

Цель работы – оптимизация условий спектрофотометрического определения хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии в серноокислом растворе. Выбор длины волны осуществлялся на основании анализа спектров поглощения. Длина волны выбиралась по зависимости оптической плотности от длины волны, на основании дифференцирования спектров поглощения анализируемых компонентов и с использованием расчетных критериев. Определение концентрации производилось по уравнениям Фирордта.

Определение осуществлялось с использованием спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн 350-650 нм в кювете с шириной поглощающего слоя 1 см. Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» и дистиллированная вода.

Так как спектры исследуемой смеси перекрываются практически на всем изучаемом участке длин волн, то можно выбрать  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в области максимального поглощения  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$ . Для  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  эта длина волны ( $\lambda_1$ ) будет находиться в области 430 нм, где на спектре наблюдается ложный максимум в виде плеча. При этом  $\lambda_1$  выбирают на середине плеча. Для  $\text{MnO}_4^-$  в области 550 нм наблюдаются два максимума поглощения, для анализа используют один из них ( $\lambda_2$ ).

С целью оптимизации выбора рабочих длин волн можно воспользоваться следующим подходом. Точность определения концентраций двух веществ  $C_1$  и  $C_2$  тем выше, чем больше разность

$$\frac{\varepsilon_1^{\lambda_1}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}} - \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_2}} \text{ или } \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_2}} - \frac{\varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}.$$

Для нахождения оптимальных рабочих длин волн, отвечающих этому условию, строят кривую в системе координат  $\varepsilon_1^\lambda / \varepsilon_2^\lambda = f(\lambda)$ . Длины волн в максимуме и минимуме этой кривой отвечают наибольшей разности и, следовательно, их можно использовать в качестве рабочих.

При неполном перекрывании спектров компонентов эта кривая не имеет экстремумов. В этом случае в качестве рабочих используют длины волн, соответствующие максимальным по абсолютной величине значениям разностей  $\varepsilon_1^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1}$  или  $\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2}$ . Кривую строят в координатах  $\varepsilon_1^\lambda - \varepsilon_2^\lambda = f(\lambda)$  и находят экстремумы. В дифференциальном методе строится зависимость скорости изменения оптической плотности (коэффициента поглощения) от длины волны.

На основании спектрофотометрического определения концентрации хрома и марганца в анализируемом растворе при длинах волн, выбранных на основании указанных методов, были оценены величины относительной погрешности определения и предложены оптимальные условия проведения анализа.

УДК 543.25

#### **Оптимизация условий инверсионно-вольтамперометрического определения микроколичеств Zn, Pb и Cd при совместном присутствии**

Студентка 5 гр. 2 к. ф-та ТОВ Плигина А.А.

Научный руководитель – Болвако А.К.

Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Для определения микроколичеств ионов тяжелых металлов (ИТМ) и ряда других соединений в природных и сточных водах, в технологических средах, при контроле качества пищевой продукции широкое распространение получил метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Метод ИВА характеризуется низкими (до  $10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>) пределами обнаружения, достаточно высокой селективностью и хорошими метрологическими характеристиками, а предварительное электрохимическое концентрирование определяемых веществ на рабочем электроде позволяет в значительной степени повысить отношение сигнал/шум при определении. Легкость компьютеризации и невысокая стоимость оборудования делает ИВА весьма перспективным методом для аналитических определений ИТМ по сравнению с другими методами.

Для всех электрохимических методов анализа, в т.ч. ИВА, особое значение имеют особенности процессов разряда-ионизации, происходящие на индикаторном электроде, подготовка электродов и режимы поляризации, а также в целом условия проведения измерений. Высокая точность и воспроизводимость результатов анализа может быть достигнута только при соблюдении оптимальных условий определения.

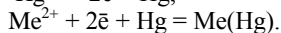
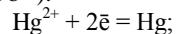
Цель работы – оптимизация режимов определения ИТМ (цинка, свинца и кадмия) при совместном присутствии методом переменноточковой квадратно-волновой ИВА. Планирование эксперимента осуществлялось с использованием некомпозиционного трехфакторного плана второго порядка Бокса-Бенкина. Варьируемые параметры – амплитуда налагаемого переменного напряжения, время накопления и частота вращения рабочего электрода. Критерий оптимизации – минимизация относительной погрешности определения ИТМ в пробе.

Определение ИТМ осуществлялось методом добавок с использованием полярографа ПУ-1 с электрохимическим датчиком ЕМ-04, аналого-цифрового преобразователя и комплекта программного обеспечения Unichrom. Рабочий электрод – стеклоуглерод с площадью поверхности 6 мм<sup>2</sup>, вспомогательный электрод – стеклоуглеродный стаканчик, электрод сравнения – хлорсеребряный.

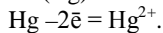
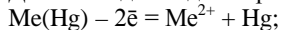
Для приготовления рабочих растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» и дистиллированная вода. Температура – комнатная. Для формирования ртутно-графитового электрода *in situ*, создания кислой среды и подавления миграционного тока использовался фоновый раствор на основе KCl, HCl и Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Каждое измерение состояло из четырех стадий: накопления, успокоения, регистрации аналитического сигнала и регенерации электрода с использованием анодной линейной развертки потенциала. Время накопления варьировалось в интервале 50-100 с, амплитуда переменного напряжения – от 20 до 40 мВ и скорость вращения индикаторного электрода – от 500 до 1500 об/мин при скорости развертки потенциала 40 мВ/с. Каждое измерение включало 3 последовательных цикла. Для расчетов использовались значения высоты пика и площади под вольтамперной кривой, полученные как средний результат из трех параллельных измерений.

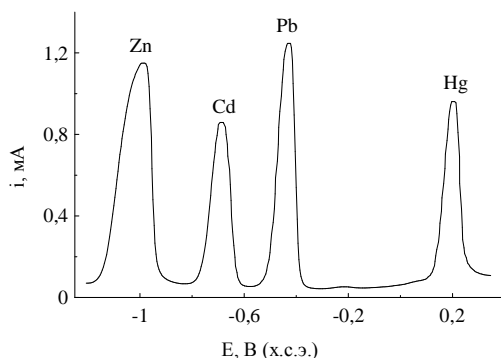
Электроосаждение определяемых ионов и ртути на катоде на стадии электронакопления проводится одновременно, при этом образуются амальгамы соответствующих металлов (где Me<sup>2+</sup> соответствует Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>):



Далее в ходе анодного растворения протекают обратные реакции:



Типичный вид вольтамперной кривой, получаемой на стадии регистрации, приведен на рисунке. В области потенциалов от –0,5 В до –1 В (х.с.э.) происходит активное растворение металлов из их амальгам, и на вольтамперной кривой регистрируется пики, площадь (или высота) которых прямо пропорциональна концентрации металла в амальгаме, и соответственно, в анализируемом растворе. При более положительных потенциалах протекает окисление ртути и очистка индикаторного электрода – стадия регенерации. При этом высота пика в методе ИВА зависит от значительно большего числа факторов, чем в прямой вольтамперометрии постоянного тока.



На основании анализа регрессионной модели, описывающей влияние параметров проведения ИВА определения, на величину относительной погрешности определения в наиболее сильной степени оказывает влияние продолжительность стадии электронакопления и величина амплитуды налагаемого переменного напряжения при развертке потенциала. При этом можно выделить как линейную зависимость, так и зависимость второго порядка, а также влияние на величину относительной погрешности определения комбинации этих факторов. Гидродинамические условия проведения стадии электронакопления вносят несколько меньший вклад в величину погрешности определения.

Увеличение времени накопления с 50 с до 75 с при постоянной скорости вращения электрода и амплитуде переменного напряжения приводит к снижению погрешности определения всех элементов. Это может быть связано с более полным восстановлением разряжающихся ионов на поверхности электрода. Увеличение амплитуды переменного напряжения с 20 до 40 мВ при прочих равных условиях вызывает рост погрешности определения цинка и кадмия и незначительное снижение погрешности определения свинца при использовании в качестве величины аналитического сигнала как площади под вольтамперной кривой, так и величины пика тока. Возможно, увеличение амплитуды приводит к перераспределению парциальных токов между сопротивлением двойного электрического слоя, фарадеевским импедансом и омическим сопротивлением электролита (пропорционально значениям этих сопротивлений), вызывая появление пере-

менной составляющей тока электрохимической реакции, что снижает выход по току целевой реакции концентрирования или растворения металла.

Изменение скорости вращения электрода вызывало некоторое изменение точности определения, что может быть обусловлено изменением условий диффузии электроактивных компонентов к индикаторному электроду.

Величина относительной погрешности определения компонентов при всех режимах как правило не превышала 50%, что является достаточно хорошим показателем при определении микроконцентраций. В то же время были подобраны условия определения, позволяющие снизить относительную погрешность до 5-20% за счет использования оптимальных условий концентрирования определяемых компонентов на индикаторном электроде и выборе параметров проведения стадии регистрации.

УДК 541.3

### Электрохимическая деструкция азокрасителей на анодах на основе диоксида свинца

Студентки 6 гр. 3 к. ф-та ТОВ Жукова О.В., Раткевич Ю.В.  
Научный руководитель – Болвако А.К.  
Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Анодные электродные материалы на основе  $PbO_2$  нашли широкое применение для процессов электрохимического синтеза окислителей, озона, очистки сточных вод от токсичных примесей и др. Основными достоинствами таких электродов является значительная коррозионная устойчивость, в т.ч. в агрессивных средах, высокие электрокаталитические свойства и простота изготовления. Применение электрохимической анодной обработки для процессов очистки сточных вод от токсичных примесей позволяет осуществлять эффективное разрушение соединений, удаление которых другими методами затруднено или невозможно.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса электрохимической деструкции органического красителя 9-(2-карбоксифенил)-6-(диэтиламино)-3Н-ксантен-3-илидена (далее – *K*) в серноокислой среде с использованием анодов на основе диоксида свинца.

$PbO_2$ -электроды электрохимически синтезировались на графитовой подложке аналогично [1]. Разложение *K* проводилось в электрохимической ячейке при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре. Анодом являлся  $PbO_2$ , катодом – никель. Анодная плотность тока изменялась в диапазоне 0,5-10 А/дм<sup>2</sup>. Объемная плотность тока не превышала 1 А/дм<sup>3</sup>. Для получения спектров поглощения использовался фотоколориметр КФК-3-01. Поляризационные измерения проводились на потенциостате ПИ 50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

На основе анализа анодных потенциостатических поляризационных кривых  $PbO_2$  установлено, что введение *K* в раствор серной кислоты с концентрацией 0,05-0,5 моль/дм<sup>3</sup> приводит к смещению поляризационной кривой в область менее электроположительных потенциалов и возрастанию суммарной скорости анодного процесса. Это может быть обусловлено деполяризацией анода и свидетельствует о возможности анодного разложения *K* в кислой среде.

Для количественного определения *K* была разработана методика его спектрофотометрического определения. Для этого был получен спектр поглощения в диапазоне длин волн 400–600 нм, по которому установлено, что максимум поглощения наблюдается при длине волны 570 нм. Калибровочная зависимость, полученная при этой длине волны, линеаризуется в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-7}$ – $1,5 \cdot 10^{-5}$  с величиной среднеквадратичного отклонения около 0,99.

Установлено, что эффективность электрохимического окисления *K* значительно возрастает с ростом плотности тока. При увеличении плотности тока от 0,5 А/дм<sup>2</sup> до 1 А/дм<sup>2</sup> скорость анодной деструкции *K* увеличивается более чем в 3 раза. Дальнейшее увеличение плотности тока вызывает возрастание скорости анодного процесса в несколько меньшей степени. На скорость анодного процесса значительное влияние оказывает концентрация фоновго электролита. Увеличение концентрации серной кислоты повышает интенсивность анодного разложения, что может быть обусловлено повышением выхода по току озона. Так, увеличение концентрации серной кислоты от 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> вызывает увеличение скорости анодного окисления более чем в 2 раза практически во всем изученном диапазоне плотностей тока.

На основании полученных данных определены условия проведения электрохимической обработки, при которых процесс разложения красителя протекает с наибольшей эффективностью.

Литература

Получение  $PbO_2$ - $SnO_2$  анодов и их применение для электрохимического синтеза озона / Болвако А.К., Черник А.А., Жарский И.М. // Свиридовские чтения. Сборник статей – 2008. – Вып. 4. – С. 199-204.

УДК 544.654.2:546.56