РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

Жихарев Ю.Н., Конова Т.А., Гуреева Н.В.

Вольтамперометрическое определение иона марганца в водной среде

*Тюменское высшее военно-инженерное командное училище имени маршала
инженерных войск А.И. Прошлякова
(Россия, Тюмень)*

doi:10.18411/spc-12-02-2018-02

idsp: 000001:spc-12-02-2018-02

Марганец относится к довольно распространенным элементам и широко используемым в промышленности, особенно в металлургической. Марганец часто обнаруживается в природных водах и практически всегда в сточных водах химических лабораторий и производств, связанных с обработкой различных сплавов [1.с.57-61]. Известно, что марганец может находиться в различных степенях окисления, в зависимости от характера среды (от +2 до +7), то это надо учитывать при его определении в различных объектах. Находясь в высшей степени окисления, марганец очень активен, и поэтому «время его жизни» снижается за счет протекания окислительно-восстановительных процессов. Для определения в растворе содержания марганца в его анионной форме MnO_4^- нужны экспрессные и высокочувствительные методы. К таким методам относится инверсионная вольтамперометрия [2.с.687-691]. Имеется ряд работ по определению марганца в различных формах его нахождения в растворе [3.с.20-22]. В нашем случае изучение электрохимического поведения перманганат-иона проводилось на плоском серебряном электроде с использованием электрохимической ячейки с различными фоновыми растворами индифферентных электролитов. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Для удаления из раствора растворенного кислорода применяли аргон высокой частоты. Рабочий электрод представлял собой серебряный стержень диаметром 1 миллиметр, впрессованный в тефлон и зашлифованный в торце. Таким образом, площадь рабочей поверхности серебряного диска составляла $S = 0,795 \text{ мм}^2$. Устройства электрохимических ячеек описаны в работах. Перед электролизом и после регистрации полезного сигнала поверхность рабочей части электрода шлифовалась с помощью порошка CrO_3 на фильтровальной бумаге и промывалась бидистиллятом. Подготовленный электрод опускался в исследуемый раствор индифферентного электролита герметичного электролизера, и после удаления растворенного кислорода регистрировалась поляризационная кривая. Метод заключается в предварительном накоплении осадка, полученного в результате электролиза раствора, содержащего перманганат-ион. При потенциалах, близких к ионизации серебра, к его поверхности подходят анионы марганца и осаждаются под действием адсорбционных сил, возникает связь аниона с серебром, образуется перманганат серебра. Количество осадка зависит от концентрации MnO_4^- в растворе, от природы фонового индифферентного электролита, от потенциала электролиза, от времени электролиза и от других факторов.

Изменяя параметры предварительного электролиза, можно накопить осадка на электроде в количестве, достаточном для получения аналитического сигнала требуемой величины. После окончания электролиза регистрируется вольтамперная поляризационная кривая в виде пика в условиях линейной развертки потенциала в

катодную область. При этом труднорастворимое соединение перманганата серебра распадается в результате разрыва связи на ионы Ag^+ и MnO_4^- . В условиях катодной поляризации катионы Ag^+ восстанавливаются на электроде. Наиболее пригодными фоновыми растворами оказались 0,1моль/л CH_3COONa и 0,1моль/л KNO_3 . На этих фонах при постоянных значениях pH получают хорошо воспроизводимые катодные пики, по величине которых можно судить о концентрации MnO_4^- .

Величина pH также влияет на величину полезного сигнала. При потенциалах, близких к ионизации серебра, к его поверхности подходят анионы марганца и осаждаются под действием адсорбционных сил, возникает связь аниона с серебром, образуется перманганат серебра. Количество осадка зависит от концентрации MnO_4^- в растворе, от природы фонового индифферентного электролита, от потенциала электролиза, от времени электролиза и от других факторов.

Наиболее пригодными фоновыми растворами оказались 0,1моль/л CH_3COONa и 0,1моль/л KNO_3 . На этих фонах при постоянных значениях pH получают хорошо воспроизводимые катодные пики, по величине которых можно судить о концентрации MnO_4^- .

Отклонение от линейности наблюдается также на зависимости $I - \tau$. При концентрации $\text{MnO}_4^- 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л отклонение от линейности имеет место при времени электролиза > 8 минут. С увеличением концентрации анионов MnO_4^- и времени электролиза отклонение от линейности будет наблюдаться раньше из-за диффузионных затруднений иона Ag^+ к поверхности электрода. Чувствительность метода можно увеличить за счет увеличения константы электролиза, увеличения времени электролиза для более низких концентраций, а также за счет увеличения скорости развертки потенциала.

В заключении можно отметить, что изучено электрохимическое поведение перманганат-ионов на плоском серебряном электроде в водных растворах. Получены оптимальные условия концентрирования и растворения осадка Mn (VII) на серебряном электроде с целью повышения чувствительности.

Изучены характер и воспроизводимость вольтамперных поляризационных кривых, которая зависит от подготовки рабочего электрода, от потенциала электролиза, от pH индифферентного электролита, от времени электролиза и от скорости развертки потенциала.

Установлено, что с увеличением концентрации перманганат-ионов и времени электролиза зависимости $I - E$ и $I - C_{\text{MnO}_4^-}$ отклоняются от линейности.

Показано, что линейный участок зависимости $I - C_{\text{MnO}_4^-}$ может быть использован в аналитических целях.

Минимальная определяемая концентрация MnO_4^- может быть достигнута при концентрации $10^{-7} \div 10^{-8}$ моль/л.

1. Гуреева Н.В, Конова Т.А. Биомаркеры в экологическом мониторинге природных вод. В сборнике: Экология. Производство. Общество, Человек. Сборник статей 26 Международной научно-практической конференции. Под редакцией Л. М. Хурновой. 2014.С. 57-61.
2. Оськина Ю.А, Горчаков Э.В, Колпакова И.А. Определение рения вольтамперометрическим методом //Фундаментальные исследования. – 2013. - №8-3. – С. 687-691.
3. Мамонтова И.П, Каплин А.А. Исследования по амальгамно-полярографическому поведению марганца и определение его в азотной кислоте и ряде солей. //Известия ТПИ/ -1976. Т302 с. 20-22. <http://earchuve.tru.ru/handle/11683/14114> (дата обр. 19.04.17)