

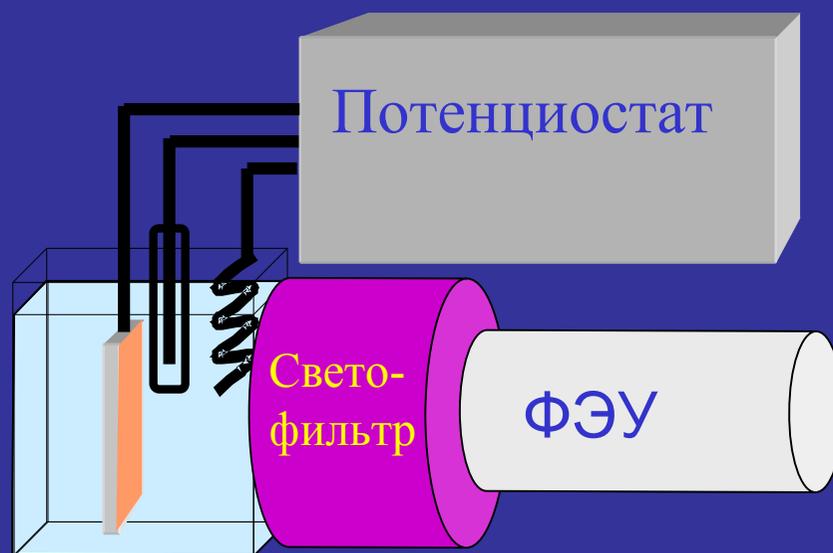
Катодная электрохемилюминесценция ртути

Ягов В.В., Ягова И.В.*

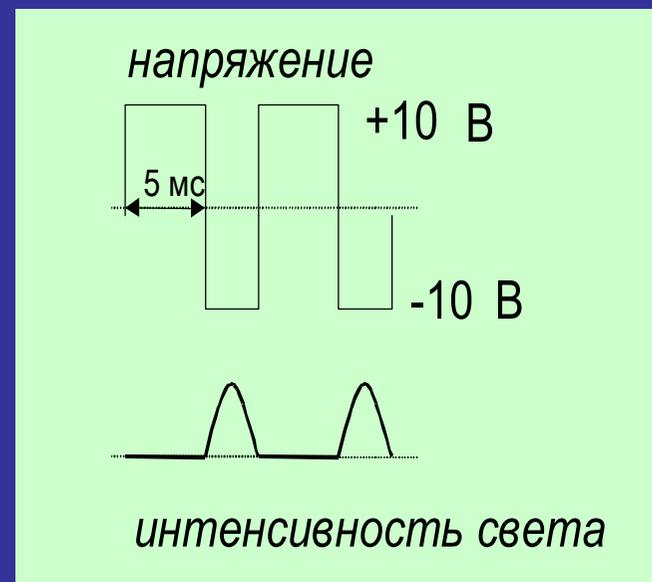
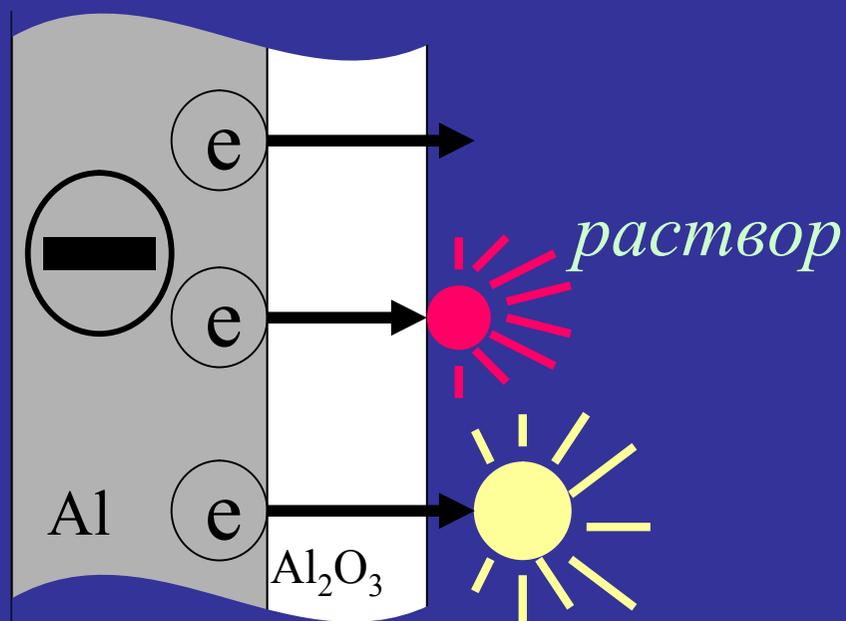
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского РАН, Москва*

**Московский государственный медико-стоматологический
университет*

Собственная фотолюминесценция ионов ртути в водных растворах отсутствует, однако возможно электрохимическое возбуждение - катодная электрохемилюминесценция (ЭХЛ)



Катодная электрохемилюминесценция (ЭХЛ)



Naarakka K., Kankare J., Kulmala S. Anal.Chim.Acta. 1985.

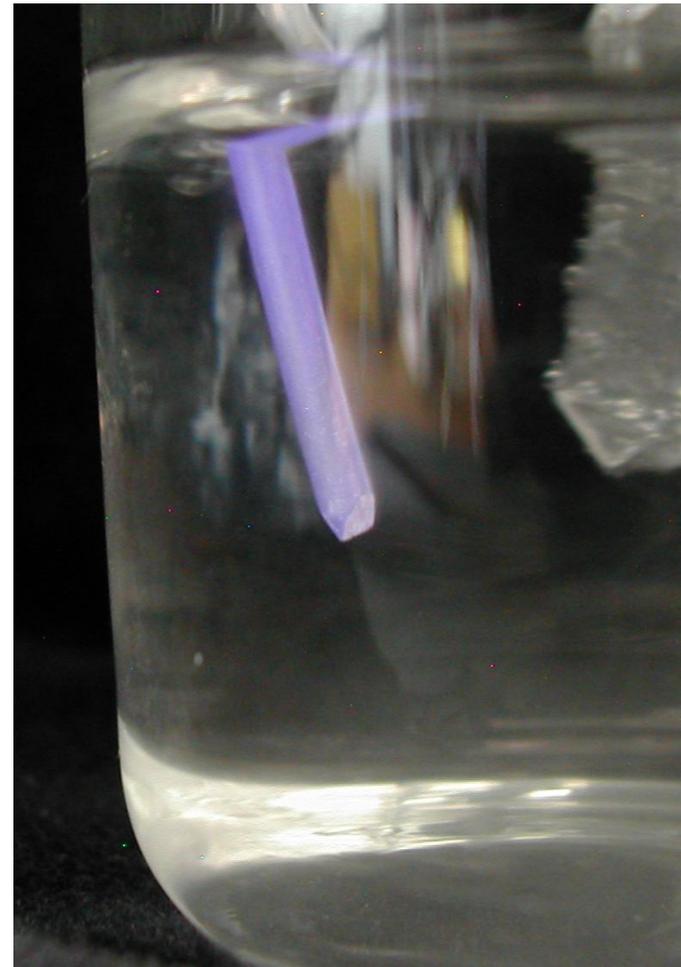
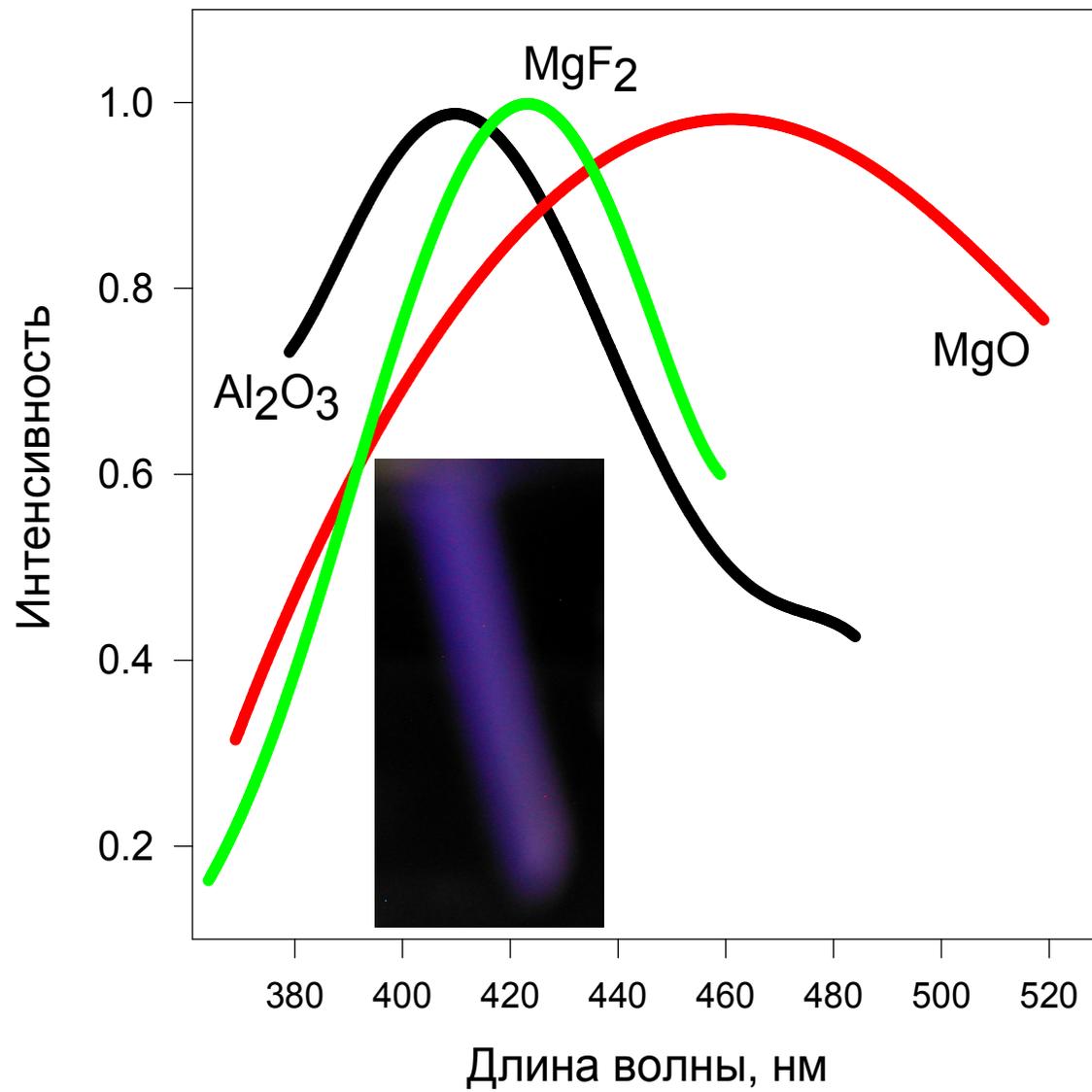
Обнаружена ЭХЛ тяжелых металлов, в частности, ртути

Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G. J. Electrochem. Soc. 1993.

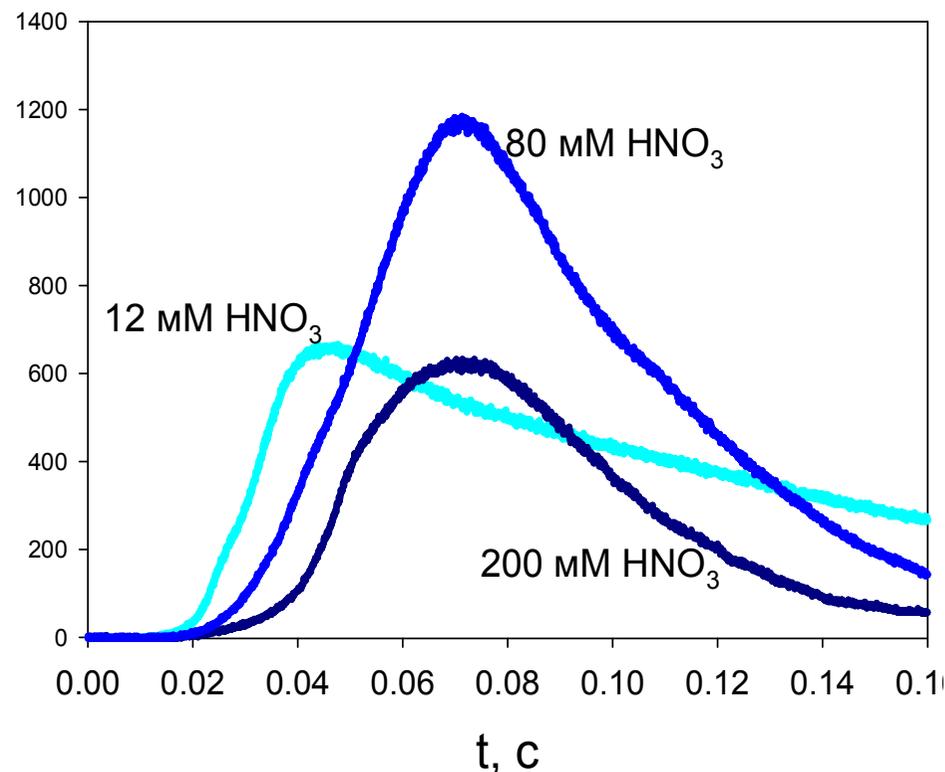
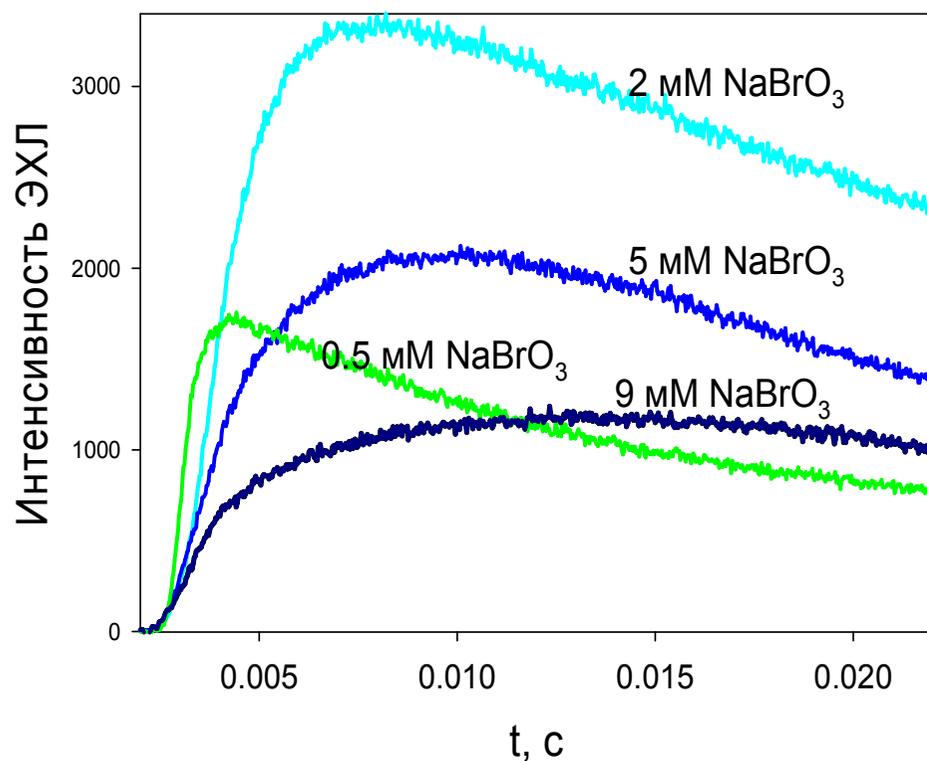
Показано, что катодная ЭХЛ - собственное свечение ртути, записан спектр ЭХЛ

Ягов В.В. ЖАХ 1996,2006 Предложено ЭХЛ-определение ртути с катодным накоплением на Al, обнаружено усиление свечения броматом и HNO_3 , создан ЭХЛ-детектор

Спектр ЭХЛ ртути



Влияние окислителей: бромат и нитрат

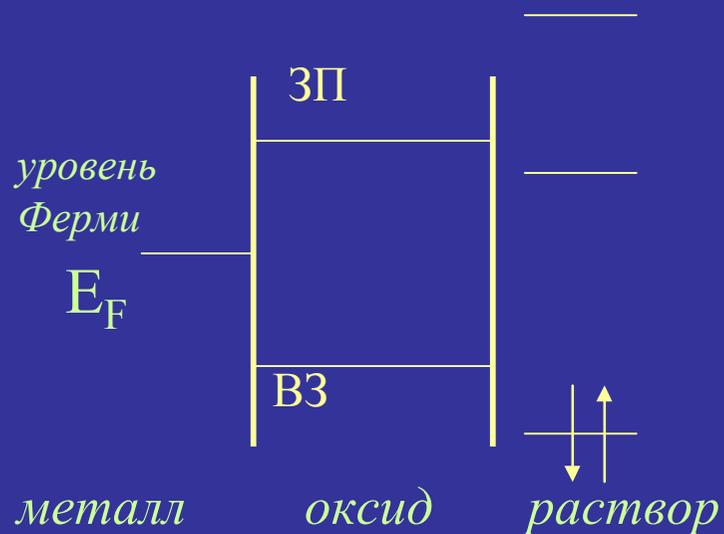


В нейтральной и щелочной среде ЭХЛ ртути селективно усиливается броматом, в кислой среде - нитратом. Повышение концентрации окислителя замедляет разгорание люминесценции.

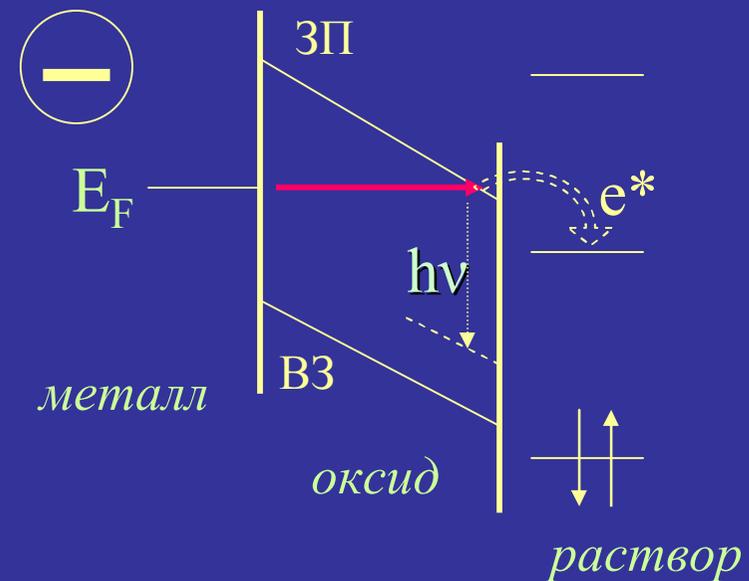
Механизм возбуждения

1. Возбуждение ЭХЛ идет за счет энергии «горячего» электрона, попадающего в раствор из зоны проводимости Al_2O_3 , диэлектрика с шириной запрещенной зоны более 6 эВ

В отсутствие внешнего напряжения



Во время катодного импульса



2. Эмиттером является нейтральный атом ртути

Hg^{2+} (Meulenkaup, 1993) или Hg^0 (Ягов, 1996)?

- восстановительные условия катодного импульса: $\text{Hg}^{2+} + 2e \Rightarrow \text{Hg}^0$
- аналогия с ртутеподобными ионами (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , In^+): $d^{10}sp \Rightarrow d^{10}s^2 + h\nu$
- фотолюминесценция Hg^{2+} не описана.

Рекомбинационный механизм

Атом ртути в возбужденном состоянии Hg^* образуется в результате окислительно-восстановительных превращений ртути с участием «горячих» электронов e^* и окислителя Ox



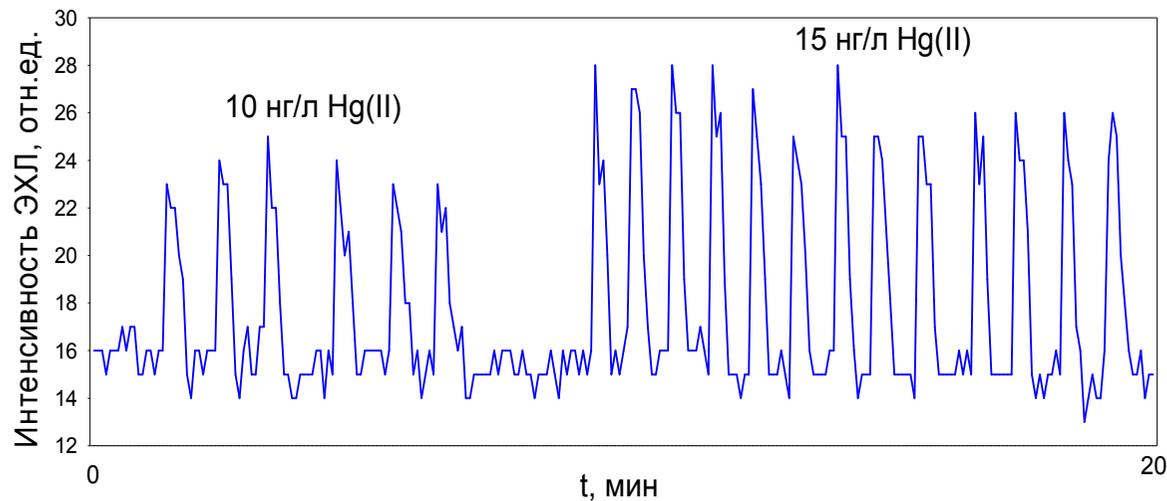
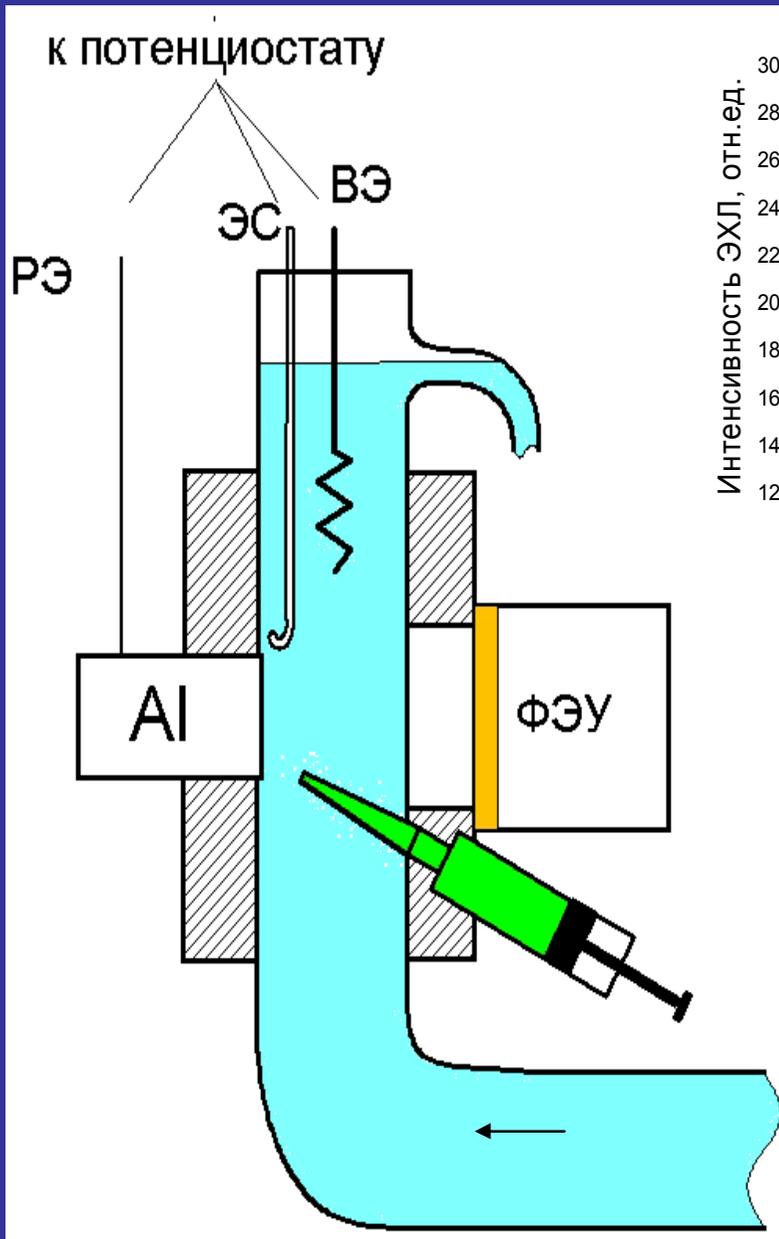
(Ox - радикальные продукты промежуточного восстановления нитрата или бромата)

Перенос энергии с дефекта в оксидном слое

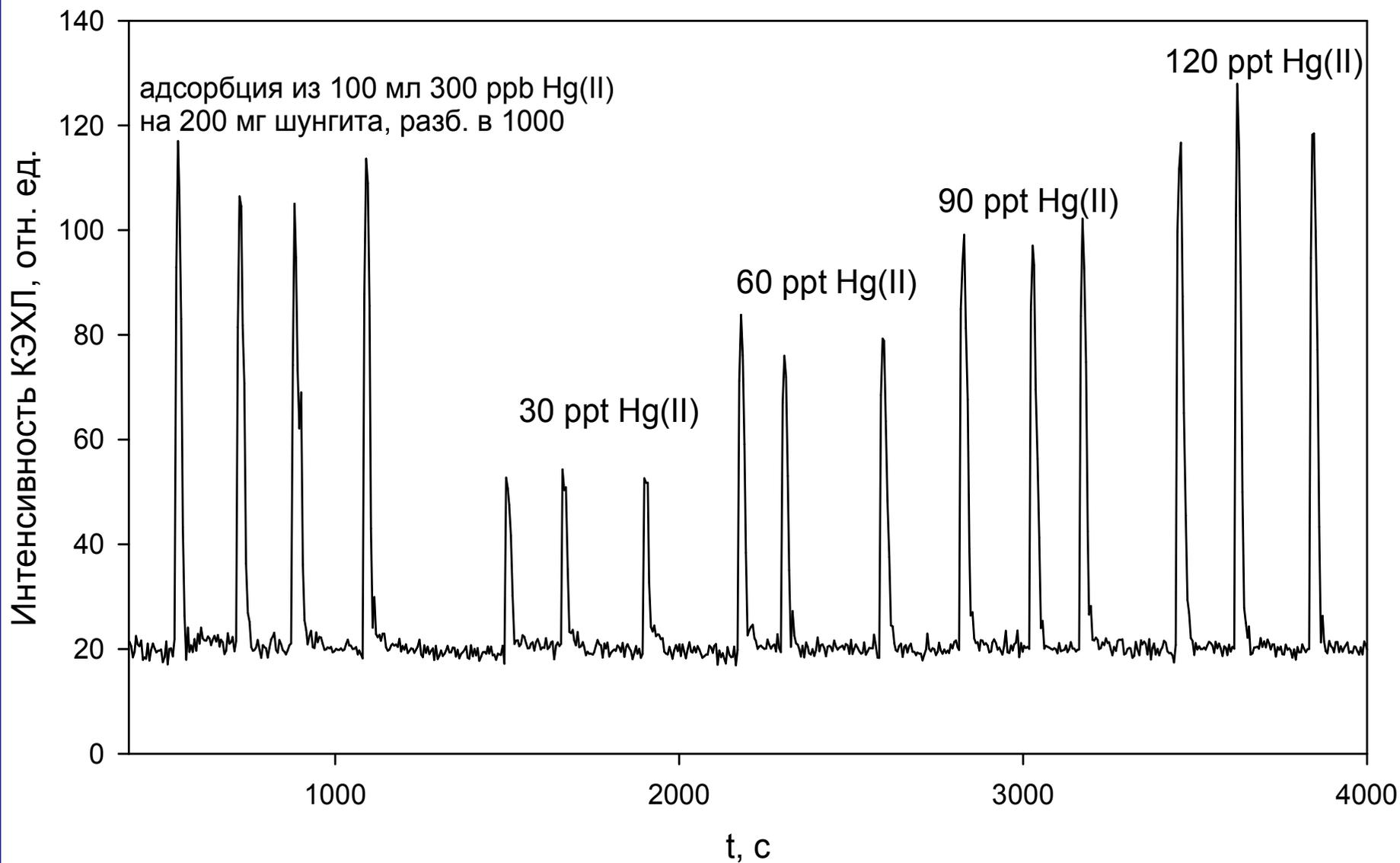
Окислитель ионизует дефект S , локализованный в поверхностном оксидном слое, при рекомбинации с электроном дефект возбуждается, энергия возбужденного дефекта S^* переносится на атом ртути



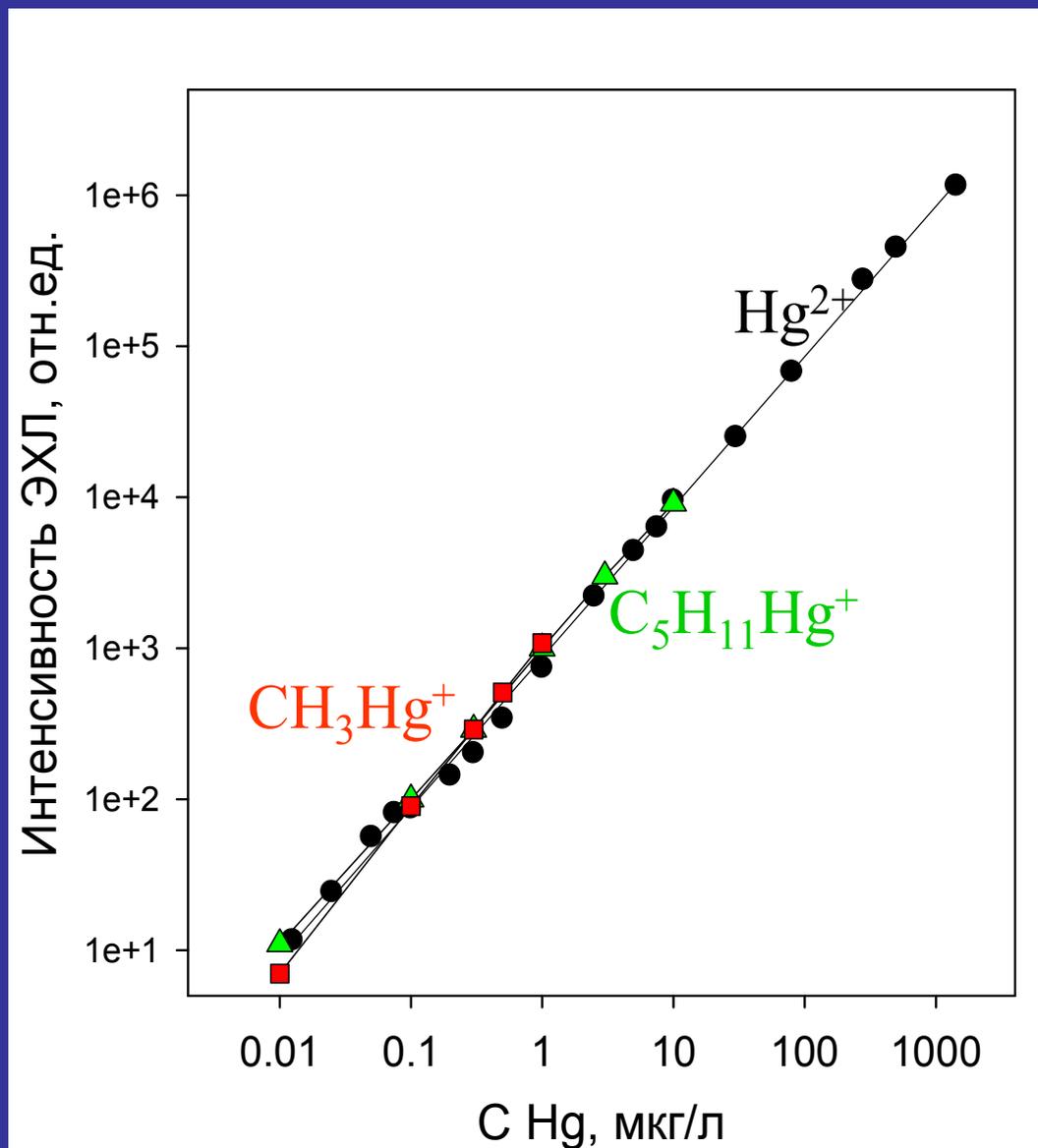
ЭХЛ-детектор для проточного анализа



Носитель - 80 мМ HNO_3 , предел обнаружения Hg(II) - 5 нг/л, время отклика - 5 с

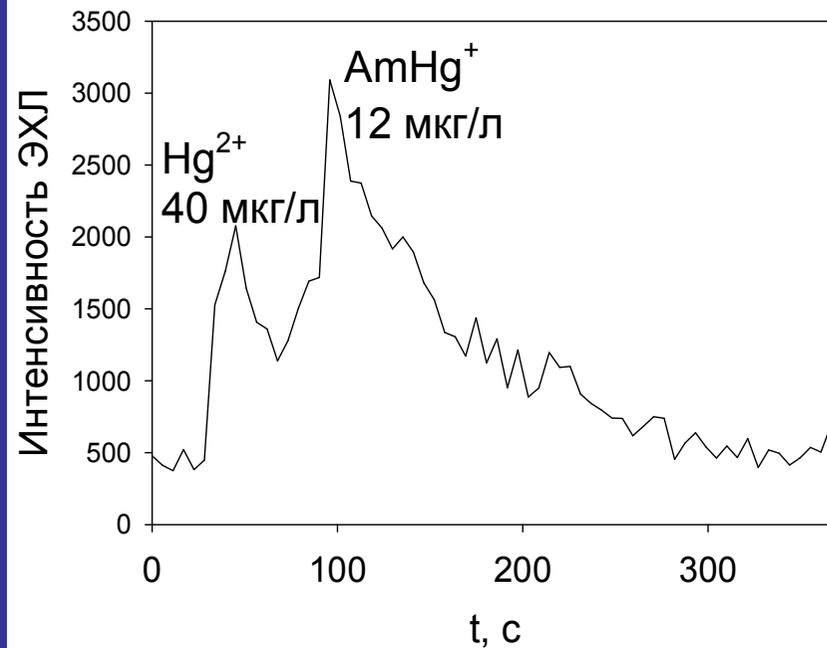
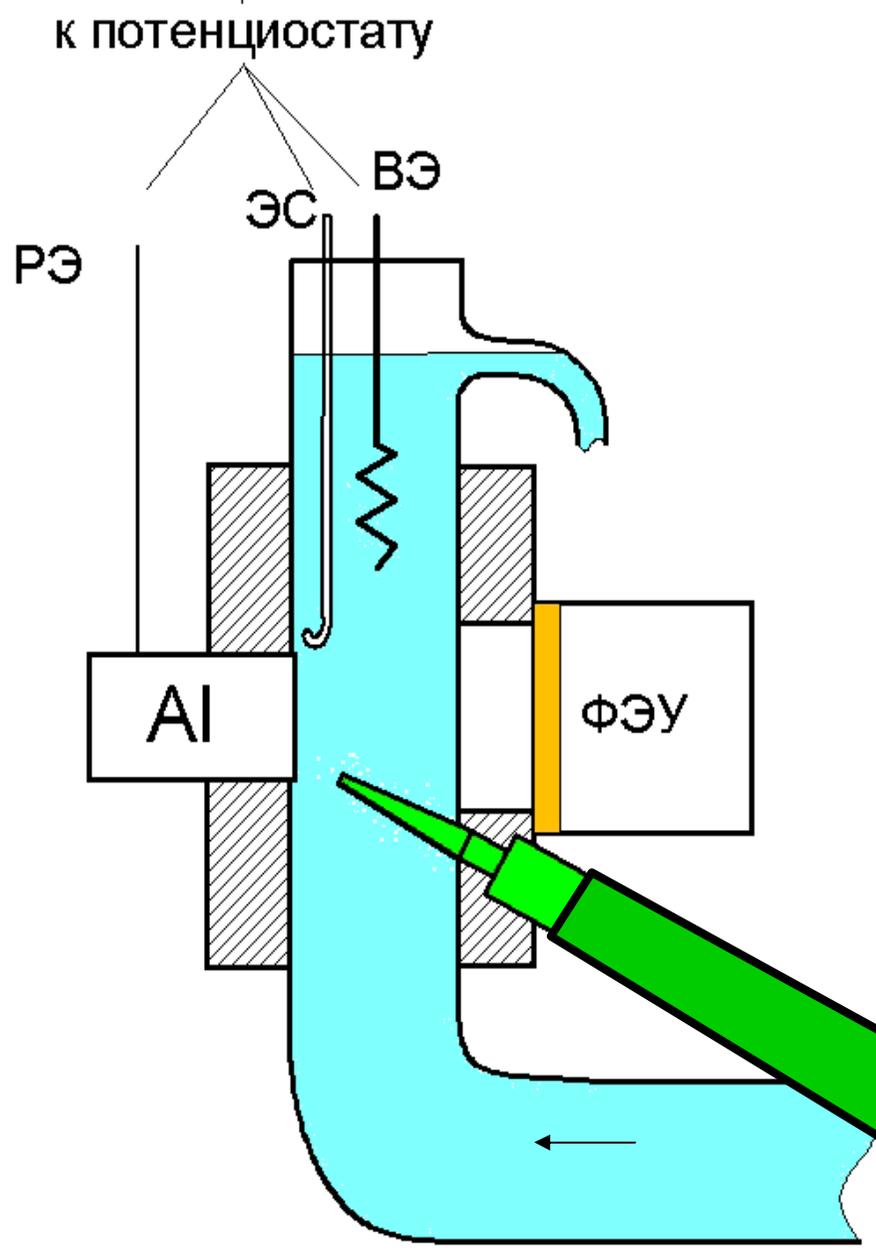


Применение: изучение сорбции ртути(II) на шунгите



Градуировочные графики для определения ртути в 80 мМ HNO_3

ЭХЛ-детектор для ионной хроматографии

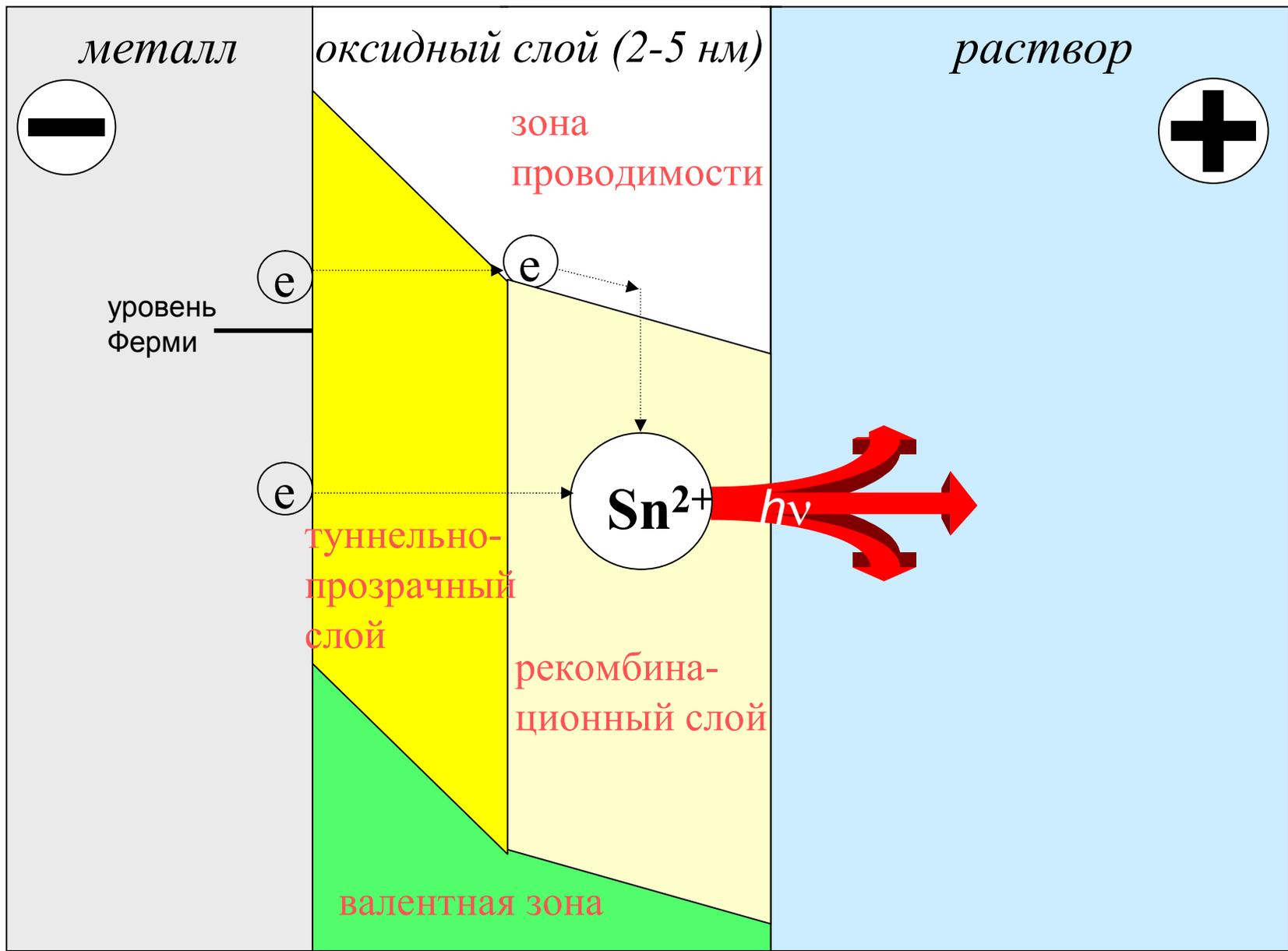


Ионный
хроматограф

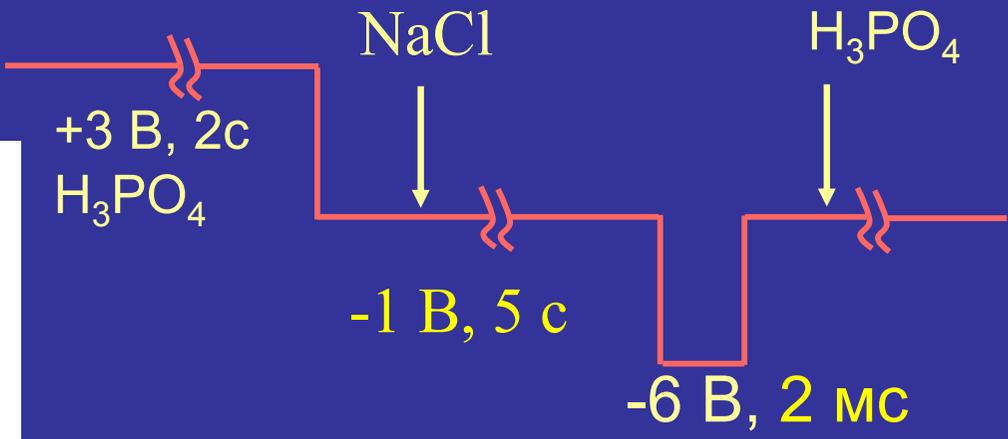
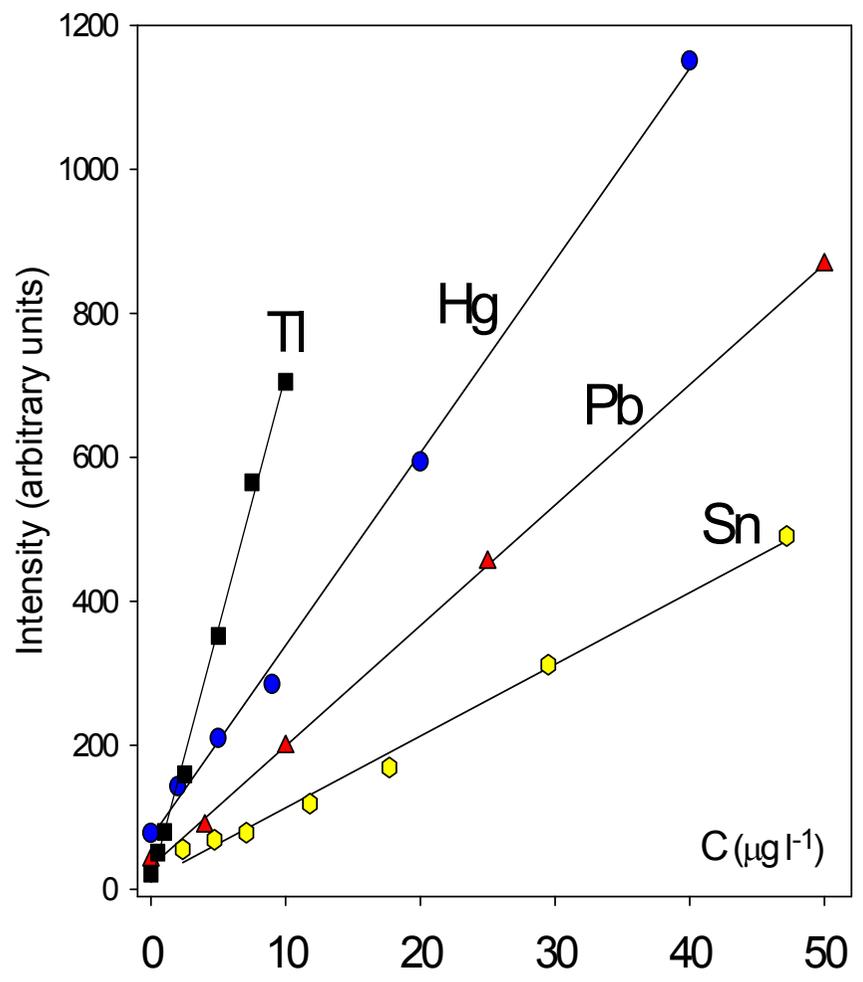
Выводы

1. Неорганические формы ртути и соли алкилртути способны люминесцировать в водных растворах при катодной поляризации электродов с нанометровыми оксидно-солевыми слоями.
2. Метод катодной ЭХЛ благодаря экономичности, чувствительности и экспрессности может быть полезен для детектирования форм ртути в водных растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).



Показана возможность прямых ЭХЛ измерений в морской воде



Литература

1. Нааракка К., Канкаре Ж., Кулмала С. // *Anal.Chim.Acta*. 1985. V.171. № 1. P.259.
2. Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol.140. №1. P.84.
3. Yagov V.V., Korotkov A.S. // *Mendeleev Commun.* 2000, P.10
4. Ягов В.В., Коротков А.С. // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т.61. № 10. С.1090.
5. Ягов В.В. // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т.51. №.5.С.502.

Перенос возбуждения

S - дефект в оксидном слое, L - люминофор в растворе, * - возбужденное состояние

