

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., доцент

_____ С.В. Штин

« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____ О.К. Шарутина

« ____ » _____ 2017 г.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение кобальта
в виде адсорбционного комплекса с диметилглиоксимом

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2017. 13-443-1413. ВКР

Руководитель доцент

_____ И.В. Иняев

« ____ » _____ 2017 г.

Автор

студент группы ЕТ-451

_____ Е.Л. Мельникова

« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____ Л.А. Сидоренкова

« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

РЕФЕРАТ

Мельникова Е.Л. Инверсионно-вольтамперометрическое определение кобальта в виде адсорбционного комплекса с диметилглиоксимом – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-451, 2017. – 72с., 18 ил., 13 табл., библиогр. список – 28 наим.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия, диметилглиоксим, диметилглиоксимат кобальта, углеситалловый индикаторный электрод.

Объектом исследования является кобальт, диметилглиоксимат кобальта.

Цель работы – оценка возможности определения кобальта в виде комплекса с диметилглиоксимом методом инверсионной вольтамперометрии с использованием углеситаллового индикаторного электрода.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- проведен литературный обзор;
- определены оптимальные условия проведения анализа: концентрация диметилглиоксима, потенциал накопления и очистки, время накопления, рН анализируемого раствора, диапазон линейность градуировочного графика;
- полученные результаты использованы для определения кобальта в реальном объекте, в воде реки «Сак-Элга».

Область применения – полученные данные могут применяться в санитарно-эпидемиологических, гидрохимических, экологических организациях для контроля содержания кобальта в технологических процессах, мониторинге окружающей среды.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Инверсионная вольтамперометрия	10
1.1.1 Основы метода инверсионной вольтамперометрии.....	10
1.1.2 Аппаратное обеспечение метода инверсионной вольтамперометрии	17
1.2 Методы определения кобальта	21
1.2.1 Гравиметрические методы определения кобальта	21
1.2.2 Титриметрические методы определения кобальта.....	22
1.2.3 Фотометрические методы определения кобальта	23
1.2.4 Полярографические методы определения кобальта.....	24
1.2.5 Другие методы определения кобальта.....	25
1.3 Определение кобальта методом инверсионной вольтамперометрии.....	26
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	
2.1 Средства измерения и вспомогательные устройства.....	34
2.2 Реактивы	34
2.3 Приготовление растворов	34
2.4 Требования безопасности, охраны окружающей среды	36
2.5 Подготовка электродов	36
2.6 Подготовка к работе анализатора «Экотест-ВА».....	35
2.7 Регистрация и обработка вольтамперограмм контрольной пробы	37
2.7.1 Регистрация вольтамперограммы	37
2.7.2 Обработка вольтамперограммы	37
2.8 Обработка результатов измерения	38
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
3.1 Влияние концентрации диметилглиоксима на определение кобальта	39
3.2 Выбор потенциала накопления	43
3.3 Выбор времени накопления	44
3.4 Выбор потенциала очистки.....	46
3.5 Выбор рН	46
3.6 Проверка линейности градуировочного графика.....	49
3.7 Мешающее влияние посторонних металлов.....	52
3.8 Характеристики показателей точности измерений	54
3.9 Определение кобальта в реальном объекте	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	60
АВСТРАКТ	63
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	64
ПРИЛОЖЕНИЕ А	65
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ В	67
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	68
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	69
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	71

ВВЕДЕНИЕ

Кобальт, как один из токсичных элементов, является важным объектом экологического надзора, пищевого контроля и профилактической медицины, токсикологии и гигиены. Предельно допустимый уровень концентраций кобальта в пресных водах составляет 10 мкг/л, а в морских 5 мкг/л. Реальные же концентрации этого элемента в речных водах находится на уровне 0,1–0,7 мкг/л, в морских и океанических водах 0,002–0,06 мкг/л. Принимая во внимание низкий предел обнаружения, быстрое действие и невысокую стоимость приборов, метод инверсионной вольтамперометрии следует признать наиболее перспективным из существующих методов определения малых концентраций элементов. Существенным недостатком метода инверсионной вольтамперометрии является применение ртутного электрода для большинства реакций концентрирования элементов в виде амальгам или адсорбатов. Развитие адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с твердыми углеродсодержащими электродами позволяет избавиться от применения токсичной ртути.

Целью данной дипломной работы является определение кобальта в виде его комплекса с диметилглиоксимом методом инверсионной вольтамперометрии с использованием углеситаллового индикаторного электрода.

Для достижения данной цели поставлены следующие задачи.

1. Освоение программного обеспечения.
2. Изучение принципов работы прибора.
3. Реализация методики определения кобальта.
4. Определение оптимальных условий проведения анализа.
5. Расчет метрологических характеристик методики.
6. Использование полученных результатов для определения кобальта в реальном объекте.

Научная новизна и практическая значимость работы. Показана возможность применения углеситаллового электрода в качестве индикаторного электрода для определения кобальта в виде комплекса с диметилглиоксимом при адсорбционном концентрировании на поверхности углеситаллового электрода. Выбраны условия для определения содержания ионов кобальта (II) методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии.

Объем и структура работы. Дипломная работа изложена на 72 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, библиографического списка и приложения. Библиографический список включает 28 ссылок отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор посвящен рассмотрению метода инверсионной вольтамперометрии, методов определения кобальта, определение кобальта методом инверсионной вольтамперометрии.

В экспериментальной части описаны методики приготовления стандартных и вспомогательных растворов, алгоритмы и параметры определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии.

В главе обсуждения результатов полученных данных установлены оптимальные условия определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии в виде комплекса – диметилглиоксимата кобальта с использованием углеситаллового индикаторного электрода, а также определены допустимые соотношения мешающих ионов. Оценены метрологические характеристики методики выполнения измерения содержания кобальта методом инверсионной вольтамперометрии. Обсуждены результаты анализа определения кобальта в реальном объекте.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

1.1.1 Основы метода инверсионной вольтамперометрии

Согласно современной классификации вольтамперометрических методов собственно вольтамперометрией называют методы, основанные на изучении зависимостей $I = f(E)$ при использовании любого другого электрода, кроме капающего ртутного[1].

Различают:

- прямую вольтамперометрию;
- косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование);
- инверсионную вольтамперометрию.

Прямая вольтамперометрия. Подобно полярографии она основана на измерении тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный (не ртутный капающий) рабочий электрод. Метод пригоден для изучения и определения веществ, восстанавливающихся или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электрода, в том числе широко применяется в органической химии. Прямая вольтамперометрия и полярография дополняют друг друга, расширяя рабочие области потенциалов; по своим аналитическим характеристикам (чувствительность, точность, избирательность) эти методы сравнимы между собой.

Амперометрическое титрование. Амперометрия является косвенным методом и принадлежит к таким электрохимическим методам анализа, в которых приданный ячейке потенциал поддерживают неизменным, а проходящий через ячейку ток является функцией концентрации, времени и ряда прочих параметров.

В целях контроля титрования допускается использование всякого неравновесного метода электрохимического анализа, тем не менее, на практике единственным методом, широко применяемым в этих целях, является вольтамперометрия (и ее подкласс – полярография). При проведении амперометрического титрования постоянный потенциал, который поддерживают на электроде, отвечает потенциалу плато с диффузионным характером протекания тока. В ходе титрования измеряют силу тока, протекающего через электрод. Амперометрическое титрование может быть основано на всякой стехиометрической химической реакции (кислотно-основной, осаждения, редокс-реакции или реакции комплексообразования), в случае, если концентрацию растворенных веществ возможно контролировать вольтамперометрически. В данном способе потенциал рабочего электрода определяют равным потенциалу диффузионного плато для определенного вещества, которое или формируется, или удаляется в ходе взаимодействия, при этом процесс титрования контролируют, как правило, согласно характеру перемены силы тока, протекающего через электрод.

В качестве индикаторных электродов применяют графитовый или вращающийся платиновый электроды. Огромное количество органических соединений, окисляющихся около потенциалов поляризации данных электродов и подходящих в качестве титрантов, дает возможность обнаружить для избирательного определения многих элементов. Селективность определения возможно увеличить, выбрав параметры для протекания химического взаимодействия в ходе титрования.

Это возможно достигнуть, применяя маскирующие реагенты для устранения мешающего влияния других веществ и контролируя значение рН.

Преимуществом метода амперометрического титрования является его быстрота и доступность. Также определяемый элемент никак не обязательно должен являться электроактивным; так как метод экспрессный, не обязательно фиксировать вольтамперограмму полностью, не нужно строить калибровочный график, это способ массового анализа. Порой получается достигнуть наиболее высокой селективности, так как для индикации конечной точки допускается использование изменение тока титранта. С целью построения кривой титрования по измерениям тока после прибавления некоторых добавок титранта перед и спустя конечной точки необходимо значительно меньше времени, чем на регистрацию вольтамперограмм и построение градуировочного графика в методе прямой вольтамперометрии. Амперометрическое титрование применяют при анализе разбавленных растворов (10^{-2} – 10^{-5} моль/л). Относительная ошибка определения метода при количествах вещества 1–0,1 мг не превышает обычно ± 2 %. Метод более универсален, нежели прямая вольтамперометрия, так как устанавливаемый элемент не обязательно должно быть электроактивным.

По точности и чувствительности методы амперометрического титрования, как правило, уступают потенциометрическому титрованию.

Инверсионная вольтамперометрия. Инверсионно-вольтамперометрический (ИВ) метод базируется на возможности определяемого иона электрохимически накапливаться на поверхности рабочего электрода и растворяться в ходе анодной или катодной поляризации при установленном потенциале, специфичном для определенного иона. Регистрируемый на вольтамперограмме максимальный ток (пик) компонента прямо пропорционален массовой концентрации определяемого элемента в растворе. Аналитическим сигналом в методе ИВ является ток растворения концентрата, осажденного на электроде и имеющий форму колоколообразного импульса (пика). В концентрируемых условиях высота пика прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества или иона, а потенциал анодного пика характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях.

Метод ИВ складывается из двух этапов: 1) концентрирование вещества (элемента) на поверхности электрода при перемешивании раствора и неизменном потенциале; 2) электрохимическое растворение концентрата и установлении изменения какого-либо электрохимического параметра электрода: тока, потенциала или количества протекшего электричества [2].

Стоит заметить, что методом инверсионной вольтамперометрии можно провести как качественный, так и количественный анализ.

Качественный анализ метода инверсионной вольтамперометрии состоит в том, что природу деполяризатора отображает потенциал пика его окисления (восстановления), следовательно, зная потенциалы пиков элементов в данных условиях допускается определять качественный состав анализируемого объекта [3].

Методы инверсионной вольтамперометрии (ИВ, ИВА) зачастую применяются для нахождения следовых количеств и в элементном анализе. По сравнению с классическими полярографическими методами инверсионная вольтамперометрия чувствительнее в 10^3 – 10^5 раз: пределы обнаружения находятся в диапазоне 10^{-9} – 10^{-11} М, а в отдельных случаях достигают даже 10^{-12} М. Метод является самым чувствительным в инструментальной аналитике и превосходит другие методы анализа следов в отношении правильности измеряемых значений. Методом ИВА возможно определение десятков элементов в рабочей области потенциалов в интервале от +1,5 до +2,5 В.

Базисом метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) является принцип предварительного электрохимического – электролитического либо адсорбционного – концентрирования идентифицируемого элемента на индикаторном электроде в виде металла, труднорастворимого соединения ртути, амальгамы на поверхности ртутного электрода или адсорбируется в форме комплексного соединения. Далее при обратной быстрой развертке потенциала регистрируют вольтамперограмму восстановления (или окисления) продукта электронакопления. Предположим, при анализе микропримесей ионов металла для классического случая электролиза на ртутном капельном или ртутном пленочном электродах проводят его катодное восстановление: восстановленный металл растворяется в ртути с образованием амальгамы, а при обратном анодном процессе будет иметь место растворение металла, то есть металл окисляется до ионного состояния и переходит в раствор. В противном случае, этап установления соответствует процессу, обратному накоплению; отсюда и происходит термин «инверсионная» вольтамперометрия. В результате достигается значительное (во много раз – на несколько порядков) повышение чувствительности метода. В дополнение к этому нужно отметить следующее: так как концентрирование и определение проводятся на том же самом электроде без смены раствора, то тем самым почти полностью исключаются систематические погрешности, связанные с загрязнением анализируемого раствора или улетучиванием компонентов.

В результате предварительного концентрирования (накопления) в этом методе происходит значительное увеличение фарадеевской составляющей I_F (т. е. аналитического сигнала), и вследствие этого достигается радикальное улучшение соотношения фарадеевского и емкостного токов I_F / I_C .

Главными отличиями ИВ от классической полярографии (прямой вольтамперометрии) являются: 1) наличие стадии накопления (электроконцентрирования) определяемого вещества; 2) применение стационарных (обычно твердых) электродов вместо капающих. На стадии снятия

вольтамперограммы форма налагаемого напряжения и способ обработки аналитического сигнала аналогичен рассмотренным для различных разновидностей полярографии.

В вольтамперометрических методах, использующих предварительное электролитическое концентрирование определяемого элемента, в зависимости от характера инверсионного процесса (окисления или восстановления) различают анодную инверсионную вольтамперометрию и катодную инверсионную вольтамперометрию, а в случае адсорбционного концентрирования на электроде анализируемых веществ метод называется адсорбционной инверсионной вольтамперометрией.

Анодная инверсионная вольтамперометрия. Анодная ИВ является наиболее распространенным вариантом метода. Она основана на предварительном электролитическом концентрировании при потенциале, отвечающем диффузионному плато, с последующим окислением продукта накопления (регистрацией анодной вольтамперограммы).

Аналитическим сигналом является высота анодного тока (I_p), пропорциональная концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал анодного пика E_p характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях (подобно полярографическому потенциалу полуволны он является характерной величиной, которая не зависит ни от концентрирования, ни от скорости накопления).

Этим методом могут быть определены все металлы, которые образуют растворимые ртутные амальгамы или могут быть электролитически выделены на углеродных электродах или на электродах из благородных металлов.

Процедура измерений, как правило, содержит четыре этапа:

- 1) электрохимическая регенерация поверхности индикаторного электрода: потенциал регулируется в пределах 0–650 мВ, длительность ее располагается в интервале 20–30 с;
- 2) электроконцентрирование – электролитическое накопление определяемых металлов на поверхности индикаторного электрода в режиме предельного тока;
- 3) успокоение раствора до съемки вольтамперограммы;
- 4) измерительный этап – развертка потенциала (от потенциала накопления до потенциала растворения полученного продукта) и запись инверсионной вольтамперограммы растворения сконцентрированного элемента. Скорость линейной развертки потенциала задается в границе 100–500 мВ/с.

Анодные инверсионные вольтамперограммы можно регистрировать любым известным способом, но преимущественно используется дифференциально-импульсный вариант, поскольку, как правило, при этом достигается более высокая чувствительность по сравнению с постоянно-токовым методом. Преимущество переменноточковой инверсионной вольтамперометрии заключается в уменьшении помех, связанных с наличием необратимых реакций.

Инверсионная вольтамперометрия при контролируемом потенциале имеет то преимущество, что процесс растворения может быть остановлен при любом

желаемом напряжении, т. е. можно растворить менее благородные металлы, чем определяемое вещество, которые мешают определению из-за высоких концентраций в амальгаме. После этого можно продолжить определение более благородных анализируемых веществ уже без помех; в противном случае относительно малый пик следовых количеств элемента перекрывался бы сигналом компонента, находящегося в избытке.

Дальнейший путь улучшения селективности анодного ИВ-определения основан на изменении электрохимического поведения анализируемого вещества путем комплексообразования. Во многих случаях комплексообразование приводит не только к лучшему разделению пиков, но и к подавлению сигналов мешающих компонентов. Если в одной пробе определяют два имеющие близкие электрохимические свойства элемента, то к раствору добавляют лиганд, который должен образовывать устойчивый комплекс только с одним компонентом пробы. Тогда при некотором отрицательном напряжении оба элемента будут выделяться вместе, но давать на инверсионной вольтамперограмме разделенные пики. Если надо определить только тот элемент, который не образует комплекса, то электролиз проводят при некотором (менее отрицательном) напряжении, при котором элемент, образующий устойчивый комплекс, не выделяется.

Еще один метод, позволяющий провести разделение электрохимически близких определяемых веществ, основан на так называемой смене раствора (или смене среды), когда после стадии накопления раствор фоновый электролит заменяют на раствор комплексообразующего вещества; при этом комплексообразование происходит только на стадии растворения. Таким путем пики двух определяемых веществ могут быть разделены друг от друга, если только один из определяемых элементов связывается в комплекс или если константы устойчивости комплексов обоих элементов существенно различаются.

Катодная инверсионная вольтамперометрия. Имеется иной вид метода – катодная инверсионная вольтамперометрия. В данном случае соединения концентрируют на электроде в качестве продукта окисления. Так, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале максимального тока окисления $Mn(II)$ до $Mn(IV)$. Введя развертку потенциала в направлении наиболее отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Метод катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) используется главным образом для определения неорганических и органических анионов и отличается от анодной инверсионной вольтамперометрии не только ходом определения, но и процессом концентрирования.

Для концентрирования анализируемого аниона A^- выделяется на поверхности рабочего электрода анодно в виде труднорастворимой соли ртути (I) или катодно в виде интерметаллического соединения. Наиболее простым и чаще используемым процессом является концентрирование в виде соли ртути (I) Hg_2A_2 . Ионы Hg_2^{2+} образуются из материала ртутного электрода, который (в зависимости от состава фона, произведения растворимости образующегося соединения и концентрации определяемого вещества в растворе пробы) окисляется уже при

отрицательных потенциалах. Во многих случаях область потенциалов, используемая для концентрирования анионов, находится в диапазоне от $-0,2$ до $+0,4$ В. Ион Hg^{2+} (в виде Hg_2A_2 в концентрате) восстанавливается на катоде.

Этим косвенным методом могут быть определены в следовых количествах галогениды, псевдогалогениды, кислородсодержащие анионы («оксометаллаты») и органические анионы. Поскольку определение основано на восстановлении двухзарядного иона ртути из различных соединений, образующихся на поверхности электрода, пики наблюдаются при одних и тех же потенциалах.

Методом катодной инверсионной вольтамперометрии возможно определение и органических веществ по аналогии с неорганическими анионами.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия. Высокую заинтересованность имеет в настоящее время разновидность инверсионной вольтамперометрии – адсорбционная катодная инверсионная вольтамперометрия, или просто «адсорбционная инверсионная вольтамперометрия» (АДИВ). Данный метод базируется на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого вещества на поверхности электрода и дальнейшей регистрации вольтамперограммы образовавшегося соединения. Данным методом возможно концентрировать разнообразные органические вещества, а также ионы металлов в виде соединений с органическими лигандами, особенно серо- и азотсодержащими.

Концентрирование проводят в течение регулируемого времени при потенциале максимальной адсорбции лиганда, определяемого в подготовительных экспериментах.

Благодаря адсорбционному концентрированию можно определять соединения и вещества, которые из-за необратимой электродной реакции или отсутствия образования амальгамы не могут ни концентрироваться, ни определяться на ртутных электродах. К таким реагентам относят как органические вещества, так и ионы металлов, малорастворимых в ртути или электроннеактивных в интервале потенциалов поляризации ртутного электрода (алюминий, железо, кобальт, никель, титан, хром, молибден, вольфрам, сурьма, ванадий, уран и платиновые металлы). Для установление катионов таких металлов методом катодной инверсионной вольтамперометрии их возможно сконцентрировать на поверхности стационарного ртутного электрода в виде соединения с поверхностно-активным органическим лигандом. Кроме того, метод АДИВ пригоден для определения следов многих органических соединений.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия имеет непревзойденные метрологические характеристики: при времени предварительного накопления 60 с и при использовании дифференциального импульсного режима регистрации вольтамперограммы получается достигнуть пределов обнаружения на уровне 10^{-10} – 10^{-11} моль/л.

Высочайшая чувствительность этого метода базируется на том, что адсорбируемый объект остается на поверхности электрода, в то время как при применении метода анодной ИВ выделенный металл диффундирует вглубь ртутной пленки или ртутной капли. Следовательно, после адсорбционного

накопления коэффициент концентрирования, связанный с аналитической концентрацией на поверхности электрода, больше, чем после электролиза и образования амальгамы.

В совокупности, адсорбционная инверсионная вольтамперометрия – более производительный метод, чем анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ). Диапазоны устанавливаемых концентраций находятся на уровне нг/л (ч. на триллион, ppt). Следовательно, метод АдИВ по чувствительности сопоставим с такими инструментальными аналитическими методами, как масс-спектрометрия и нейтронный активационный анализ – методы, для которых необходимо гораздо более дорогостоящая аппаратура.

Немалая избирательность лигандов, используемых с целью предварительного концентрирования, определила и недостаток адсорбционной вольтамперометрии: в большинстве случаев возможно определение лишь одного элемента. В качестве исключений можно привести несколько примеров: может быть синхронное определение меди, никеля и кобальта в присутствии диметилглиоксима; меди, ванадия, железа и урана в присутствии пирокатехина. В последнее время возник новый интересный подход, разрешающий в какой-то мере одолеть этот недостаток – использование смеси лигандов. Едва ли этот прием можно считать универсальным, но иногда он может быть, безусловно, полезен. Так показана возможность одновременного определения шести элементов – меди, свинца, кадмия, никеля, кобальта, цинка – после их адсорбционного накопления в буферном растворе с рН 7,8, содержащем $2 \cdot 10^{-5}$ М 8-оксихинолина и $5 \cdot 10^{-4}$ М диметилглиоксима. Чувствительность определения всех указанных компонентов немного снижается по сравнению с применением индивидуальных лигандов, поскольку для наилучшего разрешения пиков на вольтамперограмме использовали буферный раствор с рН, неоптимальным для достижения максимальной чувствительности.

Главными источниками ошибок в методе адсорбционной вольтамперометрии являются: конкурирующая адсорбция ионов иных металлов, образующих соединения с применяемым лигандом; адсорбция прочих ПАВ, находящихся в анализируемом объекте (к примеру, в почвах и водах – гуминовые кислоты); конкурирующие взаимодействия определяемого иона с мешающим органическими и неорганическими лигандами, приводящие к сокращению сконцентрированного на электроде определяемого вещества.

С помощью УФ-облучения анализируемой пробы в присутствии окислителя разрушают природные органические соединения, мешающие как за счет конкурирующей адсорбции на электроде, так и за счет конкурирующего комплексообразования с ионом устанавливаемого вещества. С целью ликвидации конкурирующей адсорбции мешающих ионов необходимо улучшить условия адсорбционного накопления: рН, концентрацию лиганда, потенциал накопления.

Правильность инверсионных вольтамперометрических определений существенно зависит от тщательности выполнения условий эксперимента (использования высокочистых реактивов, чистоты электрохимических ячеек и т. д.). Это относится, в первую очередь, к определению элементов, обычно

присутствующих в пробах, например, железа, которые можно определять в пробах воды при содержании на уровне мкг/л с использованием пирокатехина в качестве лиганда. Варианты АдИВ различаются процессами комплексообразования и механизмом концентрирования.

Органический реагент-лиганд, подходящий для эффективного концентрирования ионов металлов на поверхности ртутного электрода, обязан иметь следующие качества:

1) являться поверхностно-активным, то есть он обязан или хемосорбироваться, или адсорбироваться на электроде (предпочтительно для того, чтобы адсорбция протекала мгновенно и обратимо);

2) избирательно взаимодействовать с определяемым ионом; реакция комплексообразования должна протекать стремительно;

3) формировать устойчивый адсорбированный комплекс, обладающий свойствами, пригодными для прямого или косвенного определения иона металла.

В качестве таких лигандов пригодны многие органические реагенты, например, реагенты с O- или N-донорными (8-гидроксихинолин, диоксими, гидроксизосоединения) и S-донорными (дитиокарбаминаты, меркаптохинолин) атомами.

Адсорбция нейтральных молекул на поверхности электрода зависит от внешнего (приложенного) напряжения, поскольку, как было показано Фрумкиным, энергия адсорбции связана с поверхностным зарядом, определяемым электродным потенциалом. Поэтому для адсорбции нейтральных молекул решающее значение имеет потенциал нулевого заряда на электрокапиллярной кривой ртути. Потенциал адсорбции нейтральных молекул можно найти экспериментально, регистрируя кривые поверхностного натяжения [3].

1.1.2 Аппаратное обеспечение метода инверсионной вольтамперометрии

Индикаторные электроды

Индикаторные электроды в инверсионной вольтамперометрии служат как для накопления определяемого соединения или иона из анализируемого раствора, так и для изучения процесса растворения. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами анализируемого раствора, его характеристики должны оставаться неизменными в течение всего процесса. Таким образом, предъявляются определенные требования к материалам, из которых изготавливаются индикаторные электроды.

Используются:

- стационарные ртутные электроды. Они обладают выгодной широкой катодной поверхностью рабочих потенциалов и электрохимическими свойствами. В настоящее время широкое распространение получили стационарные ртутные электроды на инертной подложке и ртутный пленочный электрод. Стационарные ртутные электроды на инертной подложке изготавливаются чаще всего из золота, серебра, платины, намного реже из обработанного

графита. При выборе материала, из которого будет изготавливаться электрод, необходимо учитывать его минимальную растворимость в ртути, смачиваемость ртутью, инертность. Ртутные пленочные электроды изготавливаются осаждением тонкой пленкой ртути на благородный металл, графит или электрод, а также вращающиеся электроды. Общим недостатком стационарных электродов является проникновение раствора внутрь капилляра. Однако, работа с данным видом капилляров удобна;

- ртутные капельные электроды. Он состоит из капилляра, соединенным с резервуаром, из которого поршнем (иглой) выдавливается ртуть и стабилизируется у его устья;
- твердые электроды из Ag, Pt, Au или графита. Применяются при работе в области положительных потенциалов, где наблюдается растворение ртути. При производстве электродов простые графитовые материалы необходимо пропитывать надлежащим способом (чтобы не происходило попадания раствора в поры) либо применять угольные пасты. Пиролитический графит, также именуемый стеклоглерод не требуют импрегнирования. При электролизе с твердыми электродами возникает оболочка на поверхности электрода: что приводит к появлению трудной ситуации, чем в случае амальгамных электродов. Формирование и растворение поверхностных пленок подчиняется сложным зависимостям; на них оказывают влияние структура и поверхностная энергия электрода, поверхностные каталитические явления, структура образовавшегося осадка. При изучении многокомпонентных систем зачастую появляются взаимные помехи и достигаемые границы обнаружения значительно шире, нежели с использованием ртутных электродов. С целью получения воспроизводимых результатов стоит соблюсти условие, чтобы площадь активной поверхности электрода была неизменной и воспроизводимо обновлялась. Данная трудность исключается специфично для каждого случая. Невзирая на данные недостатки, твердые электроды значительно увеличивают возможности инверсионных методов и в настоящее время усиленно исследуются;
- угольный пастовый электрод – особый тип твердого электрода. При надлежащей установке электрода допускается выдавливать угольную пасту, таким образом просто освежать активную поверхность, достигая высокой воспроизводимости. С целью изготовления угольной пасты применяется подходящий органический растворитель или силиконовое масло. В отдельных случаях данные вещества могут принимать участие в реакциях, которые совершаются при предварительном концентрировании определяемых соединений [4].

Подготовительные операции в инверсионном анализе

К методу инверсионной вольтамперометрии предъявляют высокие требования к чистоте применяемой посуды и реактивов, как и к прочим методам анализа следовых количеств. Также концентрация очень разбавленных растворов неустойчива: значительная часть анализируемого вещества может быть

адсорбированы стенками ячейки и частицами примесей. Поскольку применяется метод сравнения, адсорбционный и прочие эффекты, неодинаковые в анализируемом растворе и растворе сравнения, могут вызвать некоторые погрешности измерения. Отсюда, истинная концентрация вещества может сильно отличаться от номинальной концентрации стандартных растворов. Эту неточность нельзя удалить полностью, но можно существенно снизить. Также трудностью может являться невыраженное химическое равновесие и малая скорость реакции. Поэтому реакции могут протекать иначе, чем при высоких концентрациях веществ. Это важные факторы, которые следует учитывать при данном методе исследования [4].

Выбор электрода. Тип электрода в основном обуславливается типом реакции, используемой для предварительного накопления. Так, при определении тяжелых металлов используют стационарный ртутный электрод и для накопления применяют формирование амальгамы. Тип электрода находится в зависимости от концентрации определяемого элемента, состава образца, требуемой точности результата анализа либо от потребности в одновременном определении смеси компонентов [4].

Выбор состава основного электролита. При подборе состава основного электролита рекомендовано применять следующие аспекты:

- 1) концентрация электропроводящих ионов в растворе должна быть достаточной для того, чтобы не было зон омического уменьшения напряжения, подавления миграционного тока и сохранялась стабильность коэффициентов диффузии и активности;
- 2) компоненты основного электролита должны быть доступными и иметь достаточную чистоту или очищаться от примесей доступными способами;
- 3) достижение минимального предела обнаружения и наибольшей избирательности определения;
- 4) при выборе основного электролита необходимо учитывать, что ионная сила и количество соли в растворе оказывают влияние на силу тока и в определенной степени на потенциал полуволны;
- 5) необходимо помнить о влиянии поверхностно-активных веществ. Чаще всего с увеличением концентрации поверхностно-активных веществ уменьшается чувствительность определения [4].

Выбор потенциала предварительного накопления. Гипотетически потенциал электролиза возможно рассчитать, зная соответствующий потенциал полуволны в исследуемой среде, который примерно равно равновесному потенциалу, если концентрация в растворе и амальгаме равны. При инверсионном определении в конце стадии накопления концентрация металла в амальгаме значительно больше, чем в растворе, и при снижении отношения этих концентрация на один порядок потенциал смещается в катодную область.

На твердых электродах и тех же случаях, если при накоплении возникают поверхностные пленки, необходимо выбирать потенциал электролиза, опираясь

на эмпирически найденные зависимости, так как зачастую появляется перенапряжение либо недонапряжение [4].

Выбор продолжительности предварительного накопления. Чувствительность определения возможно увеличить повышением длительности электролиза. С целью сохранения прямой пропорциональности между количеством накопленного вещества и продолжительностью накопления электролиз не должен быть слишком продолжительным: концентрация определяемого элемента не должна значительно снижаться. Прямой пропорциональности между количеством осаждаемого вещества и продолжительностью электролиза не требуется. И в методе градуировочного графика, и в методе добавок единственно необходимым является следующее: продолжительность и другие условия электролиза должны быть одинаковыми во всех измерениях.

Эффективность электролиза с ростом его продолжительности снижается, следовательно, проводить электролиз более 1 часа не следует. У электродов, образованных висящей или лежащей ртутной каплей, проявляется диффузией осажденного металла в капилляр [4].

Пробоподготовка и пробоотбор. Правильные и хорошо воспроизводимые результаты анализа можно получить только в отсутствии значительных погрешностей, вносимых на стадиях пробоотбора и пробоподготовки. Необходимо, чтобы проба была представительной, а определяемый компонент был полностью переведен в требуемую форму.

Подготовка пробы воды для вольтамперометрического метода выполняется достаточно просто. Отбор пробы производят непосредственно на месте в сосудах из пластмассы или боросиликатного стекла, поверхность которых очищена азотной кислотой. Взвешенные частицы, которые могут содержаться на поверхностных водах, отделяют фильтрованием через мембранные фильтры. Затем пробу стабилизируют, подкисляя до pH 1–2 азотной или серной кислотой (ос.ч). если анализ пробы производится более чем через неделю после отбора, пробу следует хранить в холодильнике. При определении тяжелых металлов в водах лишь в редких случаях достаточно просто подкислить пробу, добавить фоновый электролит и провести определение. Чаще всего поверхностные воды содержат различные органические вещества, обладающие поверхностно-активными или комплексообразующими свойствами и, следовательно, мешающие определению. Такие вещества могут иметь природное или антропогенное происхождение. Их необходимо предварительно разрушить при помощи фотолиза под действие УФ-облучения или окислением в микроволновом поле.

УФ-фотолиз проходит по следующему механизму. При облучении из воды и пероксида водорода, специально добавляемого к пробе, образуются радикалы OH^\bullet и атомарный кислород, окисляющие органический углерод до CO_2 , а водород до H_2O . фотолитический процесс протекает тем полнее и быстрее, чем выше мощность УФ-облучения и чем меньше общее содержание органического углерода в пробе. Для разложения органических веществ в образцах поверхностных вод вместо УФ-облучения можно использовать окисление в

микроволновом поле. Микроволновое излучение протекает сквозь стенки сосуда и нагревает непосредственно саму пробу. При этом внутри сосуда возрастает давление и, следовательно, действие окислителей, добавляемых к пробе. В качестве окислителя наиболее эффективно использование смеси пероксодисульфата и щелочи. Под действием микроволнового поля органические вещества, содержащиеся в поверхностных водах, разлагаются быстрее, чем в ходе УФ-фотолиза [5].

1.2 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт, как один из токсичных объектов, является важным элементом природоохранного наблюдения, пищевого контроля и профилактической медицины, токсикологии и гигиены.

Кобальт принадлежит к числу нормируемых элементов в природных водах. ПДК кобальта в пресных водах составляет 10 мкг/дм³, а в морских – 5 мкг/дм³. Реальные же содержания кобальта в речных водах варьирует в диапазоне 0,1–0,7 мкг/л, в морских и океанических водах – 0,002–0,06 мкг/л [6].

Кобальт как микроэлемент нужен абсолютно всем живым существам. Имеется немало работ, касающихся значимости кобальта в физиологии растений: незначительные добавки кобальта ведут к существенному увеличению урожая и повышению его качества. В крови человека содержание кобальта составляет в среднем 0,238 мг/кг. Среднее поступление кобальта в организм человека с пищей около 0,03–0,3 мг в день, достаточно для нормального метаболизма низшей дозы 0,03 мг. Основной биологической ролью этого элемента считается его присутствие в молекуле витамина В₁₂, в которой его массовая доля составляет 4 %. Кобальт может способствовать развитию опухолей, он даже внесен в перечень канцерогенных агентов IARC (Агентства по исследованию рака Международной Организации Здравоохранения) [7].

В настоящее время ионы кобальта определяют достаточно разнообразными методами, такими как: гравиметрические, титриметрические, фотометрические, полярографические и другие.

1.2.1 Гравиметрические методы определения кобальта

Гравиметрические методы определения кобальта в основной массе малоизбирательны. Изучено множество труднорастворимых соединений кобальта, но совсем немногие из них только применяются для его выделения из раствора и дальнейшего взвешивания. Огромной ролью обладают способы определения кобальта взвешиванием в виде металла. Кобальт выделяют электролизом из растворов, содержащих аммиак, а также определяют осаждением в виде сульфида или гидроокиси, которые затем прокаливают в атмосфере водорода и взвешивают металлический кобальт.

Несколько гравиметрических методик определения базируется на образовании труднорастворимых солей, включающие групповые катионы кобальта различного состава.

Для осаждения кобальта и его дальнейшего гравиметрического определения используют различные органические соединения: щавелевой, оксинафтойной, антраниловой, бромантраниловой, аминафтаиновой, фенилтиогидантоиновой кислотами, диэтилдитиокарбаминатом натрия, 8-оксихинолином, бензохинальдиновой кислотой, бензимидазолом и другими [8].

1.2.2 Титриметрические методы определения кобальта

Наиболее популярные титриметрические способы установления кобальта основываются на реакциях окисления-восстановления и комплексобразования. Способы, сформированные в реакциях осаждения, сравнительно малочисленны и имеют незначительную значимость. Из восстановительных способов огромной популярностью пользуется метод окисления двухвалентного кобальта до трехвалентного гексацианоферратом калия в щелочной среде.

Основное превосходство способа состоит в том, что число препятствующих частиц идентификации элементов невелико и их воздействие легко и ликвидируется маскированием.

Кроме того известны перманганатометрические методы, а также технология осаждения кобальта щавелевой кислотой с дальнейшим титрованием соосажденного оксалата перманганатом.

Описаны параметрические способы установления кобальта. Для этого двухвалентный кобальт окисляют хлоридом железа в присутствии фенантролина до трехвалентного, далее эквивалентное кобальту количество ионов двухвалентного железа титруют раствором сульфата четырехвалентного церия.

Иная группа важных методов установления кобальта базируется на реакциях комплексобразования. Описаны методики прямого, а также непрямого титрования, при котором к раствору соли кобальта прибавляют избыток раствора комплексона III и затем непрореагировавший комплексон III оттитровывают раствором сульфата цинка или магния. Также, составлены методики титрования по вытеснению: к раствору комплексонатов магния, марганца или ванадия прибавляют анализируемый раствор соли кобальта и затем выделившиеся в результате вытеснения кобальтом ионы магния или марганца титруют раствором комплексона III обычным способом. Описан также метод титрования кобальта раствором диметилглиоксима [8].

1.2.3 Фотометрические методы определения кобальта

С целью количественного фотометрического определения кобальта большую роль имеют методы, базируемые на использовании органических соединений: 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, 1-нитрозо-2-окси-3,6-

нафталиндисульфокислота (нитрозо-R-соль), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота, изонитрозодигидрорезорцин (изонитрозодимедон), а также ряд оксинитрозосоединений– производные бензола, о-нитрозокрезол, 4-нитрозорезорцин, о-нитрозофенол и некоторые другие. Зачастую используют первые четыре реагента, как более чувствительные, доступные и избирательные. Их можно применять для определения кобальта в присутствии меди, никеля, железа и других катионов, которые хотя и образуют окрашенные соединения, однако легко разрушаются минеральными кислотами, в то время как комплексы кобальта устойчивы.

Реагенты, содержащие сульфогруппы, и их комплексы растворимы в воде. Труднорастворимые в воде нитрознафтолаты дают с ионами кобальта соединения, растворимые в органических растворителях, и позволяют изучать экстракционно-фотометрические методы, обладающие повышенной высокой чувствительностью.

Другую группу органических реагентов, подходящих для фотометрического определения кобальта, составляют соединения с аминогруппами: амины и аминокислоты. Эти реагенты менее чувствительны, чем оксинитрозосоединения, и применяются, как правило, только после отделения мешающих компонентов, как железо, медь, никель и др. Но иногда можно избежать мешающего влияния посторонних катионов, например, путем измерения оптической плотности при различных длинах волн.

Описано фотометрическое определение кобальта некоторыми азосоединениями, применяющимися в качестве индикаторов в комплексонометрии, а именно: с эриохромчерным А и 1-(2-пиридилазо)нафтолом (ПАН). Эти методы пригодны для определения от 1 мкг и выше кобальта.

Некоторые методы основаны на применении оксимов–метилглиоксима, триоксим-1,2,3-циклогексантриона, диацетилмонооксима, а-бензоилмонооксима, а-фурилмонооксима и др. Диметилглиоксим образует с солями кобальта растворимое соединение, причем окраска заметно усиливается и реакция становится значительно более чувствительной при добавлении бензидина, толидина и других ароматических аминов. На этих реакциях основаны некоторые методы количественного определения кобальта, и хотя их чувствительность довольно высока (десятые доли гамма кобальта), однако все они имеют тот недостаток, что посторонние катионы (медь, никель и др.) мешают определению.

Описаны также различные методы, при которых кобальт определяют измерение оптической плотности растворов хлоридов, сульфатов, перхлоратов и других неорганических солей кобальта. Эти методы малочувствительны и редко применяются. Чувствительность определения фотометрическими методами различна и зависит от выбранной длины волны (таблица 1.1) [8].

Таблица 1.1 – Чувствительность некоторых фотометрических методов определения кобальта различными реагентами

Реагент	Чувствительность, мкг/см ³	Оптическая плотность
Нитрозо-Р-соль	0,0019; 0,004	420; 520
2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо кислота	0,004	525
2-нитрозо-1-нафтол (хлороформ)	0,0042	530
о-нитрозорезорцин	0,0025	430
Роданид (изоамиловый спирт)	0,055; 0,009	620; 310
Роданид тетрафениларсония (хлороформ)	0,034	620
Соляная кислота (концентрированная)	0,2	625

1.2.4 Полярографические методы определения кобальта

В зависимости от характера электрохимического процесса на ртутном капельном или ином электроде полярографические методы для кобальта можно разделить на две группы. К одной группе причисляют способы, базирующиеся на восстановлении гидратированных или комплексно связанных ионов двухвалентного кобальта до металла. К другой группе причисляют способы, базирующиеся на восстановлении трехвалентного кобальта до двухвалентного состояния. В этих вариантах значительную роль содержит выбор электролита – фона для полярографирования.

Полярография двухвалентного кобальта исследовалась в растворах разных элементов: соляной и азотной кислот, хлорида калия, хлорида кальция, роданида калия, этилендиамина, винной, лимонной, салициловой и других оксикислот и иных солей, глицерина и прочих. Кроме того исследовалась полярография трехвалентного кобальта в форме аммиаката, комплексов с этилендиамином, глицином и аланином, цианидом калия, комплексом и прочими. Подъем восстановления трехвалентного кобальта вплоть до двухвалентного возникает при существенно большем положительном потенциале, нежели подъем восстановления двухвалентного кобальта до металла (таблица 1.2) [8].

Таблица 1.2 – Потенциал полувольт кобальта в растворах различных электролитов

Восстанавливаемый ион	Состав раствора	Потенциал полувольты, В
Кобальт двухвалентный		
Co(H ₂ O) ²⁺	0,5 М сульфат калия	-1,43
	1,0 М хлорид калия	-1,3
Co(CH ₃ OH) ²⁺	0,12 М хлорид лития и метиловый спирт	-0,9
Co(H ₂ O) ²⁺	0,4 М уксусная кислота, pH 2,7	-1,12
	1 М ацетатный буферный раствор, pH 4,6	-1,2
Co ²⁺	2 М тартрат калия-натрия	-1,33
	0,1 М фталевая кислота	-1,24
	1,0 М малонат натрия, pH 10	-1,59
	1,0 М малонат натрия, pH 14	-1,52

	1,0 М лактат натрия, рН 14	-1,62
Co ²⁺ (F)	0,5 М фторид натрия, рН 2,9–6	-1,38
Co ²⁺ (Cl)	5 М хлорид кальция	-0,82
Кобальт трехвалентный		
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	0,1 М перхлорат натрия	-0,25
	0,2 М сульфат калия	-0,46
	0,1 М хлорид калия	-0,25
Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ ³⁺	1 М сульфат калия + 0,005%-ный метиловый красный	-0,25

1.2.5 Другие методы определения кобальта

Каталитические способы никак не отыскали обширного применения с целью идентификации кобальта в разных веществах. Изучены методы установлены кобальта в растворах, не включающих мешающих частиц посторонних. Каталитические способы дают возможность обнаруживать и численно определять следы кобальта (порядка тысячных и десятитысячных долей гамма). Кобальт в слабощелочной среде обнаруживает очень сильное каталитическое действие по отношению к реакциям окисления некоторых органических веществ перекисью водорода, перборатом натрия и другими. В качестве таких органических соединений можно использовать ализарин и его производные, а также другие реагенты, содержащие две оксигруппы в орто-положении. Наибольшая чувствительность наблюдается при использовании боратного буфера в слабощелочной среде с рН 10–11, она также зависит от концентрации окислителя.

Определение ряда элементов методом нейтронной активации возможно с очень высокой чувствительностью. Для кобальта теоретически достижимая чувствительность составляет $5 \cdot 10^{-12}$ г.

В настоящее время разработаны методы определения небольших количеств кобальта путем облучения анализируемых образцов нейтронами в ядерных реакторах в горных породах, морских отложениях и метеоритах, в металлической сурьме, в электролитном цинке высокой чистоты, в алюминиевых сплавах, в железе, в кремнии высокой чистоты, в сталях, в биологических тканях и других материалах.

Описано применение спектроскопии для определения кобальта в облученных нейтронами образцах очень чистого кремния, железа, стали и других материалов.

Для определения кобальта методом изотопного разбавления его выделяют электролизом на аноде в виде окиси из раствора. Осадок взвешивают и измеряют его активность.

Возможно радиометрическое титрование кобальта с использованием дитизона или ферроцианида.

Разработан метод, основанный на измерении магнитной проницаемости анализируемых образцов[8].

Для определения малых концентраций кобальта используют высокочувствительные методы анализа, такие как атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Надежность, компактность и дешевизна оборудования, экспрессность и простота вольтамперометрических измерений без предварительных операций разделения и концентрирования в сложных по составу многокомпонентных системах делают метод ИВ наиболее успешным и перспективным среди других высокочувствительных методов для анализа в судовых и полевых условиях. Это особенно важно при проведении геологоразведочных и экологических исследований в океане, выполняемых в длительных рейсах. В морской геологии кобальт является одним из немногочисленных "маркеров" полезных ископаемых, залегающих на морских и океанических глубинах. Этот элемент является наиболее ценным компонентом конкреций [6].

1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Уникальным методом одновременного определения следовых количеств близких по свойствам элементов, таких, как никель и кобальт, является адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с использованием α -диоксимов. Особое место среди них занимает диметилглиоксим. Высокая адсорбционная способность диметилглиоксима на поверхности ртутного электрода позволила достигнуть весьма низких пределов обнаружения никеля и кобальта при относительно коротком времени концентрирования. Присутствие большинства других металлов при их естественном содержании в природных объектах не мешает из-за огромного различия в чувствительности. Очень важно, что при анализе жидких проб (любые типы воды, вытяжки из почв, соки, напитки) обычно не требуется специальной пробоподготовки, за исключением разбавления и, иногда, УФ-облучения для разрушения природных органических лигандов. Чаще других используют аммиачный буферный раствор, так как он позволяет установить оптимальное (для образования диметилглиоксиматов) значение pH, а реактивы, необходимые для его приготовления, легко очистить. Целесообразно использовать аммиачный буферный раствор с концентрацией 1,5–2,0 М. В этом случае кобальт практически полностью находится в виде диметилглиоксимата. Оптимальным является потенциал $-0,7$ В, поскольку при этом пик кобальта достигает максимальной высоты [9].

Также описывается использование в качестве органических реагентов для определения кобальта (3,5-дибром-2-пиридилазо)-1,3-диаминобензола и ниоксима, которые обладают очень низким пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-10}$, соответственно. Достижение столь низких пределов обнаружения обусловлено, кроме высокой адсорбции реагента и устойчивости образующегося комплекса, сочетанием адсорбционного концентрирования и каталитических токов, повышением длительности концентрирования до 360 с [10].

Наличие группы $-N=N-$ обуславливает электрохимическую активность гетероциклических азосоединений. Восстановление азогруппы на ртутном электроде протекает обратимо с участием двух электронов и двух протонов, и скорость электродного процесса контролируется диффузией азосоединения к электроду. Чувствительность определения при прочих постоянных условиях (состав и рН фона, площадь поверхности электрода, скорость перемешивания на стадии концентрирования) зависит от потенциала и времени адсорбционного концентрирования. Правильно выбрав значение потенциала электрода и время концентрирования, можно не только достичь весьма низких пределов обнаружения

$(2-5) \cdot 10^{-11}$ М при времени концентрирования 120–300 с, но и обеспечить достаточно широкий динамический интервал линейной зависимости пика от концентрации ионов металла в растворе. Используя 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол для определения кобальта на ртутном электроде, при потенциале концентрирования $-0,2$ В ($0,012$ М NH_4Cl-NH_3 (рН 11, NaOH); при минимальной концентрации кобальта $1,5 \cdot 10^{-10}$ М и времени накопления 60 с) и 4-[2-(5-бром-2-пиридилазо)-1,3-диоксинафталин для определения кобальта на ртутном электроде, при потенциале концентрирования $-0,9$ В ($0,15$ М NaOH + $0,003$ %-й тритон X-100; при минимальной концентрации кобальта $1 \cdot 10^{-10}$ М), удастся достичь весьма чувствительного и селективного определения [11].

Для описания электрохимических процессов, происходящих при взаимодействии диметилглиоксима и кобальта, в настоящее время не существует единого мнения. Основываясь на знании того, что кобальт и никель являются близкими по природе веществами и их определение методом инверсионной вольтамперометрии достаточно схоже, можно сослаться на литературные данные об исследованиях никеля.

Так, для описания образования комплекса диметилглиоксима кобальта можно предположить, что процесс происходит аналогично процессу образования комплекса диметилглиоксима никеля (схема 1.1).

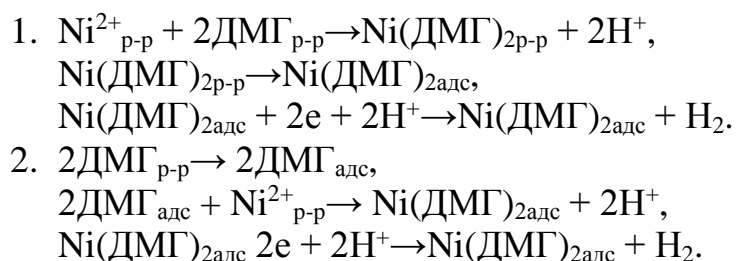


Схема 1.1 – Пути процессов адсорбционного концентрирования и формирования аналитического сигнала

Согласно данной схеме в результате восстановления диметилглиоксимата никеля происходит каталитическое выделение водорода из адсорбированного комплекса. Свободная электронная плотность кислорода компенсируется присоединением протонов из раствора, локализованных при отрицательном

потенциале вблизи поверхности электрода. Таким образом, при развертке потенциала комплексное соединение успевает не только электрохимически восстановиться, но и воспроизвести свою первоначальную структуру.

Показано, что процессы адсорбционного концентрирования и формирования сигнала осуществляются по двум параллельным путям.

На поверхности электрода адсорбируется комплексное соединение диметилглиоксимата никеля. Параллельно протекает конкурентный процесс адсорбции из раствора свободного ДМГ.

Изучены электрохимические и адсорбционные процессы при концентрировании комплекса Ni (II) с ДМГ из раствора 0,2–0,4 М КСl с применением углеродсодержащих электродов. Показано, что на поверхности электрода адсорбируется комплексное соединение никеля (II) с ДМГ. Параллельно протекает конкурентный процесс адсорбции из раствора свободного ДМГ. В области потенциала (–0,75)–(–1,5) В регистрируется сигнал, который соответствует электрохимическому восстановлению водорода в адсорбированном комплексном соединении диметилглиоксимата никеля и является аналитически сигналом никеля [12].

Большая часть исследований по определению кобальта данным методом описана при использовании в качестве индикаторного электрода – ртутного электрода. Это обусловлено тем, что из-за высокого перенапряжения водорода ртуть почти идеально поляризуема в широком диапазоне потенциалов в катодной области, что позволяет регистрировать катодные токи при потенциалах до –1,5 В даже в кислых растворах. Другим существенным моментом является агрегатное состояние ртути, позволяющее легко воспроизводить величину площади поверхности любой модификации ртутного индикаторного электрода. Но есть и существенный недостаток – высокая токсичность паров ртути [13].

В работе [14] М.А. Brett показал, что определение кобальта при помощи тонкопленочного ртутного капаящего электрода с использованием в качестве органического реагента – ниоксима происходит весьма успешно, при достаточно простой экспериментальной процедуре. Эксперимент выполняли для процессов совместного осаждения и предварительного осаждения пленок ртути с диметилглиоксимом в среде с аммиачным буфером. Хорошие пики были получены для осаждения *in situ*, зависимость от времени была небольшой. Условия для определения металла были следующие: образование ртутной пленки в течение пятиминутного электроосаждения в присутствии 0,1 М нитрата калия; адсорбционное накопление при –0,7 В; отрицательное скачкообразное дифференциальное сканирование импульсов от –0,8 В до уменьшения комплекса при скорости сканирования 2 мВ/с

Использование тонкопленочного ртутного капаящего электрода описывается в статье [15]. Основным достоинством его использования авторы отмечают возможность обновление капли ртути перед каждым аналитическим циклом во избежание накопления нерастворимых органических соединений со временем, которые могли бы уменьшить чувствительность определения. Исследования

проводили на воде Северного Средиземноморья. Отмечается, что получена высокая чувствительность определения кобальта 0,002 мг/л с использованием комплексов диметилглиоксима. При концентрации 0,050 мг/л, стандартные отклонения для повторного анализа 2 %. Линейность калибровочной кривой, полученная в ходе метода стандартных добавок составляла ± 1 % для кобальта.

В публикации Carlos Rojas, Verónica Arancibia [16] описывают использование ртутного электрода для определения кобальта в присутствии никеля и цинка. Исследуемая вода отбиралась у берегов Тихого океана. В качестве органического реагента использовали пиррогаловый красный (PR), который образует комплекс с Co со стехиометрией металл:лиганд 1:1, координация может происходить через гидроксильные группы в положениях 4 и 5 или через гидроксильные группы в положениях 3 и 4 в зависимости от pH. Во время вольтамперометрического сканирования свободный PR демонстрирует один пик приблизительно при $-0,97$ В и небольшим сигналом при $-1,02$ В. Положение пиков зависит от pH, что свидетельствует об участии гидроксильных протонов в процессах восстановления. Для того чтобы выбрать оптимальное значение pH, при котором достигается пиковый ток комплекса Co-PR, и существует минимальное перекрытие между свободным лигандом и комплексом, влияние pH среды изучали в диапазоне 6,0–10,0, используя буферы Робинсона. Пиковые потенциалы как кобальта, так и пика свободного PR смещались в сторону более отрицательных значений с увеличением pH, а максимальный пиковый ток был получен при pH 7,8. При pH меньше 6,0 чувствительность несколько ниже, поскольку вторая гидроксильная группа протонирована. Результаты показывают, что пиковый ток увеличивается с увеличением концентрации лиганда до 1,5–2,0 мкмоль/л, тогда как при более высокой концентрации PR пиковый ток остается почти постоянным, что указывает на то, что лиганд не конкурирует с комплексом на поверхности ртутного электрода. Также были оценены влияние адсорбционного потенциала и времени. Изучено влияние потенциала адсорбции на пиковый ток в диапазоне от 0,00 до $-0,80$ В. Пиковый ток максимален между $-0,20$ и $-0,50$ В. Однако он немного уменьшился, когда потенциал был изменен на $-0,60$ В. Потенциал накопления $-0,40$ В дает лучшую чувствительность и был выбран для дальнейших измерений. Эффект времени накопления рассматривался в диапазоне 0–350 с. Учитывая скорость измерения, для дальнейших исследований использовали время накопления 60 с, но при анализе реальных образцов более высокие времена могут быть использованы для достижения хорошей чувствительности.

В работе [17] рассмотрено определение кобальта в морской воде с использованием ртутного капаящего электрода. Для анализа использовали аммиачный буферный и спиртовой раствор диметилглиоксима с pH смеси 9,2. Адсорбционное накопление кобальт-диметилглиоксим проводили при $-0,70$ В или $-0,96$ В в условиях контролируемого массообмена с временем накопления 100–360 с. Перемешивание во время этого этапа было «медленным» (500 Гц). Для каждого прогона применяли свежее падение Hg. В конце первого этапа оставалась стадия отдыха 20 с без перемешивания; затем электродный потенциал

сканировался при $-1,30$ В при $0,020$ В/с и записывалась вольтамперограмма. Пик восстановления адсорбированного комплекса был хорошо определен даже при следовых количествах кобальта.

Определение кобальта при помощи ртутного электрода в $0,1$ М аммиачном буферном растворе, $5 \cdot 10^{-5}$ М ниоксима и $0,2$ М сульфате натрия рассматривают Andrzej Bobrowski, Jerzy Zarębski, Agnieszka Krylicka в своей публикации [17]. Объектом исследования являлся биологический материал: волосы, устричная ткань, бычья печень и восточные листья табака. Выполненный с применением потенциала $E_{\text{нак}} = -0,75$ В для $t_{\text{нак}} = 60$ с при перемешивании. Было доказано, что данный метод с ниоксимом и нитратом для определения следовых количеств кобальта является чувствительным и селективным.

Также описаны методы с использованием цельнометаллических электродов, но они не нашли широкого применения, поскольку чувствительность определения с их помощью довольно низка, а стоимость весьма высока [13].

Активно развивается использование пастовых электродов. Они изготавливаются на основе углеродной пасты, пластифицированной глицерином и жидким парафином или нуйола с тонким графитовым порошком и катионообменной смолой вводят диметилглиоксим. Из неостывшей пасты формируют электрод нужной формы. Достоинством таких электродов является пригодность определения кобальта, не только в водных, но и в других растворах, например, в низших спиртах и других полярных растворителях [13].

Исследовано электрохимическое поведение Co (II) на различных типах твердофазных электродов в присутствии органических реагентов. Наиболее распространенными и чувствительными реагентами для определения Co (II) является диметилглиоксим (ДМГ). Поэтому при выборе электрода исследовали системы $\text{Co(II)} - \text{ДМГ}$. Регистрировали серию вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от $1,0$ до $-2,0$ после последовательного введения в фоновые растворы органических реагентов и ионов определяемого элемента в различных концентрациях. В результате проведения такого эксперимента было установлено, что при использовании толстопленочного электрода, изготовленного на основе графитсодержащих чернил и стеклоуглеродного электрода на вольтамперограммах в изучаемой области потенциалов токи комплекса Co (II) с реагентом не появляются. При использовании толстопленочного графитсодержащего электрода, модифицированного каломелью и ртутных пленочных электродов токи окисления-восстановления комплекса Co (II) также отсутствуют. Такие токи наблюдаются только при использовании импрегнированного графитового электрода (ИГЭ) и толстопленочного электрода, изготовленного на основе графитозпоксидной пасты (ТГЭ-2). Для выбора электрода было проведено сравнение величины и воспроизводимости аналитических сигналов (АС) комплексов, полученных в результате электролиза растворов, содержащих фоновый электролит, органический реагент и $0,2$ мкг/дм³ Co (II) , при потенциале $-0,75$ В в течение 30 с. Проведенный эксперимент показал, что АС комплекса Co (II) с ДМГ был лучше выражен и имел большую величину при использовании ТГЭ-2 по сравнению с ИГЭ.

Впервые установлено, что наибольшую чувствительность и селективность по отношению к Co (II) обеспечивает толстопленочный графитсодержащий электрод в присутствии нитрозо-Р-соли. При восстановлении органических реагентов и их окисленных форм регистрируются от одного до двух пиков. Исключение составляет 8-оксихинолин, токи которого в буферных растворах с $pH > 6,8$ не появляются на вольтамперограммах. Введение в фоновые электролиты, содержащие ДМГ, 1-нитрозо-2-нафтол и нитрозо-Р соль, ионов кобальта вызывает появление одного пика на вольтамперограмме в области потенциалов ($-1,25 \pm 0,15$) В в случае ДМГ, и в области потенциалов ($-0,63 \pm 0,17$) В при использовании 1-нитрозо-2-нафтола и нитрозо-Р-соли. В присутствии 8-оксихинолина пик комплекса кобальта не наблюдается.

Показано, что процессу электрохимического превращения Co (II) на толстопленочном графитсодержащем электроде предшествует химическая реакция окисления Co (II) до Co (III) кислородом воздуха с образованием комплекса в объеме раствора с соответствующим органическим реагентом.

Установлено влияние различных факторов (состава фонового электролита, кислотности раствора, потенциала и времени концентрирования, скорости развертки потенциала, концентрации органического реагента, влияния посторонних ионов) на аналитический сигнал кобальта. Выбраны оптимальные условия концентрирования и определения. Данные представлены в таблице 1.3.

Расчитан предел обнаружения кобальта ($0,4 \text{ нг/дм}^3$) в присутствии органических реагентов на толстопленочных графитсодержащих электродах. Линейность градуировочных зависимостей сохраняется в диапазоне $0,001\text{--}0,1 \text{ мкг/дм}^3$ для Co (II). Разработана методика с использованием толстопленочным графитсодержащим электродом, который обладает хорошей воспроизводимостью. Этот электрод нетоксичен, прост в применении, обладает хорошей адсорбционной способностью, легко регенерируемой поверхностью. Возможно использовать в портативных, проточных и автоматических системах с дистанционным управлением [6].

Таблица 1.3 – Оптимальные условия концентрирования и определения кобальта

Параметр	Кобальт	
Электрод	ТГЭ	
Фоновый электролит	0,01 моль/дм ³ цитратный буфер (pH 5,0)	
Концентрация реагента	$5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³ 1-нитрозо-2-нафтол	$5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³ нитрозо-Р соль
$E_{\text{конц}}$, В	0,1	0,3
$t_{\text{конц}}$, с	От 3 до 60	От 3 до 30
v , В/с	0,05	0,1

Предложен безртутный толстопленочный графитсодержащий электрод для определения кобальта (II) методом инверсионной вольтамперометрии с

применением в качестве органического реагента – нитрозо-R-соль, которая обеспечивает наиболее высокую эффективность процессов концентрирования и определения кобальта (II) по сравнению с другими органическими реагентами при использовании этого электрода. Предел обнаружения кобальта (II) данным методом составляет $7,3 \cdot 10^{-12}$ М (или 0,4 нг/л) при продолжительности концентрирования 30 с [19].

Исследование безртутных электродов в связи с их достоинствами набирают большую популярность и широко используются для анализа природных и технологических объектов (таблица 1.4) [13].

Таблица 1.4 – Примеры использования безртутных электродов для анализа природных и технологических объектов для определения кобальта

Объект анализа	$E_{\text{пик}}, C_{\text{min}}, t_{\text{адс}}$	Условия определения (фон, $E_{\text{адс}}$)
Железная руда, фосфорные удобрения	-1,1 В, $1 \cdot 10^{-10}$ М, 60 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{адс}} = -0,7$ В

Продолжение таблицы 1.4

Объект анализа	$E_{\text{пик}}, C_{\text{min}}, t_{\text{адс}}$	Условия определения (фон, $E_{\text{адс}}$)
Дюралюминий, железная руда, речная вода	-1,1 В, $1,2 \cdot 10^{-9}$ М, 150 с	0,2 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $8 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{адс}} = -0,7$ В
Почва	-1,12 В, $1,2 \cdot 10^{-9}$ М, 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, $E_{\text{адс}} = -0,72$ В
Стоки металлургического производства	-1,075 В, $1 \cdot 10^{-8}$ М, 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 11); 0,04 М ДМГ, $E_{\text{адс}} = -0,7$ В
Дождевая вода, чай	-1,1 В; $2,8 \cdot 10^{-10}$ М, 120 с	0,1 М $\text{NH}_3 + 0,1$ М пиперазин-N,N'-бис(2-этансульфоновая) кислота, рН 7,4, $5 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, $E_{\text{адс}} = -0,7$ В

Для решения поставленных задач целесообразно из всех факторов, влияющих на высоту пиков вольтамперограмм изучаемых элементов, выбрать правильный состав и концентрацию буферной смеси, а также органический реагент.

Как известно, в природных объектах кобальту сопутствуют железо, никель, хром, марганец, медь и некоторые другие металлы. Ижевцова О.В. в своей работе описывает метод определения кобальта при мешающем влиянии посторонних металлов по изменению величины аналитического сигнала. Результаты исследования приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Мешающее влияние посторонних ионов на определение кобальта

Мешающий ион	$C_{\text{иона}}/C_{\text{Co}}$
Ni (II)	5000
Fe (III)	1000
Zn (II)	1200
Mn (II)	550
Pb (II)	300
Mo (VI)	200
As (II)	10
Hg (II)	50
Se (IV)	200
Sb (III)	15
Cd (II)	1300
Cu (II)	500

Показано, что основными мешающими элементами при определении кобальта являются As (III) и Sb (III). Устранить это влияние возможно с помощью УФ-облучения, в результате которого As (III) и Sb (III) окисляются до As (V) и Sb (V), становясь электрохимически неактивными [6].

Для определения кобальта методом ИВ широко используют различные типы ртутных электродов. Известные к настоящему времени безртутные электроды не могут обеспечить чувствительный, селективный и экспрессный анализ природных вод на содержание Co (II). Введение во многих странах мира запрета на использование металлической ртути в анализе делает актуальным разработку новых простых, экспрессных, высокочувствительных и селективных методик определения Co (II) с использованием экологически безопасных сенсоров [6]. В качестве такого сенсора был выбран углеситалловый электрод, ранее не встречавшийся в литературных источниках при определении кобальта инверсионным вольтамперометрическим методом. Успешность использования диметилглиоксима в качестве органического реагента для определения кобальта не вызывает сомнений. Описано немало работ, где применение диметилглиоксима давало высокую чувствительность, селективность, правильность полученных результатов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

- 1 Вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» в комплекте с IBM совместимым компьютером, программное обеспечение для «Экотест-ВА». Анализатор комплектуется электродами или электрохимическим датчиком:
 - электрохимический датчик с вращающимся дисковым электродом из углесталлового материала «Модуль ЕМ – 04»;
 - электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный типа ЭВЛ 1М 3.1 в качестве электрода сравнения;
 - вспомогательный стеклоуглеродный электрод в виде стаканчика.
- 2 Весы аналитические «Pioneer» (1-го класса).
- 3 Дистиллятор или аппарат для перегонки воды.
- 4 рН-метр типа «Эксперт рН».
- 5 Микродозаторы с переменным объемом 10–100 мм³, 100–1000 мм³, 1000–5000 мм³ и пределом допускаемой погрешности измерения не более $\pm 2\%$.

2.2 Реактивы

- 1 Кислота соляная, ос.ч.
- 2 Калий хлористый, х.ч.
- 3 Кислота азотная, ос.ч.
- 4 Ртуть (II) азотнокислая одноводная, ч.д.а.
- 5 Вода дистиллированная
- 6 Спирт этиловый ректификованный, технический
- 7 Аммоний азотнокислый, х.ч.
- 8 Натрия гидроокись, х.ч.
- 9 Диметилглиоксим, х.ч.

2.3. Приготовление растворов

Дистиллированную воду получают путем дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709, в лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла.

Насыщенный раствор хлорида калия

На технических весах взвешивают $(175,0 \pm 0,1)$ г хлорида калия, количественно переносят в мерную колбу, растворяют при нагревании в 500 мл дистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют и хранят в контакте с небольшим количеством кристаллов хлористого калия. Срок хранения 6 месяцев.

Кислота соляная, 1 М раствор

С помощью мерного цилиндра отбирают 82,6 мл концентрированной соляной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л,

наполовину заполненную дистиллированной водой, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 год.

Раствор иона кобальта, 100 мкг/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят навеску иона кобальта 0,4770 г, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Раствор иона никеля, 100 мкг/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят навеску иона кобальта 0,4784 г, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Гидроксид натрия, 2,5 М раствор

Навеску гидроксида натрия ($10,0 \pm 0,1$) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в дистиллированной воде. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Ртуть (II) азотнокислая, 0,02 М раствор

На аналитических весах взвешивают ($0,685 \pm 0,001$) г реактива одноводного нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 15 мл 7 М азотной кислоты. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темноте. Срок хранения 6 месяцев.

Спиртовой раствор диметилглиоксима 0,1 М раствор

Навеску диметилглиоксима ($0,12 \pm 0,001$) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют небольшими порциями этиловый спирт до полного растворения навески, затем спиртом доводят раствор до метки и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Щелочной раствор диметилглиоксима 0,1 М раствор

Навеску гидроксида натрия ($2,5 \pm 0,1$) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 40 мл воды. Навеску диметилглиоксима ($0,5806 \pm 0,001$) г количественно переносят в мерную колбу с раствором щелочи перемешивают до полного растворения навески, затем водой доводят раствор до метки и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Нитрат аммония, 2,5 М раствор

Навеску нитрата аммония ($20,0 \pm 0,1$) г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в дистиллированной воде. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и отфильтровывают. Срок хранения 1 месяц.

Фоновый раствор

В колбу вместимостью 100 мл помещают 40 мл 2,5 М раствора аммония азотнокислого, 15 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем добавляют 20 мл 2,5 М гидроксида натрия, после перемешивания добавляют 7,5 мл 0,1 М раствора диметилглиоксима, снова перемешивают и добавляют 10 мл 0,02 М раствора ртути азотнокислой. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

Концентрированный фоновый раствор (ДМГ_{щелочной})

В колбу вместимостью 100 мл помещают 40 мл 2,5 М раствора аммония азотнокислого, 15 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем добавляют 20 мл 2,5 М гидроксида натрия, после перемешивания добавляют 7,5мл 0,1 М щелочного раствора диметилглиоксима, снова перемешивают и добавляют 10 мл 0,02 М раствора ртути азотнокислой. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

2.4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

2.5 Подготовка электродов

Рабочий углесталловый электрод

Перед работой торец электрода протирают фильтровальной бумагой, смоченной в этиловом спирте. Перед измерением три раза ополаскивают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. Электрод хранят погруженным в этиловый спирт, в склянке с притертой пробкой.

Электрод сравнения

Электрод сравнения ЭВЛ 1М 3.1 заполняют насыщенным раствором хлористого калия, таким образом, чтобы не было пузырьков воздуха. При первом заполнении электрод выдерживают не менее 24 часов. Перед измерением электрод три раза ополаскивают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. Между измерениями электрод хранят в насыщенном растворе хлористого калия.

2.6 Подготовка к работе анализатора «Экотест-ВА»

Анализатор «Экотест-ВА» подключают к персональному компьютеру согласно «Руководству по эксплуатации» на анализатор. Установление программного обеспечения и запуск программы анализатора проводят в соответствии с «Руководством по эксплуатации» на анализатор и описанием программы. Разъемы электродов подключают к соответствующим разъемам на передней панели анализатора «Экотест-ВА» по двухэлектродной схеме измерения

(микроэлектрод – рабочий электрод, хлорсеребряный – вспомогательный). Электроды закрепляют в штатив и опускают в стеклянный стаканчик. При использовании микроэлектрода анализ не требует перемешивания анализируемого раствора. Возможно использовать объемы пробы от 5 мл.

В соответствии с «Руководством по эксплуатации» на анализатор «Экотест-ВА» устанавливают программное обеспечение и запускают программу согласно «Руководству оператора». Параметры электрохимического измерения устанавливают согласно таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры измерений, устанавливаемые на анализаторе

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Скорость развертки потенциала	мВ/с	от 50 до 100
Начало развертки потенциала	мВ	минус 700
Конец развертки потенциала	мВ	минус 1700
Потенциал накопления	мВ	минус 800
Продолжительность накопления	с	130
Мешалка		вкл.
Потенциал очистки электрода	мВ	0
Продолжительность очистки электрода	с	130
Диапазон измерения тока	мкА	200/2
Амплитуда модуляции	мВ	30
Частота модуляции	Гц	25

2.7 Регистрация и обработка вольтамперограммы контрольной пробы

2.7.1 Регистрация вольтамперограммы

1. В электрохимическую ячейку помещают 20 мл воды и 5 мл фонового раствора, опускают электроды.

2. Работу с управляющей программой проводят согласно «Руководству оператора». Параметры электрохимического измерения устанавливают согласно таблице 2.1, либо загружают стандартную методику анализа, заложенную в программное обеспечение.

3. Активируют команду «Старт» для начала измерений.

4. После окончания измерений электродную систему ополаскивают дистиллированной водой, электроды протирают фильтровальной бумагой.

2.7.2 Обработка вольтамперограммы

Измерение площади или высоты аналитического сигнала ионов металла проводят в соответствии с «Руководством оператора». Повторяют измерение и обработку вольтамперограммы раствора не менее 3-х раз до сходимости результатов, т.е. пока относительная разность высот пиков в двух последних вольтамперограммах не будет превышать 5 % от высоты пика.

Обработка результатов измерений

Концентрации ионов металла в анализируемом растворе пробы (C_m) (раствор в электрохимической ячейке) рассчитывают по формуле:

$$C_m = (S_x - S_\phi) C_d V_d / [(S - S_x)V + S V_d], \quad (1)$$

где C_m – концентрация ионов металла в анализируемом растворе пробы (в электрохимической ячейке), мкг/л;

S_x – площадь пика ионов металла в анализируемом растворе пробы;

S_ϕ – площадь пика ионов металла в растворе контрольной пробы;

C_d – концентрация добавленного стандартного раствора ионов металла, мкг/л;

V_d – объем добавки стандартного раствора ионов металла, мл;

S – площадь пика ионов металла в анализируемом растворе пробы с добавкой стандартного раствора ионов металла;

V – объем раствора в ячейке до внесения добавки, мл, ($V = 25$ мл).

Расчет проводят для каждой из трех параллельных проб, получая C_1 и C_2 соответственно, выражая значения в мг/л.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За основу определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии взята методика фирмы «Эконикс-Эксперт» к вольтамперометрическому анализатору «Экотест-ВА» [20]. При воспроизведении данной методики не удалось получить сформированные пики, соответствующие сигналу кобальта, которые должны находиться в диапазоне 1000–1050 мВ (рисунок 3.1).

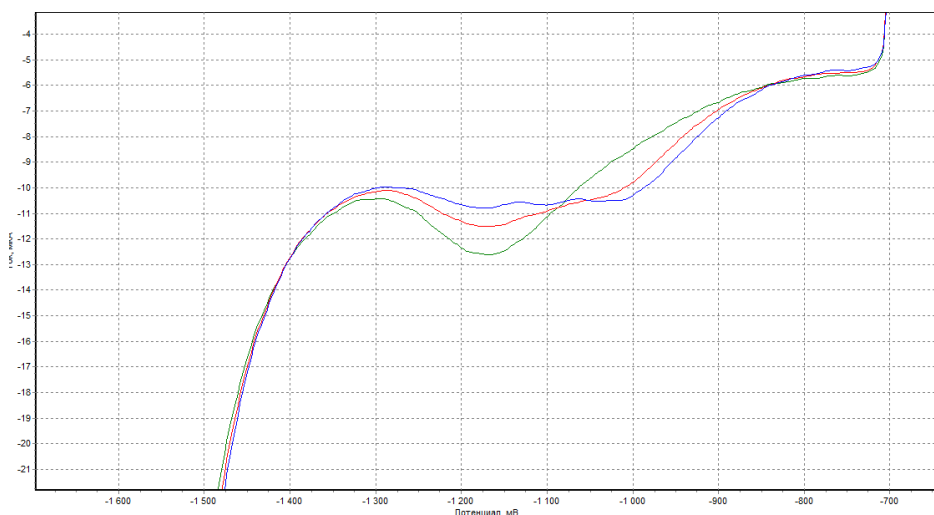


Рисунок 3.1 – Вольтамперограмма при воспроизведении методики определения кобальта

Исходя из литературных данных известно, что величина аналитического сигнала (АС) зависит от некоторых факторов: концентрации диметилглиоксима (ДМГ), концентрации кобальта, потенциала накопления и очистки, времени накопления, рН анализируемого раствора, а также мешающего влияния ионов других тяжелых металлов.

3.1 Влияние концентрации диметилглиоксима на определение кобальта

В методике разработчики рекомендуют устанавливать концентрацию ДМГ $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Однако, авторы в статье [9] предлагают использовать интервал заданной концентрации ДМГ значительно больший по значению, а именно от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для изучения влияния концентрации ДМГ было проведено исследование зависимости аналитического сигнала от концентрации спиртового раствора ДМГ в диапазоне от $4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В электрохимическую ячейку поместили стандартный раствор кобальта с постоянной концентрацией $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л и переменные добавки спиртового раствора ДМГ с концентрацией 0,1 моль/л, остальные действия проводили согласно п. 2.7.1. Приготовление растворов

описано в п. 2.3. Данные исследования представлены на рисунке 3.2 и в таблице А.1.

Нами показано, что при увеличении концентрации ДМГ увеличивается площадь пика кобальта и, достигая значение концентрации $(1,9-2,9) \cdot 10^{-3}$ моль/л, соотношение концентраций кобальта к ДМГ при этом 2900–4000 см. рисунок 3.2, дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению площади пика кобальта. Стоит отметить, что при концентрации менее $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л АС отсутствовал. Полученная кривая имеет вид кривой максимума, в литературных данных [6] зависимость концентрации ДМГ от величины АС описывают кривой насыщения.

Наличие максимума на кривой можно объяснить тем, что для растворения ДМГ используется этиловый спирт. Как отмечено Хенце Г. [5], на определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии влияют некоторые посторонние вещества: ПАВ, гуминовые кислоты и некоторые органические соединения.

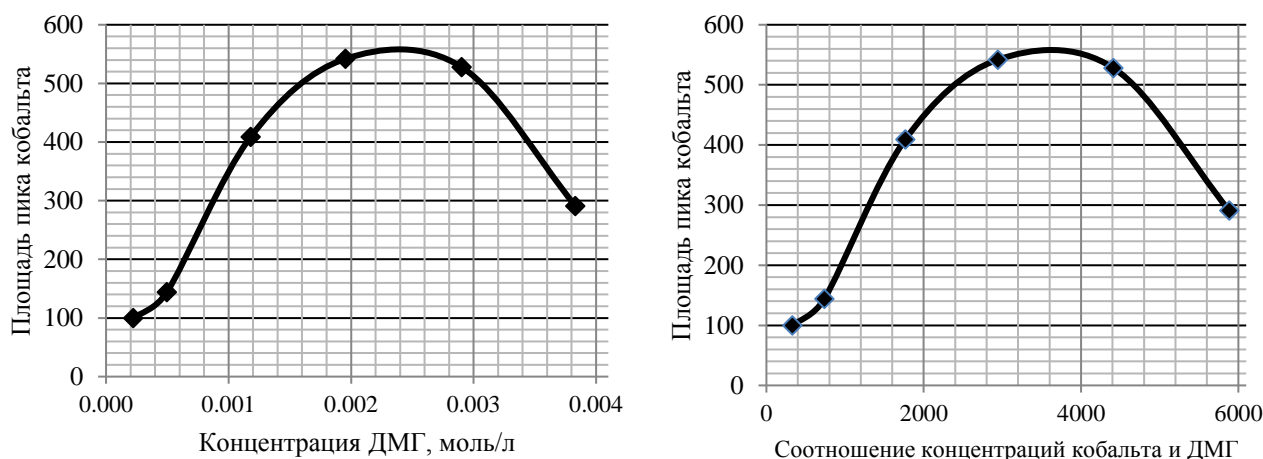


Рисунок 3.2 – График зависимости площади пика кобальта от концентрации спиртового раствора ДМГ и соотношения концентраций кобальта и ДМГ (концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Для подтверждения данного предположения проведено исследование влияния спирта на величину АС. В электрохимическую ячейку добавляли переменные объемы этилового спирта от 0 до 2 мл, концентрация кобальта оставалась постоянной – $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, остальные действия проводили согласно п. 2.7.1. Приготовление растворов описано в п. 2.3. Данные приведены на рисунке 3.3 и в таблице А.2.

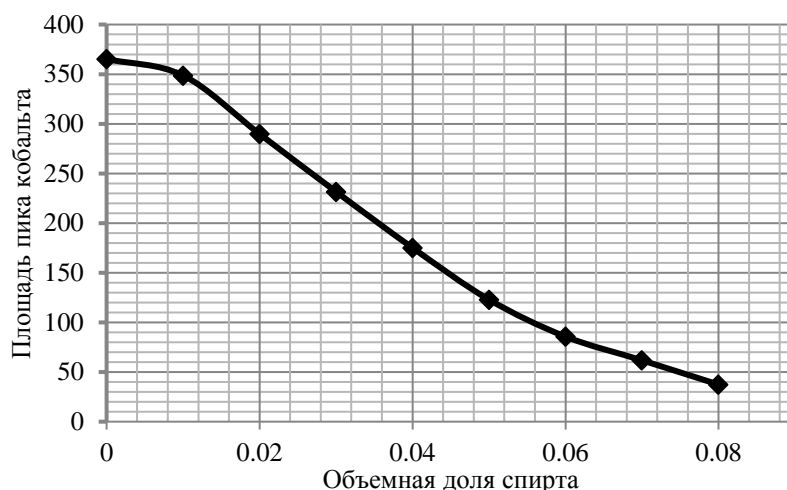


Рисунок 3.3 – График зависимости площади пика кобальта от объемной доли спирта (концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Как видно из рисунка 3.3, при увеличении объемной доли спирта от 0 до 0,08 площадь пика кобальта снижается примерно в 10 раз.

Присутствие этилового спирта в анализируемом растворе также влияет на линейность градуировочного графика. Установлено, что при увеличении добавляемого объема спирта от 0 до 1,5 мл, возрастает отклонение от линейности, что делает невозможным определение содержания кобальта методом добавок и по градуировочному графику (рисунок 3.4, таблица А.3).

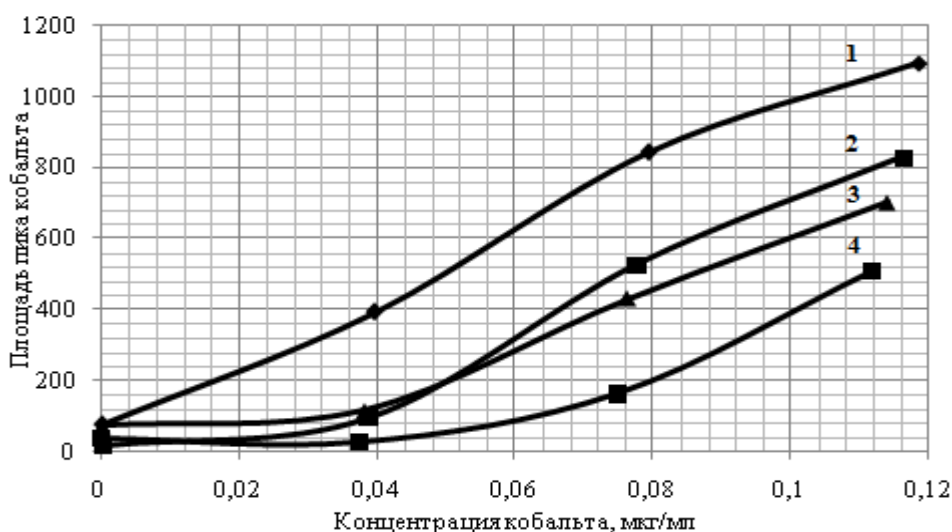


Рисунок 3.4 – График зависимости площади пика кобальта от концентрации кобальта в присутствии спирта (1 – объем спирта 0 мл, 2 – объем спирта 0,5 мл, 3 – объем спирта 1 мл, 4 – объем спирта 1,5 мл)

На рисунке 3.5 и в таблице А.4 показана относительная погрешность определения кобальта методом добавок при различных объемных долях спирта.

Как видно, при увеличении объемной доли спирта от 0 до 0,06 увеличивается относительная погрешность определения кобальта практически в 5 раз.

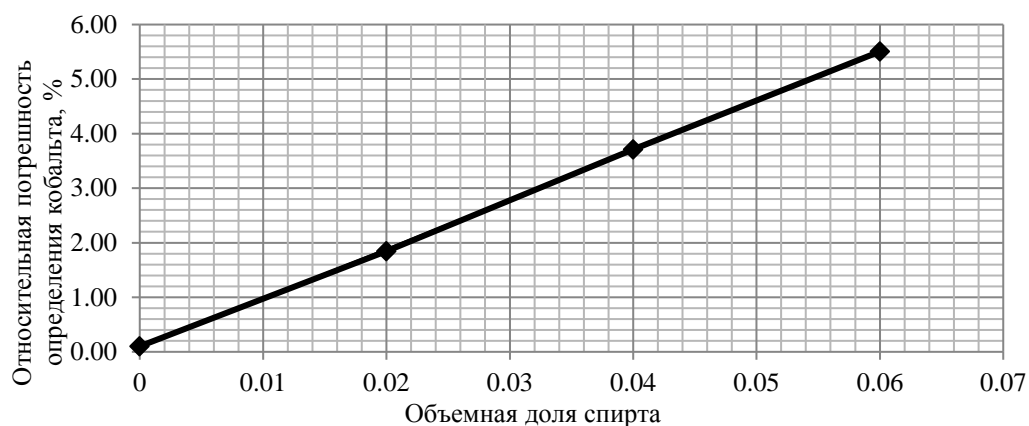


Рисунок 3.5 – График зависимости относительной погрешности определения кобальта от объемной доли спирта (концентрация ДМГ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Для подтверждения выдвинутой гипотезы об устранении влияния спирта на площадь пика кобальта приготовили раствор диметилглиоксима с использованием щелочи по методике, описанной в п. 2.3. Использование щелочного раствора ДМГ привело к увеличению площади пика кобальта в 2–3 раза, кривая приняла вид кривой насыщения (см. рисунок 3.5). Установлено, что оптимальной концентрацией щелочного раствора ДМГ стоит принять значение не менее $(1-2) \cdot 10^{-3}$ моль/л, максимальное соотношение концентраций кобальта к ДМГ при этом 1700–2900.

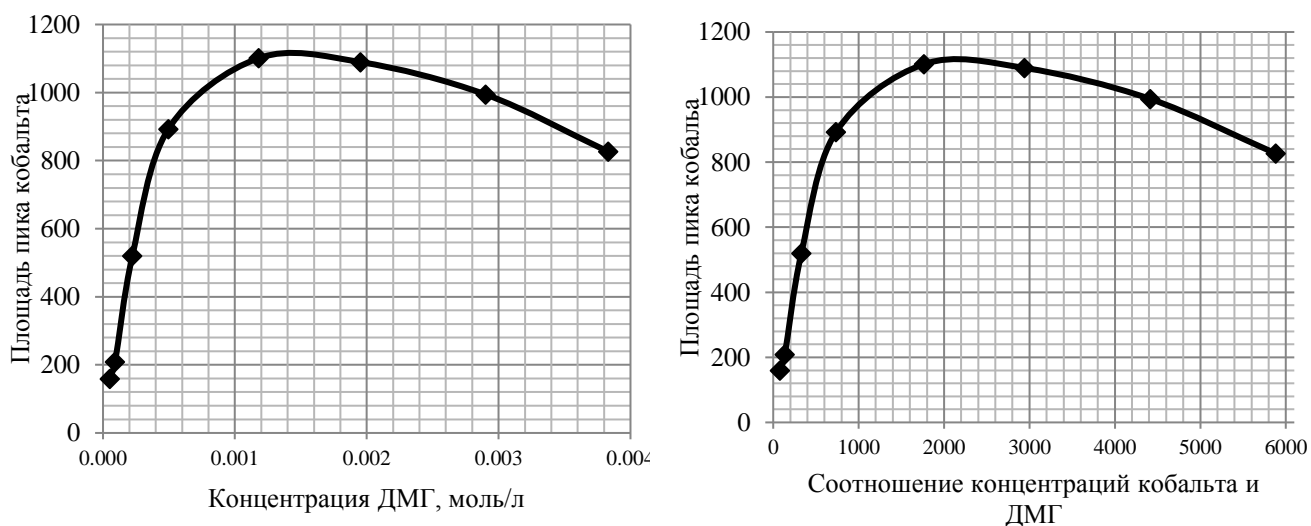


Рисунок 3.5 – График зависимости площади пика кобальта от концентрации щелочного раствора ДМГ и соотношения концентраций кобальта к ДМГ (концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

В ходе данного исследования нами было установлено, что при приготовлении буферного раствора для растворения ДМГ лучше использовать щелочь, так как это приводит к увеличению аналитического сигнала и правильности определения. Также концентрацию ДМГ в ячейке стоит задавать не менее $(1-2) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.2 Выбор потенциала накопления

Также важной характеристикой концентрирования кобальта в методе инверсионной вольтамперометрии является потенциал накопления. Из литературных данных [6], [9], [14–18] известно, что в зависимости от типа выбранного электрода диапазон потенциала накопления находится в интервале от -700 до -900 мВ.

Для установления потенциала накопления для углесталлового электрода нами был проведен анализ зависимости АС от потенциала накопления в диапазоне от -500 до -1000 мВ. Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрацией кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Данные представлены на рисунке 3.6 и в таблице Б.1.

Полученная зависимость имеет вид кривой максимума. Максимум достигается при потенциале накопления -800 мВ.

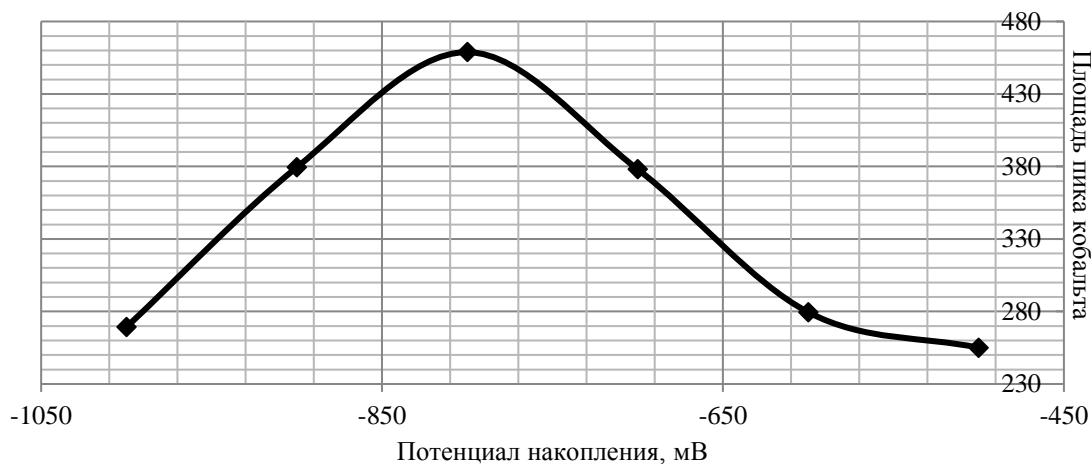


Рисунок 3.6 – График зависимости площади пика кобальта от потенциала накопления (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Установлено, что потенциал накопления также влияет на правильность определения кобальта. Минимальная относительная погрешность определения кобальта наблюдается при -800 мВ. Данные представлены в таблице 3.1 и на рисунке Б.2.

Таблица 3.1 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта от потенциала накопления

Потенциал накопления, мВ	Площадь пика кобальта	Заданная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
700	437,1	0,010	0,0076	35,7
750	542,6	0,010	0,0107	9,76
800	600,7	0,010	0,0117	1,33
850	585,5	0,010	0,0107	9,76
900	558,4	0,010	0,0095	19,9

По полученным данным можно сделать вывод, что наиболее правильные данные и наибольший АС можно получить при потенциале накопления –800 мВ.

3.3 Выбор времени накопления

В литературных данных [6] подтверждением адсорбционной природы АС кобальта является вид зависимости АС от времени концентрирования. Эти зависимости имеют форму изотермы Лэнгмюра. На первом участке величина АС увеличивается с возрастанием продолжительности концентрирования, а на втором его величина не меняется, так как происходит заполнение всей поверхности электрода адсорбирующимися частицами.

Проведено исследование влияния времени накопления на величину АС в диапазоне от 30 до 240 с. Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрацией кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Данные приведены на рисунке 3.7 и в таблице В.1.

Вид зависимости, представленный на рисунке 3.7, близок к форме кривой насыщения. На первом участке (30–130 с) площадь пика кобальта увеличивается с увеличением времени накопления, на втором участке площадь пика существенно не изменяется.

Для выбора диапазона времени накопления провели исследования зависимости величины погрешности определения кобальта от времени накопления. Нами установлено, что при увеличении времени накопления правильность определения кобальта увеличивается и при достижении времени 130 секунд существенно не изменяется. Данные представлены на рисунке 3.8 и в таблице В.2.

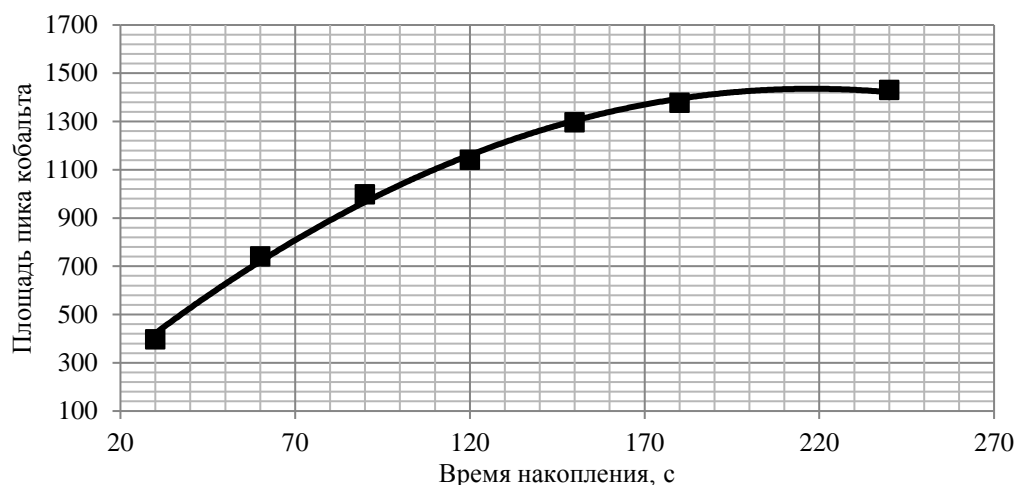


Рисунок 3.7 – График зависимости площади пика кобальта от времени накопления (концентрация ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

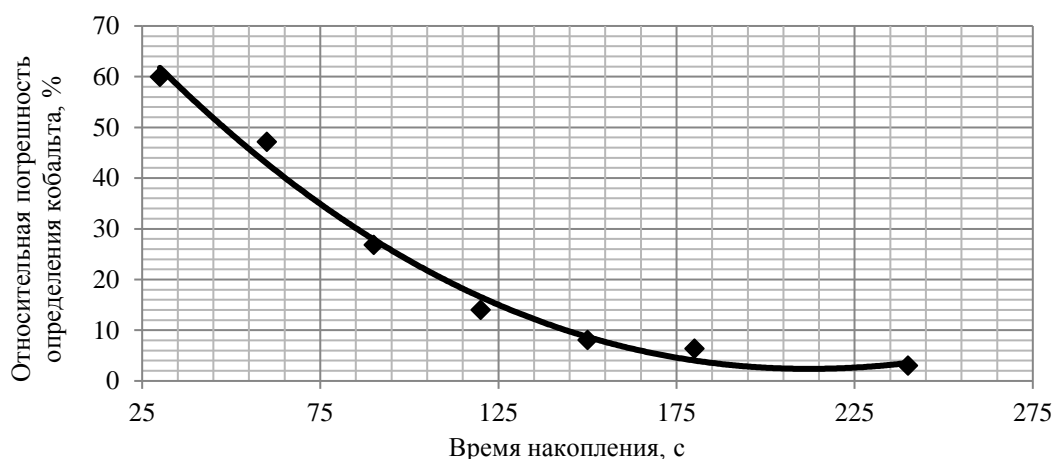


Рисунок 3.8 – График зависимости относительной погрешности определения кобальта от времени накопления (концентрация ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Оптимальным временем накопления предпочтительно выбрать время более 130 с, так как происходит заполнение всей поверхности электрода адсорбирующимися частицами. Но выбор времени значительно больше 130 с приводит к увеличению продолжительности анализа и не приводит к существенным изменениям АС и правильности.

3.4 Выбор потенциала очистки

Важным этапом анализа является воспроизводимость поверхности электрода. Самыми лучшими по воспроизводимости являются ртутные электроды за счет образования новой капли ртути и соответственно свежей поверхности для каждого последующего измерения, что приводит к уменьшению или отсутствию

загрязнений и более высокому качеству анализа. Для остальных электродов применяют различные типы очистки, описанные в литературном обзоре. Данный этап является важным при проведении исследований методом инверсионной вольтамперометрии.

Проведено исследование влияния потенциала очистки на величину АС и относительной погрешности определения кобальта в диапазоне от -200 до 200 мВ. Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрацией кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость относительной погрешности определения и площади пика кобальта от потенциала очистки

Потенциал накопления, мВ	Площадь пика кобальта	Заданная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
-200	883,1	0,012	0,0117	1,33
-100	885,2	0,012	0,0117	1,58
0	887,7	0,012	0,0116	2,09
100	888,2	0,012	0,0115	2,59
200	889,8	0,012	0,0114	3,52

Как видно из данных представленных в таблице 3.2, относительная погрешность определения кобальта не превышает 3,5 %, что является допустимым для данного метода. Это позволяет говорить о том, что выбор потенциала очистки не имеет существенного значения для эксперимента.

3.5 Выбор рН

Выбор оптимального значения рН для безртутных электродов описан в статьях [9] и [11] и зависит не только от конкретного типа применяемого электрода, но и от органического реагента, используемого для определения кобальта. В данных работах установлено, что оптимальным значением рН для образования комплексов диметилглиоксимата кобальта является интервал от 9 до 11.

Проведено исследование влияния рН на величину АС в диапазоне от 7,0 до 10,5. Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрацией кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, подкисление вели 1 моль/л раствором соляной кислоты, а подщелачивание раствором аммиака. Данные приведены на рисунке 3.9 и в таблице Г.1.

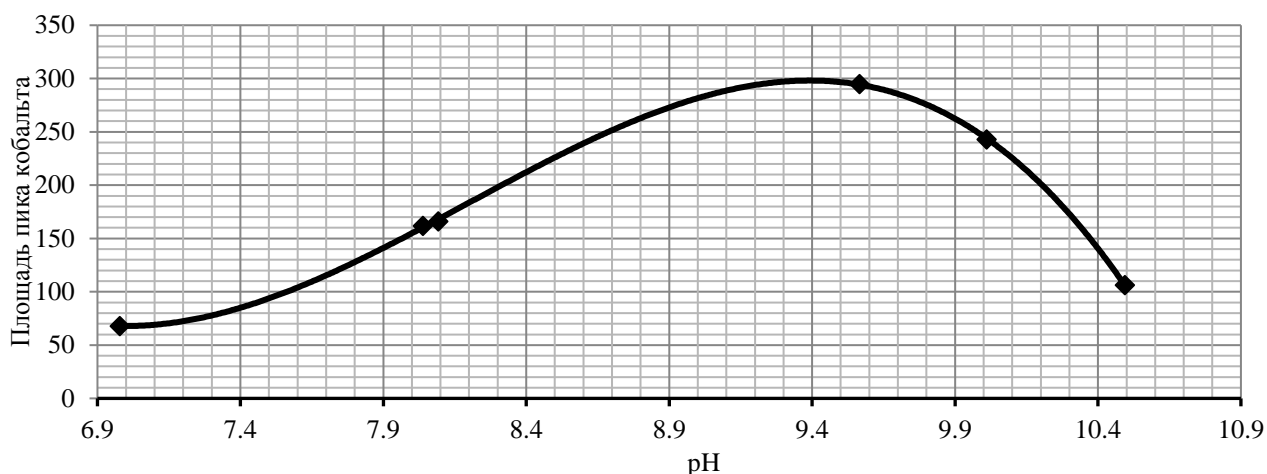


Рисунок 3.9 – График зависимости площади пика кобальта от pH (концентрация ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Зависимость, представленная на рисунке 3.9, имеет вид кривой максимума. Максимум достигается при значениях pH 9,3–9,6.

Для данной области pH с использованием программы расчета равновесий «Cesl» [21] был проведен расчет распределения кобальта в виде его аммиачных и гидроксидных комплексов. Согласно Васильеву В.П. «Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах» [22] и, основываясь на методе расчета равновесий по методу Бринкли, записали наиболее значимые частицы: Co^{2+} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, $\text{Co}(\text{OH})_i^{2-i}$, NH_3 , NH_4^+ , H^+ , OH^- и в программе составили матрицу стехиометрических коэффициентов. Общую концентрацию кобальта задавали равной

$1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, концентрацию аммиака – 0,2 моль/л. На основании заданных данных получили таблицу со значениями pH и мольной доли каждой частицы (таблицы Г.2 и Г.3). Построили диаграмму распределения образовавшихся комплексов кобальта от pH (рисунок 3.10).

Из диаграммы видно, что при pH менее 9,5 формируются преимущественно аммиачные комплексы различного состава, а при pH более 9,5 начинается образование гидроксидных комплексов кобальта. Таким образом, можно предположить, что максимум кривой достигается при максимальном выходе аммиачных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, а с увеличением pH кривая идет на убыль и образуются преимущественно гидроксидные комплексы (см. рисунок 3.10).

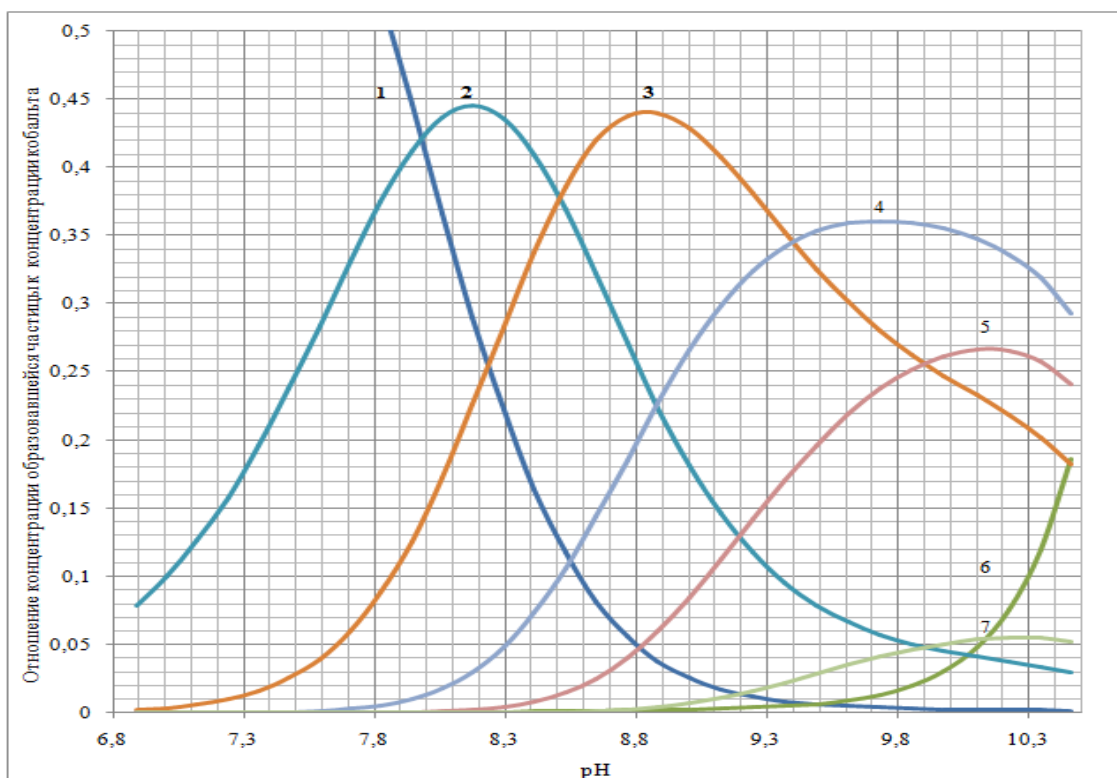


Рисунок 3.10 – Диаграмма распределения комплексов кобальта от рН (1 – Co^{2+} , 2 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$, 3 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, 4 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, 5 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 6 – $[\text{Co}(\text{OH})]^{2+}$, 7 – $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{2+}$)

Установлено, что рН также влияет на правильность определения кобальта. Минимальная относительная погрешность определения кобальта наблюдается при рН 9,6, при увеличении или уменьшении рН наблюдается существенное изменение погрешности определения. Данные представлены на рисунке 3.11 и в таблице Г.3.

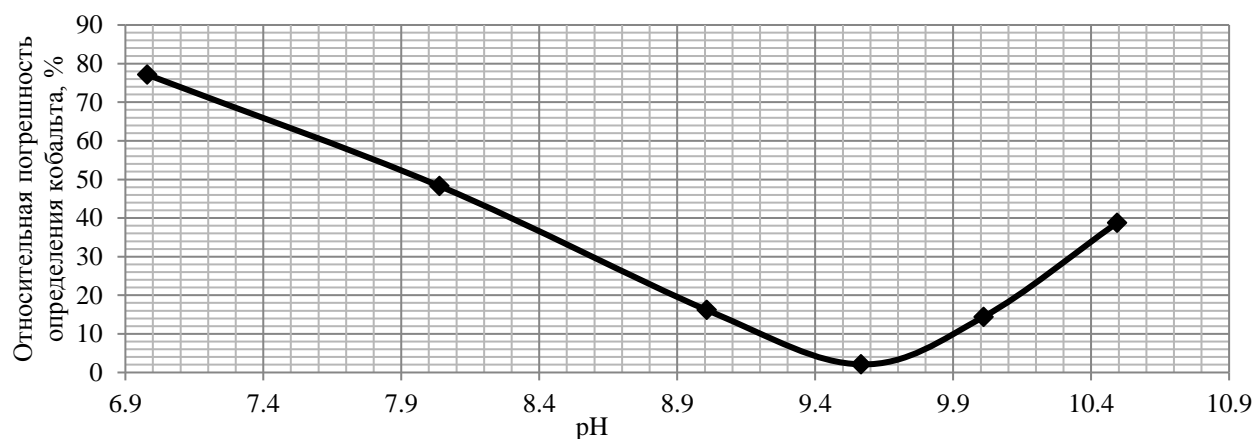


Рисунок 3.11 – График зависимости относительной погрешности определения кобальта от рН (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

На основании рассмотренных данных можно сделать вывод о том, что оптимальным значением рН – 9,6, так как в этом случае наблюдается наибольшее значение АС и меньшая относительная погрешность определения кобальта.

3.6 Проверка линейности градуировочного графика

Как говорилось ранее, величина АС зависит от ряда параметров: концентрации диметилглиоксима, потенциала накопления и очистки, времени накопления, рН, мешающего влияния ионов других тяжелых металлов, перемешивания и прочего. Если эти параметры постоянны, то зависимость величины АС от концентрации кобальта является линейной. Это позволяет определять кобальт по градуировочному графику и методу добавок.

Построение градуировочного графика проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и в диапазоне концентраций кобальта от 0 до 0,038 мкг/мл. Данные приведены на рисунке 3.12 и в таблице Д.1.

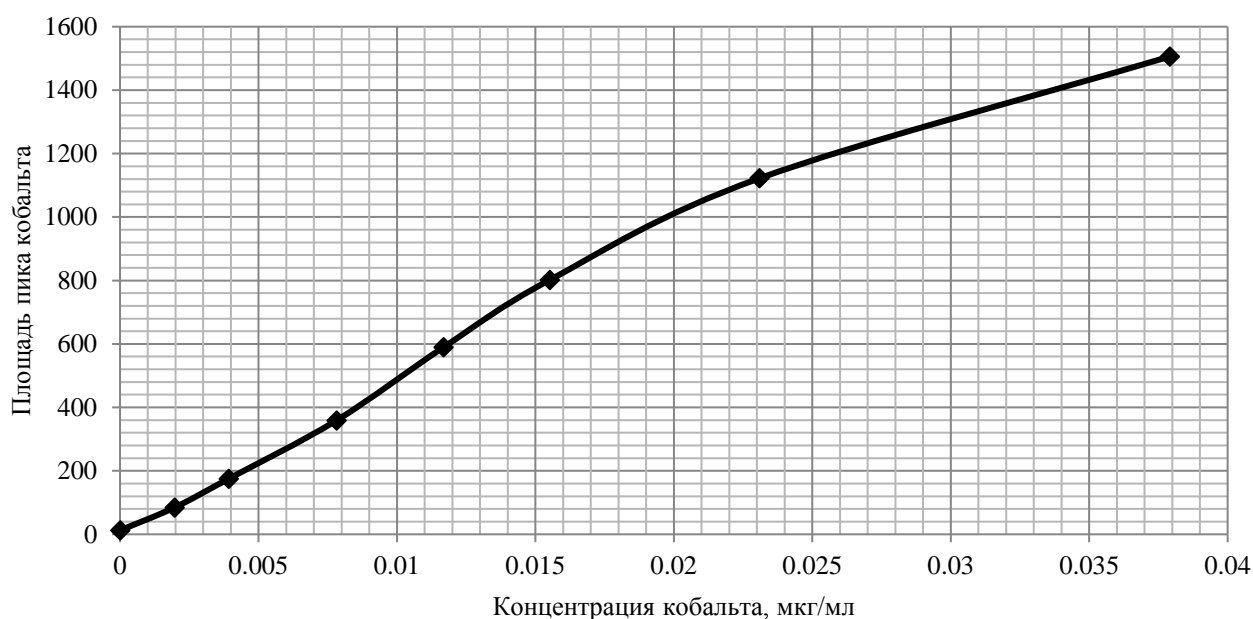


Рисунок 3.12 – График зависимости площади пика кобальта от концентрации кобальта с учетом площади пика фонового электролита (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Зависимость, представленная на рисунке 3.12, линейна в диапазоне концентраций кобальта от 0 до 0,015 мкг/мл. При концентрации выше 0,015 мкг/мл наблюдается отклонение от линейности графика.

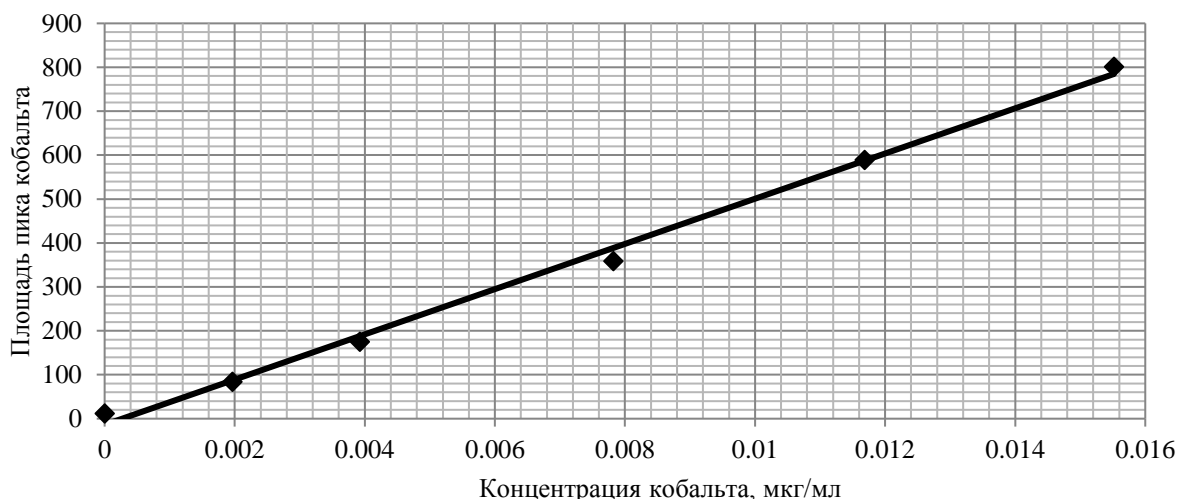


Рисунок 3.13 – График зависимости линейного участка площади пика кобальта от концентрации кобальта с учетом площади пика фонового электролита (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Линейный участок зависимости АС от концентрации кобальта может быть описан уравнением $y = 51467x - 13,88$, а $R^2 = 0,995$ (см. рисунок 3.13).

Мы предполагаем, что отличие значения свободного члена в уравнении регрессии от нуля может быть связано с пиком фонового электролита, который на вольтамперограмме не имеет явных границ (см. рисунок 3.14), что приводит к трудности разметки пика кобальта на вольтамперограмме. Это можно объяснить тем, что при концентрациях кобальта менее 0,0015 и более 0,0379 мкг/мл АС в виде характерного пика отсутствует, поэтому в данном случае пик фонового электролита можно не учитывать.

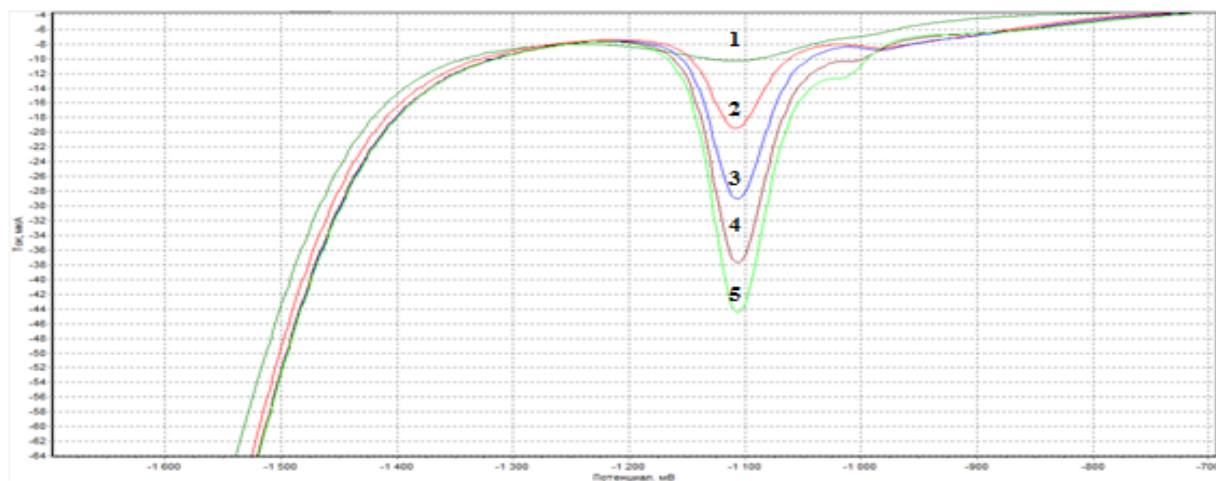


Рисунок 3.14 – Вольтамперограмма проверки линейности градуировочного графика (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (1 – пик фонового электролита, 2 – 5 – пики добавок кобальта)

Показано, что при обработке градуировочной зависимости без учета фонового электролита свободный член получается не значимым (рисунок 3.15).

Для расчета значимости свободного члена воспользуемся пакетом данных Excel (таблица Д.2). По формуле (2) рассчитаем значение Δb :

$$\Delta b = S_b \cdot t \quad (2),$$

где Δb – доверительный интервал для константы b ;

S_b – стандартное отклонение оценки;

t – коэффициент Стьюдента.

При $\Delta b > |b|$ – свободный член незначим. Таким образом, в нашем случае свободный член незначим: $\Delta b = 24,6 \cdot 2,77 = 68,1$.

Для градуировочной зависимости был рассчитан доверительный интервал зависимой переменной (коридор погрешности АС). Вычисления проводили по формуле (3) [23] (таблица Д.3):

$$\Delta y_k = y_k \pm t(P, f) S_y \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (3)$$

где Δy_k – доверительный интервал зависимой переменной (коридор погрешности АС);

y_k – зависимая переменная;

$t(P, f)$ – значение квантиля t-распределения в зависимости от вероятности P и степени свободы f ;

m – число измерений;

x_k – заданное значение содержания определяемого компонента;

\bar{x} – среднее значение содержание определяемого компонента;

x_i – известное содержание определяемого компонента в i -м стандартном растворе, $i = 1, 2 \dots n$.

Учитывая коридор погрешности, рассчитали минимальную определяемую концентрацию, вычислили уравнение нижней ветви гиперболы доверительного интервала $y = -18069x^2 + 53245x - 50,164$. В уравнение подставили известное значение погрешности АС фонового электролита $y = 50,003$, вычислили значение минимальной определяемой концентрации $x = 0,00188$ мкг/мл (при $P=0,95$).

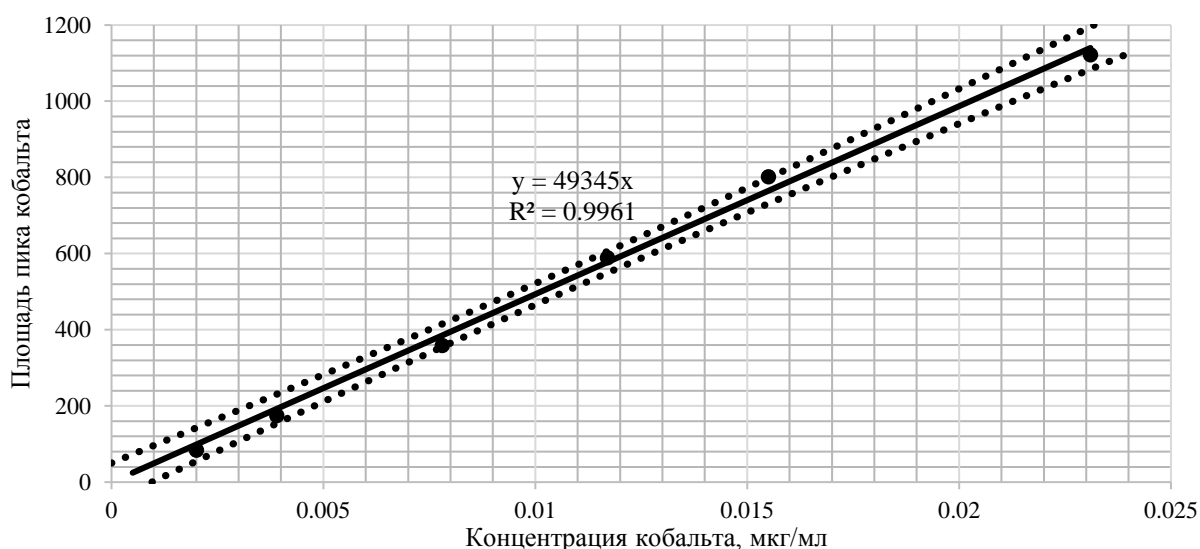


Рисунок 3.15 – График зависимости площадь пика кобальта от концентрации кобальта без учета площади пика фонового электролита (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Таким образом, при обработке вольтамперограммы без учета фонового электролита получаются результаты, которые можно обработать как методом добавок, так градуировочным графиком. Диапазон применимости градуировочного графика при этом составляет от 0,0078 до 0,0117 мкг/мл. Минимально определяемое содержание при этом составляет 0,00188 мкг/мл.

3.7 Мешающее влияние посторонних металлов

Как известно, в природных объектах кобальту сопутствуют железо, никель, хром, марганец, медь и некоторые другие металлы. В статье [6] показано, что в присутствие тяжелых металлов уменьшается сигнал кобальта. Мешающее влияние посторонних металлов оценивали по соотношению концентраций кобальт:мешающий ион и его значение варьирует от 1:15 до 1:5000.

Для оценивания влияния мешающего иона нами выбраны никель и железо. Так как никеля не только сопутствует кобальту в природных объектах, но и образует подобные кобальту комплексы с диметилглиоксимом, а железо часто встречается в больших количествах совместно с кобальтом.

Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрацией кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л и переменными добавками растворов металлов с концентрацией 1 мкг/мл.

Как видно из рисунка 3.16, с увеличением концентрации никеля уменьшает АС кобальта, особенно это заметно при соотношении концентраций кобальта к никелю более 2 (таблица Е.1).

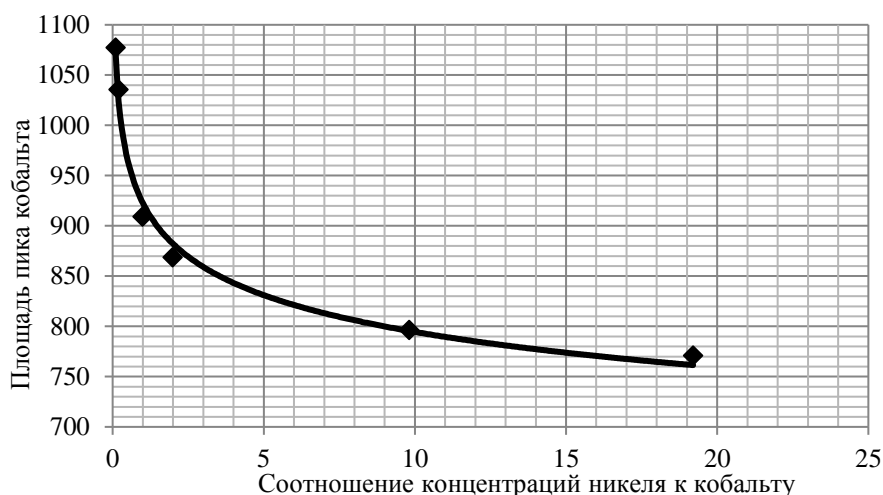


Рисунок 3.16 – График зависимости площадь пика кобальта от соотношений концентраций кобальта к никелю (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

На вольтамперограмме видно, что никель восстанавливается при потенциале (-1000 ± 25) мВ. С увеличением концентрации никеля наблюдается частичное наложение двух пиков, которое приводит к ухудшению разрешающей способности, уменьшению площади пика кобальта и трудности разметки пиков (см. рисунок 3.17). Можно предположить, что снижение пика кобальта с увеличением концентрации никеля может быть связано с конкуренцией за диметилглиоксим.

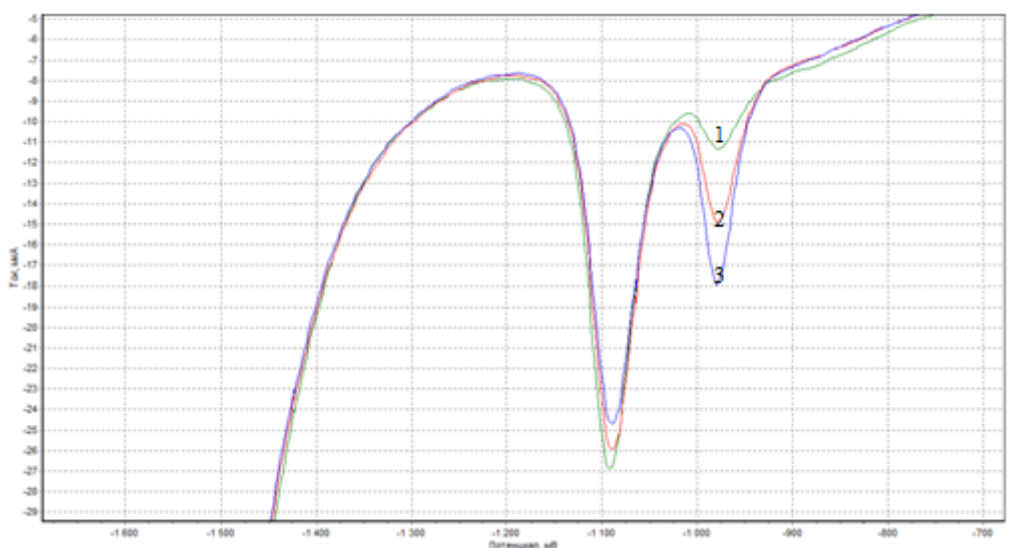


Рисунок 3.17 – Вольтамперограмма изучения мешающего влияния никеля (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л) (1 – добавка раствора никеля с концентрацией 0,0012 мкг/мл, 2 – добавка раствора никеля с концентрацией 0,012 мкг/мл, 3 – добавка раствора никеля с концентрацией 0,12 мкг/мл)

Установлено, что мешающее влияние никеля снижает правильность определения кобальта. При увеличении концентрации никеля на каждый порядок, увеличивается относительная погрешность определения на 5 %. Данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта при мешающем влиянии никеля

Соотношение концентраций кобальт:никель	Заданная концентрация кобальта, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
1:0,1	0,0116	0,0109	5,90
1:1	0,0117	0,0104	11,1
1:10	0,0117	0,0099	15,8

При оценивании мешающего влияния железа пик железа на вольтамперограмме отсутствовал, однако, с увеличением концентрации железа уменьшалась площадь пика кобальта, это наблюдается при соотношении концентраций кобальта к железу более 2 (рисунок 3.18, таблица Е.2).

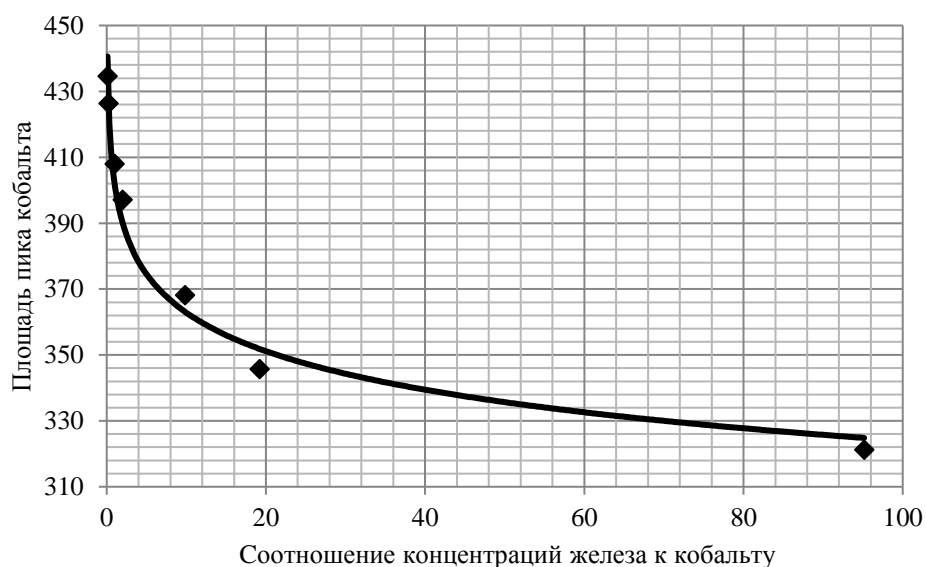


Рисунок 3.18 – График зависимости площадь пика кобальта от соотношений концентраций железа к кобальту (концентрация диметилглиоксима $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация кобальта $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

При увеличении концентрации железа на каждый порядок, увеличивается относительная погрешность определения на 6 %. Данные представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта при мешающем влиянии железа

Соотношение концентраций кобальт:железо	Заданная концентрация кобальта, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
1:0,1	0,0117	0,0110	6,00
1:1	0,0117	0,0103	12,0
1:10	0,0117	0,0096	17,8

В заключение стоит сделать следующие выводы: присутствие никеля и железа подавляет сигнал кобальта, что следует учитывать при разработке методики. Соотношение концентраций кобальт:мешающий ион 1:1 является допустимым для данного метода.

3.8 Характеристики показателей точности измерений

Провели оценку приемлемости полученных результатов параллельных определений анализируемой пробы. Анализ проводили на модельных растворах согласно п. 2.7.1 и при выбранных стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация пробы и добавки кобальта при этом 0,0078 и 0,0117 мкг/мл, соответственно. Данные представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Оценка приемлемости полученных результатов параллельных определений

Заданная концентрация кобальта, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
0,0079	0,00761	4,16
0,0079	0,00763	3,90
0,0079	0,00772	2,77
0,0079	0,00768	3,27
0,0079	0,00745	6,17

При соблюдении всех выбранных параметров и проведении измерений в точном соответствии с данной методикой измерений, пределы погрешности (и ее составляющих) результатов измерений определения содержания кобальта при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышают значений, допустимых для данного метода. Так в методике предприятия ООО «НПП Томь-аналит» [24] для

кобальта в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,0100 мг/л считается допустимым показателем правильности $\pm 15\%$, мы же получили менее 10 %.

Таблица 3.6 – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Среднее, мкг/мл	0,0076
Стандартная ошибка	$4,62 \cdot 10^{-5}$
Стандартное отклонение	0,0001
Дисперсия выборки	$1,07 \cdot 10^{-8}$
Уровень надежности(95,0%)	0,0001
Доверительный интервал, мкг/мл	$0,0076 \pm 0,0001$

Результаты, представленные в таблице 3.5 и 3.6, свидетельствуют об отсутствии значимой погрешности анализа на содержание кобальта методом ИВ с использованием углеситаллового электрода в присутствии диметилглиоксима.

3.10 Определение кобальта в реальном объекте

В качестве реального объекта для определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии взята вода реки «Сак-Элга». Для проведения анализа воды на содержание кобальта необходимо отобрать и подготовить объект исследования. Правильная оценка качества воды в большой степени зависит от условий отбора, консервирования и хранения проб. К этому следует добавить, что ошибки, связанные с неправильным отбором проб, исправить практически невозможно. Все пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую светонепроницаемую посуду вместимостью не менее 150 мл, предварительно ополоснув ее анализируемой водой. Для разрушения органических соединений анализируемую пробу тщательно перемешивают, отбирают 20,0 мл пробы, переносят в кварцевую пробирку, добавляют 0,1 мл концентрированного раствора перекиси водорода и 0,2 мл 1 М соляной кислоты. Облучают пробу УФ-излучением 60 мин в приборе фотоминерализатор МУФ. С учетом предполагаемой концентрацией кобальта в растворе провели разбавление пробы в 10 раз. Анализ проводили согласно п. 2.7.1 и при выбранных стандартных параметрах, описанных в п. 2.6, с постоянной концентрацией ДМГ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация добавки кобальта при этом составляла 0,0078 мкг/мл.

Оценку правильности методики определения кобальта в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии проводили в сравнении с ПНД Ф 14.1:2.44-96 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью» [25]. Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов кобальта основан на взаимодействии ионов кобальта с нитрозо-R-солью (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом

натрия) с образованием окрашенного соединения состава $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{NaSO}_3)_2)_3$. Реакцию проводили в уксусно-ацетатной среде при pH близком к 5,5. Мешающее влияние окраски самого реактива устраняется измерением оптической плотности при $\lambda = 520$ нм.

Для построения градуировочного графика приготовили образцы с массовой концентрацией кобальта 0,01–0,5 мг/л. Для этого в коническую колбу наливали аликвотную часть пробы, в которой содержится от 0,25 до 12 мкг кобальта. Приливали 5 мл раствора нитрозо-R-соли, 5 мл раствора ацетата натрия, кипятили 1–2 минуты, затем прибавляли 5 мл азотной кислоты и снова кипятили 1 минуту. Раствор охлаждали, переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляли до метки водой, перемешивали. Полученный раствор перенесли в кювету и фотометрировали при $\lambda = 540$ нм, $l = 20$ мм по отношению к холостому раствору. Анализ образцов для градуировки проводили в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь фотометрировали 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Данные измерения приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты определения концентрации кобальта в реальном объекте

N п/п	C _{Co} , мг/л		Θ _l
	Разрабатываемая методика	ПНД Ф 14.1:2.44-96	
1	1,15	1,03	0,12
2	1,21	1,01	0,20
3	1,11	1,00	0,11
4	1,24	1,03	0,21
5	1,19	1,02	0,17
Среднее	1,18	1,01	0,16
σ ²	0,00260	0,000114	0,00219
S ^c	0,0510	0,0107	0,0469

По нормативным документам [26], [27] провели оценку правильности полученных результатов. Рассчитали величины

$$\Theta_l = x_l - x_l^c, \quad (4)$$

где $l = 1$ до 5;

x_l и x_l^c – результаты анализа проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения соответственно.

Вычислили среднее квадратическое отклонение (СКО), полученное по исследуемой методике и методике сравнения

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\Theta_l - \Theta)^2}{L-1}}, \quad \Theta = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \Theta_l, \quad (5)$$

где Θ_l – оценка систематической погрешности методики анализа;

L – количество параллельных измерений.

Проверили значимость расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения, по t -критерию. Для этого рассчитали значение t :

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S^{c2}}{L} + \frac{\Delta_M^2}{(1,96)^2}}}, \quad (6)$$

где Θ_l – оценка систематической погрешности методики анализа;

S^c – среднее квадратическое отклонение;

L – количество параллельных измерений;

$\Delta_M = \delta \cdot C$ – установленная характеристика погрешности результатов анализа, полученных при соблюдении требований и правил методики сравнения;

δ – показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$).

Принимаем значение $\delta = 0,23$, согласно методике [25], тогда $\Delta_M = 0,234$, а вычисленное по уравнению (5) значение $t = 1,35$. Как видно из полученных данных

$t < t_{\text{табл}}$ ($1,35 < 2,78$), таким образом Θ_l – незначима. Данные вычислений представлены в таблице 3.8.

Подводя итог, можно утверждать, что результаты, полученные при воспроизведении разрабатываемой методики и методики сравнения, не различаются в пределах погрешности. Найденная концентрация кобальта в реальном объекте составляет $(1,18 \pm 0,07)$ мг/л.

В соответствии со значением ПДК кобальта, составляющим 0,1 мг/л [28], следует сделать вывод, что содержание кобальта в анализируемой воде реки «Сак-Элга» на порядок превышает допустимое значение для данного элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены оптимальные условия определения кобальта в виде комплекса диметилглиоксимата кобальта инверсионным вольтамперометрическим методом при использовании углесталлового индикаторного электрода: концентрация раствора диметилглиоксима $((1-2) \cdot 10^{-3}$ моль/л), потенциал накопления (-800 мВ) и очистки, время накопления (130 с), рН анализируемого раствора (9,6).

2. Установлено, что на определение кобальта оказывает влияние спирт, который используется для приготовления фонового раствора для растворения диметилглиоксима. Спирт уменьшает аналитический сигнал и снижает правильность определения, а также нарушает линейность градуировочного графика.

3. Найдено допустимое соотношение кобальт:мешающий ион, где в качестве мешающего иона выбраны железо и никель, оно равно 1:1.

4. Предложена методика определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии и рассчитаны ее метрологические характеристики.

5. Определено содержание кобальта в реальном объекте (вода реки «Сак-Элга»), оно составило $(1,18 \pm 0,07)$ мг/л. Содержание кобальта в воде реки «Сак-Элга» превышает допустимое значение ПДК, равное 0,1 мг/л, более чем на порядок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Жерин, И.И. Основы электрохимических методов анализа / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, – 2015. – 175 с.
- 2 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: учеб. для вузов: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического разделения / Ю.А. Золотов, Б.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. – М.: Высш. шк., 2004. – 383 с.
- 3 Лопатин, Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б.А. Лопатин. – М.: Высшая шк., 1975. – 295 с.
- 4 Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М.: Мир, 1980 – 278 с.
- 5 Хенце, Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика: учебное электронное издание / Г. Хенце.– 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.– 286 с.
- 6 Инжеватова, О.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод: автореферат дис. ... канд. хим. наук / О.В. Инжеватова. – Екатеринбург, 2007. – 24 с.
- 7 Моргулис, И.И. Ранняя реакция организма млекопитающего на воздействие хлоридом кобальта: дис. ... канд. биол. наук / И.И. Моргулис. – Красноярск, 2006. – 112 с.
- 8 Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
- 9 Прохорова, Г.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия меди, никеля и кобальта / Г.В. Прохорова, Л.К. Шпигун, А.В. Гармаш, В.М. Иванов // Вестник Московского Ун-та. Серия 2 «Химия». – 2003. – Т. 44, № 5 – С. 313–317.
- 10 Прохорова, Г.В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия: анализ природных и биологических объектов / Г.В. Прохорова, В.М. Иванов, Д.А. Бондарь // Вестник Московского Ун-та. Серия 2 «Химия». – 1998. – Т. 39, № 4 – С. 219–223.
- 11 Прохорова, Г.В. Гетероциклические азосоединения в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии следов металлов / Г. В. Прохорова, В. М. Иванов // Вестник Московского Ун-та. Серия 2 «Химия». – 2001. – Т. 42, № 4 – С. 235–240.
- 12 Стенина, Л. Э. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия никеля с применением углеродсодержащих сенсоров: автореферат дис. ... канд. хим. наук / Л.Э. Стенина. – Екатеринбург, 1998. – 18 с.
- 13 Борисов, И.С. Безртутные электроды для определения микроколичеств некоторых переходных элементов методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии / И.С. Борисов, Г.В. Прохорова, М.А. Статкус, В.М. Иванов // Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия». – 2013. – №5. – С. 21–24.

- 14 Brett, Christopher M.A. Adsorptive stripping voltammetry of cobalt and nickel in flow systems at wall-jet electrodes / Christopher M.A. Brett, Ann Maria C.F. Oliveira Brett, Jorge L.C. Pereira // *Electroanalysis*. – 1990. – P. 683–689.
- 15 Huynh Ngoc, L. Nickel and cobalt determination in the North Western Mediterranean by differential pulse cathodic stripping voltammetry / L Huynh Ngoc, N.E. Whitehead, M. Bousserman, D. Calmet // *Mar. Chem.* – 1996. – P. 119.
- 16 Rojas, C. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Cobalt in the Presence of Nickel and Zinc Using Pyrogallol Red as Chelating Agent / C. Rojas, V. Arancibia, M. Gómez, E. Nagles // *Electrochem.* – 2012. – P. 979–990.
- 17 Westenbrink, W.W. The voltammetric determination of cobalt (II) in seawater adsorptive preconcentration of the dimethylglyoxime complex / W. W. Westenbrink., J.A. Page, W. VanLoon // *Can. J. Chem.* – 1990. – P. 68.
- 18 Bobrowski, A. Determination of cobalt and nickel in biological materials using catalytic adsorptive stripping voltammetry / A. Bobrowski, J. Zarębski, A. Krylicka // *An. Chem.* – 1989. – P. 2178.
- 19 Стожко, Н.Ю. Безртутный толстопленочный графитсодержащий электрод для определения кобальта в природных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю. Стожко, О.В. Инжеватова // *Jour. Of An. Chem.* – 2004. – Т. 59, №9. – С. 854–860.
- 20 Эконикс – Эксперт. Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта, массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, метанола и диэтиленгликоля, методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». – Москва. – 2004. – 70 с.
- 21 http://www.chemequ.ru/programs/direct_task/ces1.html
- 22 Васильев, В.П. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В.П. Васильев , В.А. Бородин , Е.В. Козловский. – М.: Высшая школа, 1993. – 110 с.
- 23 Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов,
- 24 И.П. Калинин. – 5 изд., перераб. – Ленинград.: химия, 1986. – 432 с.
- 25 <http://www.tomanalyt.ru/ru/methods/541-mu-31-14-06-opredelenie-nikelya-i-kobalta-v-vode-.html>.
- 26 ПНД Ф 14.1:2.44-96. Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью. – Москва. – 2004. – 10 с.
- 27 ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 32 с.
- 28 МИ 2336-2002 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Госстандарт Россия, 2002. – 17 с.

29 ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минздрав России, 2003. – 72 с.

ABSTRACT

Melnikova E.L. The inversion-voltammetric determination of cobalt in the form of an adsorption complex with dimethylglyoxime – Chelyabinsk: SUSU, NE-451, 2017. – 72 p., 18 fig., 13 tables, 28 references, 7 app.

Adsorption inversion voltammetry, dimethylglyoxime, cobalt dimethylglyoximate, carbosital indicator electrode.

The research object is cobalt, cobalt dimethylglyoximate.

The aim of the work is the estimation of the possibility of determining cobalt in the form of a complex with dimethylglyoxime by the method of inversion voltammetry using the carbosital indicator electrode.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to compile the literature review in the research area;
- to determine the optimal conditions for the analysis: the concentration of dimethylglyoxime, the concentration and purification potential, the concentration time, the pH of the analyzed solution, the linearity range of the calibration curve;
- to use the results obtained to determine cobalt in a real object, in the water of the Sak-Elga River.

The field of application includes: the obtained data can be used in the sanitary-epidemiological, hydrochemical, ecological organizations to control the content of cobalt in the technological processes, environmental monitoring.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации спиртового раствора диметилглиоксима

Содержание ДМГ в ячейке, моль/л	Содержание кобальта в ячейке, моль/л	Соотношение концентраций C_{Co}/DMG	Площадь пика кобальта
$3,83 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	5882	291
$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	4412	528
$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	2941	542
$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	1765	409
$4,96 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	735	144
$2,23 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	329	100
$9,15 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	135	–
$5,18 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	76	–
$4,98 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	7	–

Таблица А.2 – Зависимость величины аналитического сигнала от объемной доли спирта

Объем спирта, мл	Объем ячейки, мл	Объемная доля	Площадь пика кобальта
0	25	0	365
0,25	25	0,01	349
0,5	25	0,02	290
0,75	25	0,03	232
1	25	0,04	175
1,25	25	0,05	123
1,5	25	0,06	86
1,75	25	0,07	62
2	25	0,08	37

Таблица А.3 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта от объемной доли спирта

Объем добавки кобальта, мл	Содержание кобальта в ячейке, мкг/мл	Площадь пика кобальта
Объем добавка спирта 0 мл		
0	0	76
0,1	0,04	393
0,2	0,08	843
0,3	0,12	1095

Продолжение таблицы А.3

Объем добавки кобальта, мл	Содержание кобальта в ячейке, мкг/мл	Площадь пика кобальта
Объем добавка спирта 0,5 мл		
0	0	19
0,1	0,04	98
0,2	0,08	528
0,3	0,12	830
Объем добавка спирта 1 мл		
0	0	73
0,1	0,04	117
0,2	0,08	432
0,3	0,12	704
Объем добавка спирта 1,5 мл		
0	0	37
0,1	0,04	28
0,2	0,08	163
0,3	0,12	508

Таблица А.4 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта от объемной доли спирта

Заданная концентрация кобальта, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %	Объем спирта, мл	Объем ячейки, мл	Объемна я доля спирта
0,0396	0,0396	0,10	0,0	25	0,00
0,0396	0,0389	1,84	0,5	25	0,02
0,0396	0,0381	3,71	1,0	25	0,04
0,0396	0,0374	5,51	1,5	25	0,06

Таблица А.5 – Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации щелочного раствора диметилглиоксима

Содержание ДМГ в ячейке, моль/л	Содержание кобальта в ячейке, моль/л	Соотношение концентраций Со/ДМГ	Площадь пика кобальта
$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	4412	994
$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	2941	1059
$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	1765	1101
$4,96 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	735	893
$2,23 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	329	519
$9,15 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	135	208

$5,18 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	76	159
$4,98 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	7	–

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Зависимость площади пика кобальта от потенциала накопления

Потенциал накопления, мВ	Площадь пика
-500	255
-600	279
-700	378
-800	459
-900	379
-1000	269

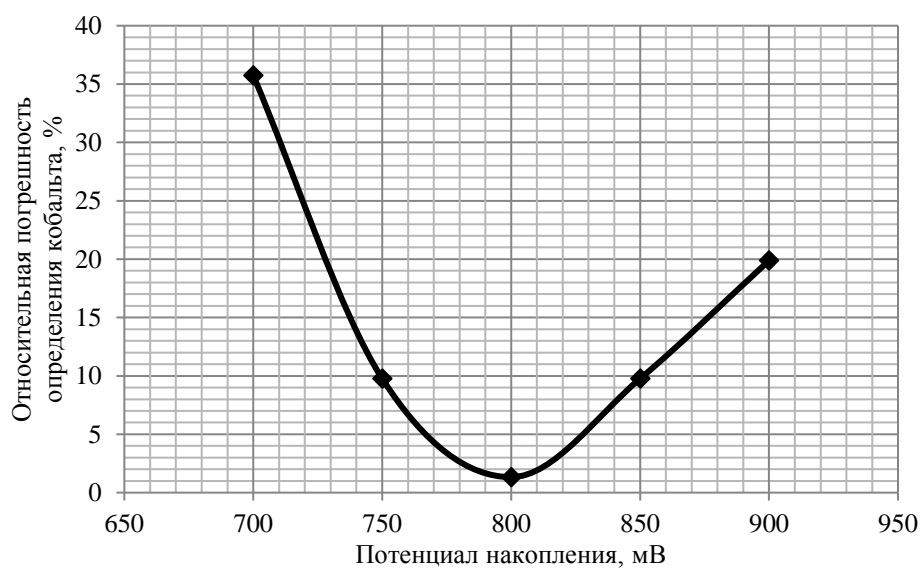


Рисунок Б.1 – График зависимости относительной погрешности определения кобальта от потенциала накопления

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Зависимость площади пика и относительной погрешности определения кобальта от времени накопления

Время накопления, с	Площадь пика кобальта	Заданная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Найденная концентрация кобальта в ячейке, мкг/мл	Относительная погрешность определения кобальта, %
30	398	0,01186	0,0047	59,94
60	742	0,01186	0,0063	47,12
90	999	0,01186	0,0087	26,80
120	1142	0,01186	0,0102	13,98
150	1297	0,01186	0,0109	8,077
180	1380	0,01186	0,0111	6,390
240	1432	0,01186	0,0115	3,017

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г.1 – Зависимость площади пика кобальта от рН

Площадь пика кобальта	рН
106	10,5
243	10,0
295	9,6
166	8,1
162	8,0
68	7,0

Таблица Г.2 – Диаграмма распределения гидроксидных комплексов кобальта от рН

рН	$[\text{Co}^{2+}]/\text{C}(\text{Co}^{2+})$	$[\text{CoOH}]/\text{C}(\text{Co}^{2+})$	$[\text{Co}(\text{OH})_2]/\text{C}(\text{Co}^{2+})$	$[\text{Co}(\text{OH})_3]/\text{C}(\text{Co}^{2+})$
6,89	0,918	0,0008	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-11}$
7,01	0,895	0,0011	$8,73 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-11}$
7,12	0,865	0,0013	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-11}$
7,24	0,829	0,0017	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$
7,36	0,785	0,0021	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-10}$
7,47	0,733	0,0025	$6,16 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^{-10}$
7,59	0,671	0,0031	$9,67 \cdot 10^{-5}$	$9,67 \cdot 10^{-10}$
7,71	0,602	0,0036	0,00015	$1,94 \cdot 10^{-9}$
7,82	0,526	0,0041	0,00022	$3,81 \cdot 10^{-9}$
7,94	0,446	0,0046	0,00032	$7,27 \cdot 10^{-9}$
8,06	0,366	0,005	0,00046	$1,34 \cdot 10^{-8}$
8,16	0,290	0,0052	0,00063	$2,40 \cdot 10^{-8}$
8,29	0,222	0,0052	0,00083	$4,14 \cdot 10^{-8}$
8,41	0,164	0,0051	0,00105	$6,92 \cdot 10^{-8}$
8,53	0,117	0,0048	0,00131	$1,12 \cdot 10^{-7}$
8,65	0,0818	0,0045	0,00158	$1,78 \cdot 10^{-7}$
8,76	0,0558	0,0041	0,00189	$2,77 \cdot 10^{-7}$
8,88	0,0377	0,0037	0,00224	$4,29 \cdot 10^{-6}$
9,00	0,0254	0,0033	0,00266	$6,67 \cdot 10^{-6}$
9,12	0,0173	0,0031	0,0032	$1,05 \cdot 10^{-6}$
9,25	0,012	0,0029	0,00396	$1,70 \cdot 10^{-6}$
9,37	0,0086	0,0028	0,00506	$2,84 \cdot 10^{-6}$

Продолжение таблицы Г.2

pH	[Co ²⁺]/C(Co ²⁺)	[CoOH]/C(Co ²⁺)	[Co(OH) ₂]/C(Co ²⁺)	[Co(OH) ₃]/C(Co ²⁺)
9,49	0,0063	0,0029	0,00672	4,94·10 ⁻⁶
9,61	0,0049	0,0031	0,00929	8,94·10 ⁻⁶
9,73	0,0039	0,0034	0,01338	1,68·10 ⁻⁵
9,86	0,0032	0,0038	0,01997	3,29·10 ⁻⁵
9,98	0,0027	0,0045	0,03067	6,61·10 ⁻⁵
10,1	0,0024	0,0054	0,04805	0,00014
10,2	0,0021	0,0065	0,07604	0,00028
10,3	0,0019	0,0079	0,11999	0,00058
10,6	0,0016	0,0093	0,18599	0,00117

Таблица Г.3 – Диаграмма распределения аммиачных комплексов кобальта от pH

pH	$\frac{[CoNH_3]}{C(Co^{2+})}$	$\frac{[CoNH_3]_2}{C(Co^{2+})}$	$\frac{[CoNH_3]_3}{C(Co^{2+})}$	$\frac{[CoNH_3]_4}{C(Co^{2+})}$	$\frac{[CoNH_3]_5}{C(Co^{2+})}$	$\frac{[CoNH_3]_6}{C(Co^{2+})}$
6,89	0,079	0,002	1,67·10 ⁻⁵	6,38·10 ⁻⁸	6,43·10 ⁻¹¹	1,03·10 ⁻¹⁴
7,01	0,102	0,004	3,63·10 ⁻⁵	1,81·10 ⁻⁷	2,39·10 ⁻¹⁰	4,98·10 ⁻¹⁴
7,12	0,127	0,006	7,81·10 ⁻⁵	5,10·10 ⁻⁷	8,77·10 ⁻¹⁰	2,39·10 ⁻¹³
7,24	0,158	0,010	0,00017	1,42·10 ⁻⁶	3,19·10 ⁻⁹	1,13·10 ⁻¹²
7,36	0,196	0,016	0,00035	3,90·10 ⁻⁶	1,14·10 ⁻⁸	5,29·10 ⁻¹²
7,47	0,238	0,026	0,00072	1,05·10 ⁻⁵	4,00·10 ⁻⁸	2,42·10 ⁻¹¹
7,59	0,284	0,039	0,0015	2,76·10 ⁻⁵	1,37·10 ⁻⁷	1,08·10 ⁻¹⁰
7,71	0,331	0,060	0,0029	7,08·10 ⁻⁵	4,57·10 ⁻⁷	4,68·10 ⁻¹⁰
7,82	0,375	0,089	0,0055	0,00018	1,47·10 ⁻⁶	1,95·10 ⁻⁹
7,94	0,412	0,126	0,0101	0,00042	4,54·10 ⁻⁶	7,81·10 ⁻⁹
8,06	0,437	0,172	0,0179	0,00095	1,34·10 ⁻⁵	2,97·10 ⁻⁸
8,16	0,445	0,226	0,0302	0,00207	3,72·10 ⁻⁵	1,06·10 ⁻⁷
8,29	0,436	0,283	0,048	0,00424	9,77·10 ⁻⁵	3,57·10 ⁻⁷
8,41	0,409	0,338	0,073	0,0082	0,00024	1,12·10 ⁻⁶
8,53	0,369	0,385	0,105	0,0149	0,00055	3,23·10 ⁻⁶
8,65	0,322	0,419	0,143	0,0253	0,00117	8,58·10 ⁻⁶
8,76	0,272	0,438	0,185	0,040	0,00231	2,09·10 ⁻⁵
8,88	0,224	0,440	0,227	0,060	0,00421	4,66·10 ⁻⁵
9,00	0,181	0,429	0,266	0,084	0,00712	9,46·10 ⁻⁵
9,12	0,146	0,407	0,299	0,112	0,01116	0,00018
9,25	0,117	0,381	0,324	0,141	0,0163	0,0003

Продолжение таблицы Г.3

pH	$\frac{[\text{CoNH}_3]}{C(\text{Co}^{2+})}$	$\frac{[\text{CoNH}_3]_2}{C(\text{Co}^{2+})}$	$\frac{[\text{CoNH}_3]_3}{C(\text{Co}^{2+})}$	$\frac{[\text{CoNH}_3]_4}{C(\text{Co}^{2+})}$	$\frac{[\text{CoNH}_3]_5}{C(\text{Co}^{2+})}$	$\frac{[\text{CoNH}_3]_6}{C(\text{Co}^{2+})}$
9,37	0,0956	0,3526	0,342	0,170	0,022	0,00046
9,49	0,079	0,325	0,353	0,196	0,0286	0,00067
9,61	0,0666	0,301	0,359	0,219	0,0352	0,0009
9,73					0,0412	0,00113
9,86					0,0465	0,00136
9,98					0,0507	0,00156
10,1					0,0537	0,00172
10,2					0,0552	0,00182
10,3					0,0548	0,00185
10,6					0,05233	0,00190

Таблица Г.4 – Зависимость относительной погрешности определения кобальта от pH

pH	Относительная погрешность определения кобальта, %
10,5	38,756
10,0	14,409
9,6	2,11
9,0	16,216
8,0	48,294
7,0	77,159

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1 – Зависимость площади пика кобальта от содержания кобальта в ячейке

Содержание кобальта в ячейке, мкг/мл	Площадь пика кобальта
0	12
0,0020	84
0,0039	175
0,0078	359
0,0117	589
0,0155	802
0,0231	1122
0,0379	1506

Таблица Д.2 – Результаты статистической обработки

Угловой коэф. (b)	49345	0	Свободный член (a)
Станд. откл. Углов. Коэф. (S _b)	781,5688	#Н/Д	Станд. Откл. свободного члена (S _a)
R ²	0,9987	24,6014	Станд. Откл. Оценки (S _v)
F	3986	5	Число степеней свободы (f)
Регрес. сумма квадратов	2412545	3026,15	Остаточная сумма квадратов

Таблица Д.3 – Результаты вычисления доверительного интервала заданной величины

X _k	Y _k	Δy _k	Y+Δy _k	Y-Δy _k
0,0000	0	50,00315	50,00315	-50,0031
0,0020	98,7	43,75906	142,4494	54,93129
0,0040	197,4	38,08577	235,4665	159,2949
0,0060	296,1	33,2765	329,3476	262,7946
0,0080	394,8	29,75323	424,5146	365,0082
0,0100	493,5	28,0056	521,4574	465,4462
0,0120	592,1	28,36374	620,5058	563,7784
0,0140	690,8	30,75418	721,5866	660,0783
0,0160	789,5	34,76013	824,2829	754,7627
0,0180	888,2	39,89791	928,1111	848,3152
0,0200	986,9	45,7881	1032,692	941,1154
0,0220	1085,6	52,17648	1137,77	1033,417

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Таблица Е.1 – Зависимость площади пика кобальта от соотношения концентрации кобальта к никелю

Соотношение концентрации кобальта к никелю	Площадь пика кобальта
10,0	1077
5,00	1036
1,00	909
0,50	869
0,10	797
0,05	771

Таблица Е.2 – Зависимость площади пика кобальта от соотношения концентрации кобальта к железу

Соотношение концентрации кобальта к железу	Площадь пика кобальта
10,0	435
5,00	426
1,00	411
0,50	385
0,10	368
0,05	346