

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА**

Е. Н. Свиридова, Н. В. Иванова

**ANALYTICAL CONTROL IN THE SYNTHESIS OF NANO-SCALE SYSTEMS
BASED ON COPPER AND THE IRON GROUP METALS**

E. N. Sviridova, N. V. Ivanova

Наноразмерные металлические системы на основе меди и металлов подгруппы железа широко применяются в качестве магнитных систем и катализаторов. При создании наноматериалов необходимо контролировать содержание указанных металлов на каждом этапе синтеза. В работе представлены результаты экспериментального выбора условий пробоподготовки и определения содержания меди и никеля при совместном присутствии спектрофотометрическим методом, никеля на пористых углеродных матрицах методом комплексонометрического титрования. Рассмотрена возможность инверсионно-вольтамперометрического определения железа, кобальта и никеля с использованием графитовых электродов.

Nanosized metal systems based on copper and the iron group metals are widely used as magnetic systems and catalysts. There are various methods of the nanomaterial preparation, but any of them requires the control of the above-mentioned metals in the starting compounds, intermediate and final products of the synthesis. In this work the sample preparation and determination procedures were tested for the copper-nickel system by means of spectrophotometry method, for nickel on porous carbon – by means complexometric titration. The possibility of the individual voltammetric determination of the iron group metals using the graphite electrodes was investigated.

Ключевые слова: наноразмерные системы, железо, кобальт, никель, спектрофотометрия, комплексонометрический метод, вольтамперометрия.

Keywords: nanoscale systems, iron, cobalt, nickel, spectrophotometry, complexometric titration, stripping voltammetry.

Наноразмерные металлические системы на основе меди и металлов подгруппы железа широко применяются в качестве магнитных систем и катализаторов. Существуют различные методы синтеза наноматериалов [1], включая нанесение на пористые углеродные носители, однако любой из них сопряжен с необходимостью контролировать содержание указанных металлов в исходных и промежуточных соединениях, промывных водах, а также в конечных продуктах синтеза. При выборе метода анализа необходимо учитывать специфику объектов, а также ожидаемый уровень концентраций определяемых веществ. Целью настоящей работы является экспериментальный выбор условий пробоподготовки и определения содержания меди, никеля, кобальта и железа в наноразмерных системах.

Экспериментальная часть

Для определения меди и никеля при совместном присутствии в наноразмерных порошках бинарной системы никель-медь, полученных методом жидкофазного восстановления [2], использован метод безреагентной спектрофотометрии. Учитывая заведомо высокие концентрации ионов металлов, аналитическим сигналом в данном случае являлось собственное поглощение растворов азотнокислых солей меди и никеля. Выбор оптимальной длины волны производили по спектрам поглощения индивидуальных веществ, зарегистрированных в интервале длин волн 325 – 1000 нм с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В. Из рис. 1 видно, что в области 800 нм происходит перекрывание спектров, однако наличие полосы поглощения при 400 нм делает возможным учет вклада собственного поглощения аквакомплексов никеля при анализе проб бинарной системы.

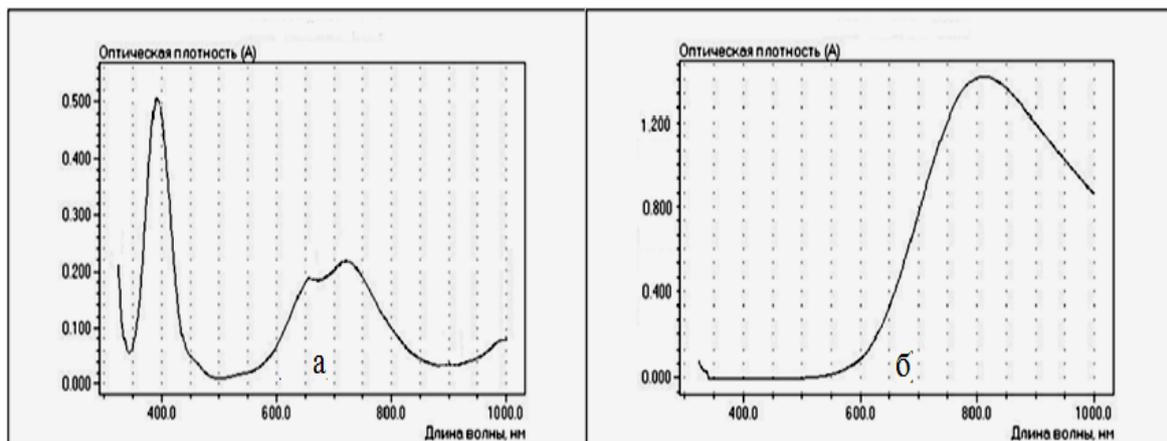


Рис. 1. Спектры поглощения 0,1 М растворов нитрата никеля (а) и нитрата меди (б)

Зависимости оптической плотности от концентрации стандартных растворов нитратов никеля и меди при их индивидуальном присутствии прямолинейны в рассмотренной области концентраций от 0,01 до 0,1 моль/л (рис. 2, 3). Учитывая значения экспериментально определенных молярных коэффициентов поглощения, формулу для расчета результатов определения по двум значениям оптической плотности про-

бы (A при 400 и 800 нм) можно представить следующим образом:

$$c_{Ni} = \frac{A^{400}}{4,68} \text{ (моль / л);}$$

$$c_{Cu} = \frac{A^{800} - 0,97c_{Ni}}{14,72} \text{ (моль / л).}$$

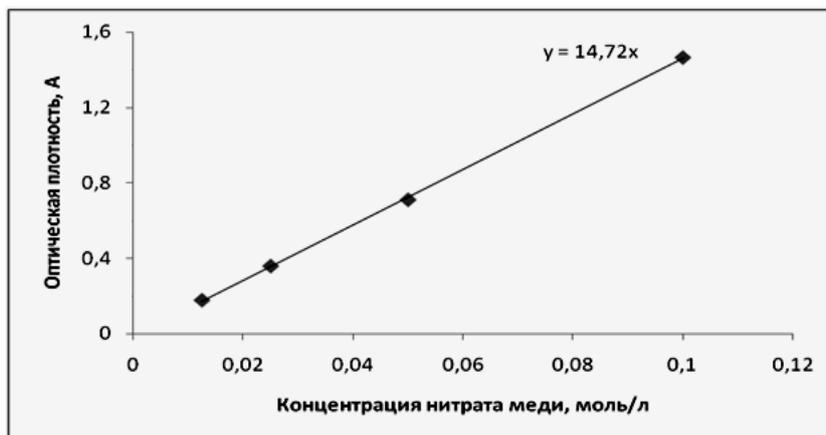


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ионов меди при длине волны 800 нм

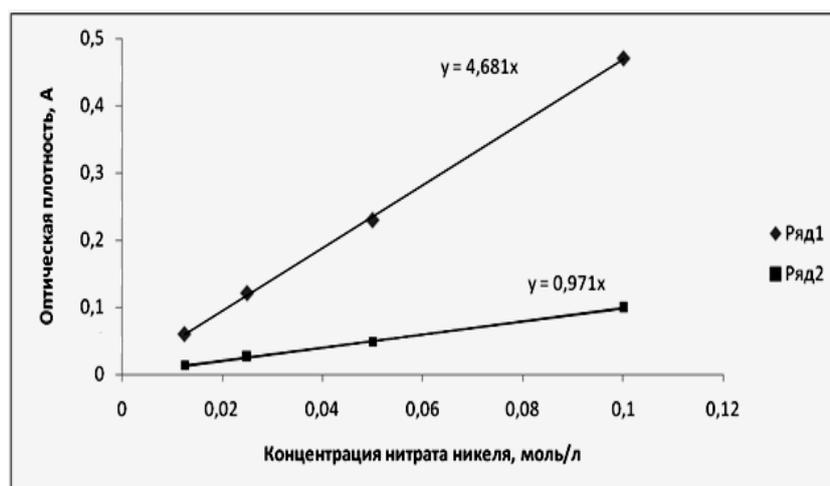


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации ионов никеля при длине волны: 1 – 400 нм; 2 – 800 нм

Анализ модельных смесей с различными соотношениями ионов никеля и меди (от 1:1 до 9:1) продемонстрировал удовлетворительное соответствие введенных и найденных концентраций металлов и, следовательно, подтвердил возможность спектрофотометрического анализа вышеупомянутых объектов.

Разложение проб наноразмерных порошков никель-медь проводилось эквивалентным количеством раствора азотной кислоты (1:1) при нагревании. В процессе пробоподготовки важно полностью удалить из раствора окислы азота, окраска которых мешает определению. Проведен анализ образцов наноразмерных систем с различными предполагаемыми соотношениями Cu:Ni. Установленные по предлагаемой методике соотношения концентраций металлов откло-

няются от заложенных при синтезе не более чем на 3 %.

При исследовании процессов осаждения никеля на наноструктурные мезопористые углеродные матрицы необходимо анализировать воды, получаемые после промывания образцов. Подходящим для достижения этой цели является комплексонометрический метод, экспрессный и не требующий использования дорогостоящего оборудования. Никель, так же как кобальт и медь, можно определить прямым методом с мурексидом в качестве индикатора [3]. При титровании растворов с $pH > 7$ наиболее четкое изменение окраски происходит только в сильнощелочных растворах. В отличие от кобальта и меди никель можно определять в присутствии большого количества аммиа-

ка, а при титровании в кислой среде определению никеля не мешают даже щелочноземельные металлы.

Предлагаемая методика анализа заключается в следующем: аликвотную часть раствора, полученного после промывания углеродной матрицы, нейтрализуют раствором NaOH или аммиака по метиловому красному (небольшое количество этого индикатора не мешает последующему определению никеля). К раствору добавляют раствор хлористого аммония, раствор индикатора и концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски. Сначала раствор приобретает оранжевую окраску и только затем – желтую. Далее раствор нагревают до $\sim 40^\circ\text{C}$ и титруют раствором ЭДТА до резкого изменения окраски с желтой на фиолетово-голубую. Установлено, что методика позволяет уверенно определять содержание никеля в промывных водах на уровне 150 мг/л. Статистическая обработка данных титриметрических определений показывает удовлетворительную сходимость результатов – значение относительного стандартного отклонения не превышает 1,2 %. В указанных условиях проведен анализ серии проб и выбран режим проведения отмывки образцов пористых углеродных материалов после их модификации солями никеля.

Контроль низких содержаний железа, кобальта и никеля должен проводиться с использованием высокочувствительных методов анализа, в данном случае оптимальным является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как кроме анализа растворов, он может применяться для фазового анализа порошков наноразмерных систем, введенных в материал индикаторного электрода. Для выбора условий определения (фоновый электролит, материал электрода, параметры вольтамперометрирования) необходимо изучение электрохимического поведения указанных металлов.

Как показывает анализ литературных данных [4 – 7], протекание электродных процессов с участием железа, кобальта и никеля сопряжено с определенными трудностями, связанными с необратимым восстановлением и формированием окисных слоев, поэтому в качестве электролитов предпочтительно использовать комплексообразующие среды, обладающие буферным действием. Экспериментально исследована возможность определения железа, кобальта и никеля в растворах аммиачного, боратного и тартратного буферных растворов ($\text{pH} = 9$).

Работа проводилась методом постоянноточковой анодной инверсионной вольтамперометрии на полярографе ПУ – 1 с интерфейсным модулем «Графит» в трёхэлектродном режиме. В качестве индикаторного использовали дисковый графитовый электрод, вспомогательного – цилиндрический стеклоглеродный, сравнения – хлоридсеребряный в 0,1 М растворе хлорида калия. Электроосаждение вели при потенциале – 1,6 В; скорость линейной развертки потенциала составляла 100 мВ/с.

В аммиачном буферном растворе были зарегистрированы вольтамперные кривые индивидуального окисления никеля и кобальта при варьировании концентраций соответствующих ионов. Как видно из рис.4, потенциалы пиков равны -0,43 В и -0,38 В соответственно. Пик окисления кобальта осложнен дополнительным пиком в области нисходящего плеча. Зависимости токов пиков от концентрации линейны, однако характеризуются значительным по величине отрезком, отсекаемым на оси ординат. Подобный вид калибровочных зависимостей характерен для инертных электродов и объясняется наличием затруднений при кристаллизации металлов на стадии электронакопления. Как и следовало ожидать, процессов окисления-восстановления, протекающих с участием железа, в данных условиях зафиксировать не удается.

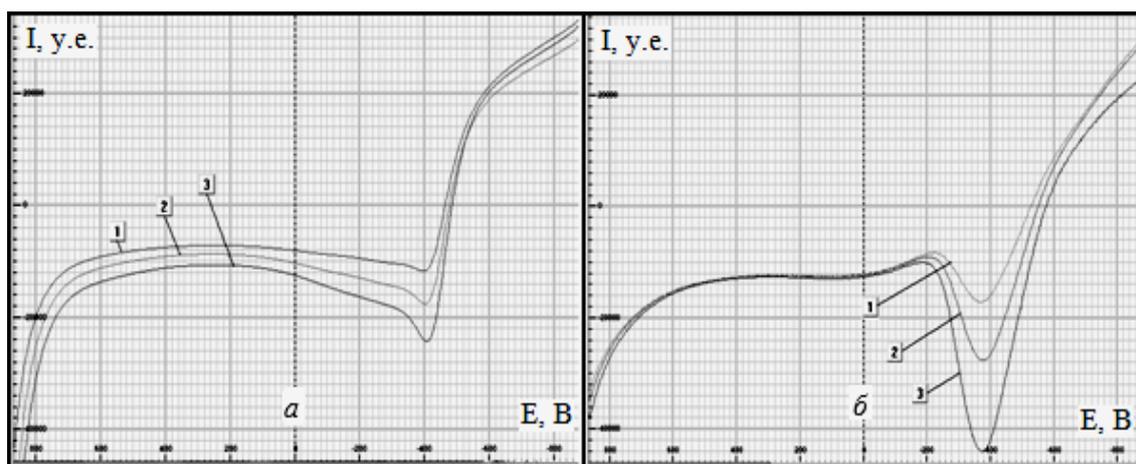


Рис. 4. Вольтамперные кривые окисления осадков никеля (а) и кобальта (б) в 0,1 М раствор аммиачного буфера; $c(\text{Me}^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

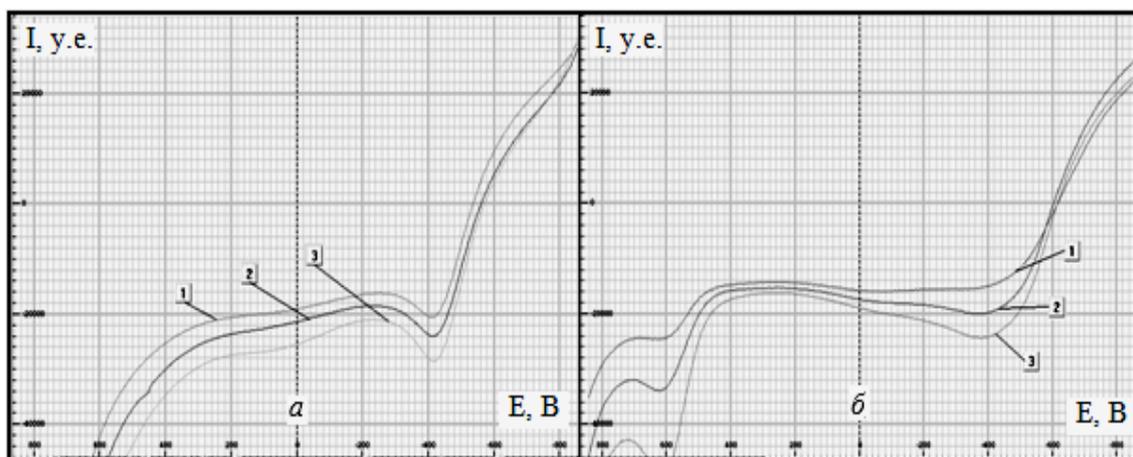


Рис. 5. Вольтамперные кривые окисления осадка никеля (а) и кобальта (б) в боратный буферный раствор, $c(\text{Me}^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

В случае индивидуального осаждения металлов из боратного буферного раствора наблюдаются аналогичные закономерности. Потенциалы пиков окисления никеля и кобальта, также как и в аммиачной среде, составляют $-0,43$ В и $-0,38$ В соответственно, но в данном случае в области потенциалов $+0,6$ В появляется выраженный дополнительный пик тока, зависящий от концентрации ионов кобальта (рис. 5).

Увеличение концентраций ионов металлов в растворе электролита приводит к линейному росту токов пиков (табл. 1). Коэффициенты чувствительности зависимости ток – концентрация показывают, что процесс электровосстановления кобальта как в боратном, так и в аммиачном электролите протекает более интенсивно.

Несмотря на значительную по величине константу устойчивости боратных комплексов железа, соответствующих пиков окисления в данном фоновом электролите наблюдать не удается, вероятно, сказывается высокая концентрация гидроксид-ионов в растворе.

Обратная картина наблюдается при исследовании электрохимического поведения металлов в тартратном буферном растворе (1 М раствор КОН + 0,1 М раствор винной кислоты): зарегистрирован пик окисления железа в области потенциалов $-0,95$ В, однако присутствие ионов кобальта и никеля в растворе никак не отражается на вольтамперной кривой, хотя они образуют устойчивые комплексные соединения и с тартрат- и с гидроксид-ионами [5]. При увеличении концентрации ионов железа наблюдаемый пик смещается в более положительную область до потенциала, равного $-0,88$ В, а затем распадается на два слабо разрешенных пика (рис. 6). Наличие дополнительных пиков на вольтамперных кривых может быть следствием образования комплексных соединений с переменными координационными числами либо участием в электродных процессах ионов в различных степенях окисления, что для рассматриваемых металлов весьма характерно. Учитывая сложный вид кривой окисления, аналитическим сигналом в количественном ИВ-определении железа должна являться суммарная площадь под пиками, а не ток пика.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать метод инверсионной вольтамперометрии для определения железа, кобальта и никеля в указанных выше условиях при содержаниях на уровне 10^{-6} моль/л, причем, варьируя фоновый электролит, можно добиться устранения взаимного влияния компонентов при анализе бинарных металлических систем.

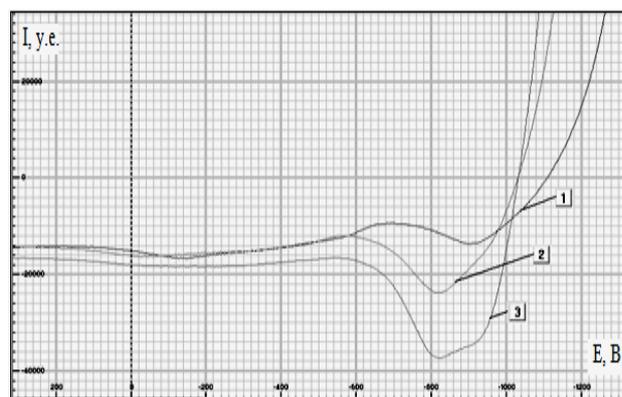


Рис. 6. Вольтамперные кривые окисления осадка железа в тартратный буферный раствор, $c(\text{Fe}^{2+})$: 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10 мкМ

Характеристики зависимостей токов пиков окисления металлов с поверхности графитового электрода от концентрации соответствующих ионов в растворе*

Металл	Электролит								
	аммиачный			боратный			тарtratный		
	<i>a</i>	<i>b</i>	Δc	<i>a</i>	<i>b</i>	Δc	<i>a</i>	<i>b</i>	Δc
Железо	–	–	–	–	–	–	113	169	1,5 ÷ 10
Кобальт	516	– 695	1,5 ÷ 10	110	– 272	0,5 ÷ 10	–	–	–
Никель	56,6	– 105	1,8 ÷ 10	11,2	– 34,6	1,0 ÷ 7,5	–	–	–

*Уравнение прямой: I (мкА) = $a \cdot c$ (мкМ) + b ; Δc – интервал определяемых концентраций, мкМ

Литература

1. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов в водных растворах / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская [и др.]. – Минск: Изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.
2. Васильева, О. В. Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель-медь: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; защ.: 23.05.13 / О. В. Васильева. – Кемерово, 2013. – 125 с.
3. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг. – М: Мир, 1975. – 533 с.
4. Брайнина, Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. – М.: Высшая школа, 1991. – 356 с.
5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
6. Gomez, E. Electrodeposition of Co-Ni alloys / E. Gomez, J. Ramirez, E. Valles // J. of Appl. Electrochem. – 1998. – 28. – P. 71 – 79.
7. Ahmed, J. Binary Fe-Co alloy nanoparticles showing significant enhancement in electrocatalytic activity compared with bulk alloys / J. Ahmed, B. Kumar, A. Mugweru [et al.] // J. Phys.Chem. – 2010. – 114. – P. 18779 – 18784.

Информация об авторах:

Свиридова Екатерина Николаевна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, katiollikacb@rambler.ru.

Ekaterina N. Sviridova – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University, katiollikacb@rambler.ru.

Иванова Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КемГУ.

Natalia V. Ivanova – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.