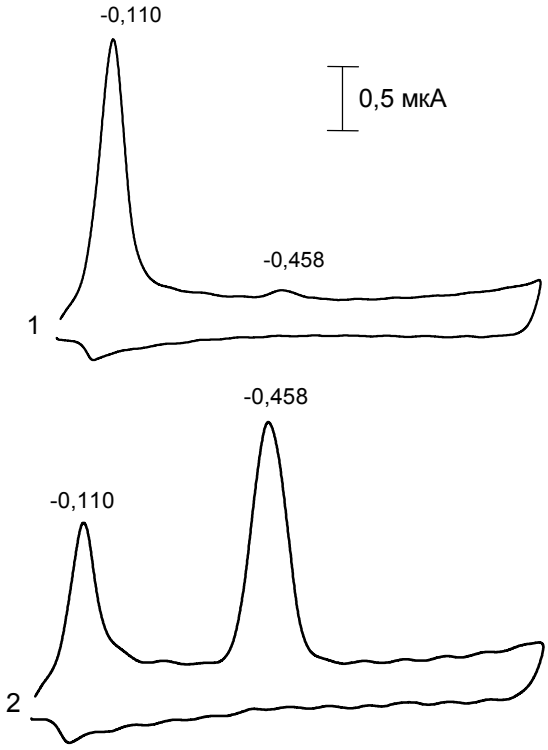


Рис. 1. Вигляд полярограм Cals у відсутності (1) і у присутності (2) іонів Zr(IV).
$C_{Cals}$=6·10$^{-5}$ M; $C_{Zr(IV)}$=1·10$^{-5}$ M; pH=3,0; υ=0,5 В/с

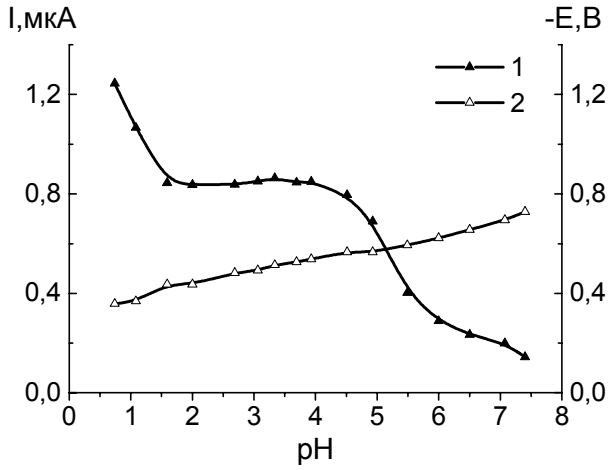


Рис.2 Залежність сили струму (1) і потенціалу (2) піку відновлення Zr(IV)-Cals від pH.
$C_{Cals}$=6·10$^{-5}$ M; $C_{Zr(IV)}$=6·10$^{-6}$ M; φ=36% об; υ=0,5 В/с

Збільшення іонної сили розчину збільшує силу струму додаткового піку P2, не впливаючи при цьому на потенціал (табл. 1).

Введення в розчин етилового спирту зменшує силу струму додаткового піку P2 (табл. 2), а потенціал зсуває в катодну область, що характерно для процесів з попередньою стадією протонізації.

*Таблиця 1. Вплив іонної сили розчину на вольтамперометричні характеристики піку відновлення Zr(IV)-Cals. ($C_{Cals}$=6·10$^{-5}$ M; $C_{Zr(IV)}$=6·10$^{-6}$ M; pH=3,0; υ=0,5В/с)*

| μ | –E, В | I, мкА |
|---|---|---|
| 0,2 | 0,458 | 0,581 |
| 0,4 | 0,470 | 1,274 |
| 0,6 | 0,470 | 1,343 |
| 0,8 | 0,470 | 1,389 |
| 1,0 | 0,470 | 1,552 |
| 1,2 | 0,470 | 1,627 |

*Табл.2 Вплив концентрації етилового спирту на процес відновлення піку Zr(IV)-Cals. ($C_{Cals}$=6·10$^{-5}$ M; $C_{Zr(IV)}$=6·10$^{-6}$ M; pH=3,0; υ=0,5В/с)*

| φ($C_2H_5OH$), % об. | –E, В | I, мкА |
|---|---|---|
| 0 | 0,470 | 1,343 |
| 4 | 0,470 | 1,288 |
| 12 | 0,470 | 1,159 |
| 20 | 0,470 | 1,066 |
| 36 | 0,482 | 0,865 |
| 44 | 0,492 | 0,916 |
| 52 | 0,504 | 0,847 |
| 60 | 0,504 | 0,483 |

На рис. 3 наведено вплив концентрації кальцесу на пік відновлення Zr(IV)-Cals. Сила струму додаткового піку збільшується із збільшення концентрації Cals до 6·10$^{-5}$M, при концентраціях >6·10$^{-5}$M сила струму зменшується. Це, ймовірно, пов'язано з блокуванням поверхні електроду адсорбованим барвником.

Збільшення швидкості напруги поляризації спричиняє зміщення піку відновлення комплексної сполуки в катодну область потенціалів та зростання висоти піку. Критерій швидкості розрахований [14] і наведений у табл. 3 вказує на адсорбційну природу струму.

Лінійна залежність $I_p^k$ від концентрації Zr(IV) в інтервалі 8·10$^{-8}$–4·10$^{-6}$ дає можливість визначати його в водних розчинах з нижньою межею визначення

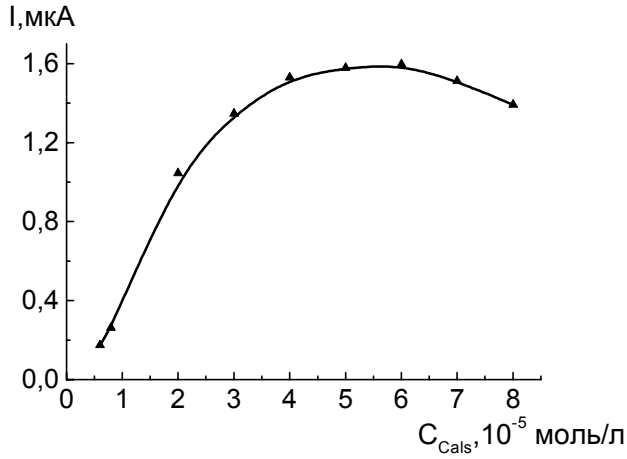


Рис. 3. Залежність сили струму піку відновлення Zr(IV)-Cals від концентрації барвника.
$C_{Zr(IV)}=6\cdot10^{-6}$M, pH=3,0; υ=0,5 В/с.

*Таблиця 3. Значення критерію швидкості процесу відновлення Cals у присутності Zr(IV). $C_{Cals}=6\cdot10^{-5}$ М, φ = 36% об.*

| pH | $C_{Zr(IV)}$,M | Пік | lgi/lgv |
|---|---|---|---|
| 1,1 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,77 |
| | | P2 | 0,59 |
| 2,1 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,67 |
| | | P2 | 0,63 |
| 3,0 | $4\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,59 |
| | | P2 | 0,58 |
| | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,55 |
| | | P2 | 0,62 |
| | $1\cdot10^{-5}$ | P1 | 0,75 |
| | | P2 | 0,64 |
| 4,0 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,58 |
| | | P2 | 0,77 |
| 5,0 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,45 |
| | | P2 | 0,73 |
| 6,0 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,63 |
| | | P2 | 0,76 |
| 7,0 | $6\cdot10^{-6}$ | P1 | 0,61 |
| | | P2 | 0,82 |

*Таблиця 4. Правильність вольтамперометричного визначення Zr(IV).*
*$C_{Cals}=6\cdot10^{-5}$M; pH=3,0 (n=3; P=0,95)*

| Введено $C_{Zr(IV)}$, M | Знайдено $C_{Zr(IV)}$, M | $S_r$,% |
|---|---|---|
| $2,0\cdot10^{-7}$ | $(1,96\pm0,08)\cdot10^{-7}$ | 1,58 |
| $1,0\cdot10^{-6}$ | $(1,01\pm0,02)\cdot10^{-6}$ | 0,96 |
| $3,0\cdot10^{-6}$ | $(2,99\pm0,05)\cdot10^{-6}$ | 0,67 |

$1,66\cdot10^{-7}$ моль/л [15]. Рівняння прямої градуювального графіка має вигляд: $I=0,07+2,19\cdot10^5C$. Дисперсія градуювального графіка, $S_0^2=2,15\cdot10^{-4}$; Коефіцієнт кореляції, R=0,9992.

Правильність вольтамперометричного визначення Zr(IV) перевіряли методом "введено-знайдено" (табл. 4). Одержані результати добре відтворювані і можуть вважатися задовільними.

## Література


1. *Mendez J.* // Analytica Chimica Acta. – 1985. – **175**. – P. 345–348.
2. *Sedaira H.* // Monatshefte fr Chemie. – 1997. – **128**. – P. 147–156.
3. *Cheng K.* // Analytica Chimica Acta. – 1963. – **28**. – P. 41–43.
4. *Grudpan K., Utamong M.* // Analytical Communications. – 1998. – **35**. – P. 107–108.
5. *Vasil'ev V., Katrovtseva V.* // J. of Analytical Chemistry. – 2004. – **59**, № 3. – P. 206–210.
6. *Kalyanaraman S., Fukasava T.* // Anal. Chem. – 1983. – **55**. – P. 2239–2241.
7. *Шарма В., Ниджаван. М.* // Журнал аналит. Химии. – 2001. – **56**, № 9. – С. 940–942.
8. *Nijihawan M., Chauhan R.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1995. – **68**. – P. 2885–2889.
9. *Левицька Г., Білик О., Дубенська Л.* // Ученые записки ТНУ. – 2005. – **18(58)**, № 2. – С. 51–56.
10. *Levytska G., Tymoshuk S., Bilyk O.* // Annals of Polish Chem. Soc. – 2004. – **3**, № 1. – P. 326–329.
11. *Левицька Г., Тимошук С.* // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 14–17.
12. *Karbovnyck I., Dubenska L., Poperechna N.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – № 41. – С. 125–128.
13. *Горюшина В., Романова Е.* // Химические методы анализа. – 1957. – № 7. – С. 781–784.
14. *Новаковская Э.* // Электрохимия. – 1968. – **4**, № 3. – С. 336.
15. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969.