

УДК 543.552.054.1

DOI: 10.17223/24135542/24/1

Н.В. Брославский, А.С. Баскакова, Г.О. Зейферт, В.В. Шелковников

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Определение сурьмы(V) методом катодной адсорбционной вольтамперометрии на модифицированном электроде

Представлены результаты разработки методики определения сурьмы(V) методом катодной адсорбционной вольтамперометрии в природных объектах. В качестве сенсора предложено использовать графитосодержащий электрод, модифицированный родамином G. Электрод формировали методом послойной электрохимической сборки. В качестве внутреннего слоя использовали полианилин, синтезированный методом электрохимической полимеризации. Родамин G на поверхности полианилина закрепляли методом циклической вольтамперометрии. Концентрирование сурьмы на электроде происходит за счет образования на поверхности адсорбированного комплекса гексахлоростибата родамина G при анодной поляризации электрода.

Методом УФ-спектроскопии установлено, что с родамином G электроактивный комплекс образует только сурьма(V). Для перевода сурьмы в аналитическую форму предложено использовать УФ-облучение солянокислого раствора. Методом потенциометрии изучена кинетика процесса фотоокисления и установлено, что процесс фотоокисления подчиняется уравнению первого порядка, определена константа скорости.

Предложен возможный механизм концентрирования и восстановления сурьмы на модифицированном электроде. Методом циклической вольтамперометрии определено, что процесс является адсорбционным, диффузионная составляющая не оказывает существенного влияния на скорость процесса. Лимитирующей стадией является процесс переноса второго электрона при восстановлении сурьмы из адсорбированного на электроде комплекса.

Выбраны оптимальные условия концентрирования и получения аналитического сигнала сурьмы в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала: $E_s = -0,3$ В, время электролиза 10–300 с, зависимость тока пика от концентрации подчиняется уравнению $I = 0,56C + 0,023$ ($R^2 = 0,994$). Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,04 мкг/дм³.

Апробация методики определения сурьмы проведена на модельных и природных объектах (природные и сточные воды, кислотные вытяжки из почвы). Проверка правильности результатов определения осуществлялась методом «введено–найдено» и сопоставлением с результатами, полученными методом спектрофотометрии. Близость коэффициента открытия к 100% и отсутствие значимых расхождений между результатами, полученными разными методами, позволяет сделать вывод о возможности использования разработанной методики при определении сурьмы в природных объектах.

Ключевые слова: адсорбционная вольтамперометрия, модифицированные электроды, сурьма, родамин G, фотохимическое окисление

Введение

По мере развития всех сфер жизнедеятельности человека увеличивается объем отходов, выбросов, содержащих немало токсичных элементов, количество которых необходимо контролировать. Поэтому всегда существует острая необходимость в высокочувствительных методах и методиках.

Сурьма встречается в природных объектах со степенью окисления +3 (Sb^{+3}) и +5 (Sb^{+5}), причем трехвалентная сурьма встречается чаще, чем пятивалентная, и она же является более токсичной. Этот элемент содержится в растениях, почве, поверхностных водах и довольно легко попадает в организм человека. Предельно допустимая концентрация (ПДК) сурьмы в водных объектах установлена на уровне 0,005 мг/л [1, 2].

Для определения сурьмы используют методы спектрофотометрии [3, 4], атомно-эмиссионный и атомно-адсорбционный анализ [5–7], инверсионную вольтамперометрию [8–17]. Однако данные методы не лишены недостатков. Спектрофотометрия обладает невысокой чувствительностью, перед проведением анализа требуется проводить предварительное концентрирование и отделение мешающих анализу компонентов. Спектральные методы анализа за счет образования высоколетучего стибина при высоких температурах дают заниженные результаты. Кроме того, эти методы нацелены на определение валового состава компонента, а не отдельных его форм.

Электрохимические методы не перестают развиваться и совершенствоваться, что говорит об их широком применении в аналитической практике. Чаще всего сурьму определяют методом анодной инверсионной вольтамперометрии на ртутных электродах, предварительно восстанавливая трехвалентную сурьму до элементарного состояния и последующего окисления концентрата с электрода. Однако в кислых средах на пик сурьмы накладываются аналитические сигналы висмута, меди, свинца и железа. На инертных твердых графитовых и стеклоуглеродных электродах при анализе многокомпонентных систем могут образовываться твердые растворы, или интерметаллиды, что в значительной степени затрудняет проведение анализа. Особый интерес уже несколько лет представляют модифицированные электроды, которые ощутимо увеличивают чувствительность метода и дают возможность проводить определение элемента в присутствии других, т.е. такие системы являются селективными.

Дисковый электрод из углеситалла, стеклоуглерода или графита, модифицированный адсорбированными атомами ртути и деполяризаторами, дает возможность проводить определение таких элементов, как Cu(II) , Bi(III) , Sb(III) , на уровне 10^{-7} – 10^{-8} М с погрешность менее 15%. В качестве фонового электролита используют соляную кислоту с концентрацией 4 М или хлорид аммония с добавлением аскорбиновой кислоты [11, 12].

Для определения содержания сурьмы можно применить углеродный растровый электрод, который содержит 25% парафинового масла и 75% высокочистого графитового порошка. Зависимость тока пика от концен-

трации сурьмы линейна в области от 1,0 нМ до 0,50 мкМ. В фоновый раствор в качестве комплексообразующего лиганда вносят бромпирагаллоловый красный [13].

Способ определения Sb(III) с помощью угольного трафаретного электрода, модифицированного наночастицами золота, имеет предел обнаружения порядка 10^{-11} М. Наночастицы золота на поверхности электрода получают прямым электрохимическим осаждением. При этом с помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что электрохимически синтезированные наночастицы золота осаждаются в агрегированной форме [14].

При использовании вибрирующего золотого микропроволочного электрода предел обнаружения трехвалентной сурьмы составляет порядка 10^{-8} М (при длительности осаждения 10 мин) [15]. Для определения Sb(III) можно применить метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Рабочий электрод представляет собой пастообразный электрод, который легирован селеном и модифицирован ионной жидкостью, графеном и наночастицами золота. Предел обнаружения при оптимальных условиях составил $2,7 \times 10^{-8}$ моль/л. Высокая проводимость и большая площадь модификаторов повышает чувствительность метода [Ibid.].

Метод адсорбционного анодного вольтамперометрического определения Sb(III) на стеклоуглероде с использованием ривастигмина в качестве химического рецептора отличается чувствительностью и простотой выполнения. Суть такого определения заключается в накоплении комплекса сурьмы и ривастигмина на поверхности электрода при постоянном перемешивании. Предел обнаружения этого метода составляет порядка $7,1 \times 10^{-11}$ моль/л [16].

В литературе встречается множество вариаций электрохимических сенсоров для определения сурьмы, которые, конечно, отличаются высокой чувствительностью и селективностью, но зачастую требуют дорогостоящего оборудования или длительной и трудоемкой пробоподготовки. Поэтому разработка более экспрессного и дешевого сенсора, который при этом обладает достаточной чувствительностью и точностью, является актуальной.

Цель работы заключалась в создании нового электрохимического сенсора для определения сурьмы и методик анализа на его основе.

Материалы и методы исследования

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе TA-Lab (НПО «Томьяналит») в постоянноточковом режиме в двухэлектродной ячейке: индикаторный электрод – модифицированный углеродсодержащий, электрод сравнения – хлоридсеребряный в 3 М KCl. Модифицированный электрод формировали методом последовательной электрохимической сборки [18]. В качестве первого слоя на поверхность графитосодержащего электрода наносили пленку полианилина методом электрохимической полимеризации. В 10 мл раствора 0,5 М HCl вносили 0,5 мл предварительно перегнанного под вакуумом анилина. С целью ускорения процесса образования солянокислого анилина раствор помещали в ультразвуко-

вую ванну Сапфир ТПЦ на 15 мин. В полученный раствор погружали графитосодержащий и хлоридсеребряный электроды и запускали циклическую развертку потенциала в диапазоне $-0,8 \div 0,8$ В (рис. 1, а). Об образовании и росте пленки свидетельствуют катодный ($-0,1$ В) и анодный ($+0,3$ В) пики. Для создания однородной и воспроизводимой поверхности электрода циклирование потенциала проводили до достижения катодным пиком величины в 1 мкА. В качестве второго слоя на поверхности электрода также методом циклической вольтамперометрии закрепляли родамин (В или G) (рис. 1, б). При осаждении родамина токи окисления-восстановления полианилина уменьшаются, а анодный пик смещается в положительную область. Такие изменения на вольтамперограмме можно объяснить тем, что сам краситель неэлектроактивен и блокирует поверхность рабочего электрода.

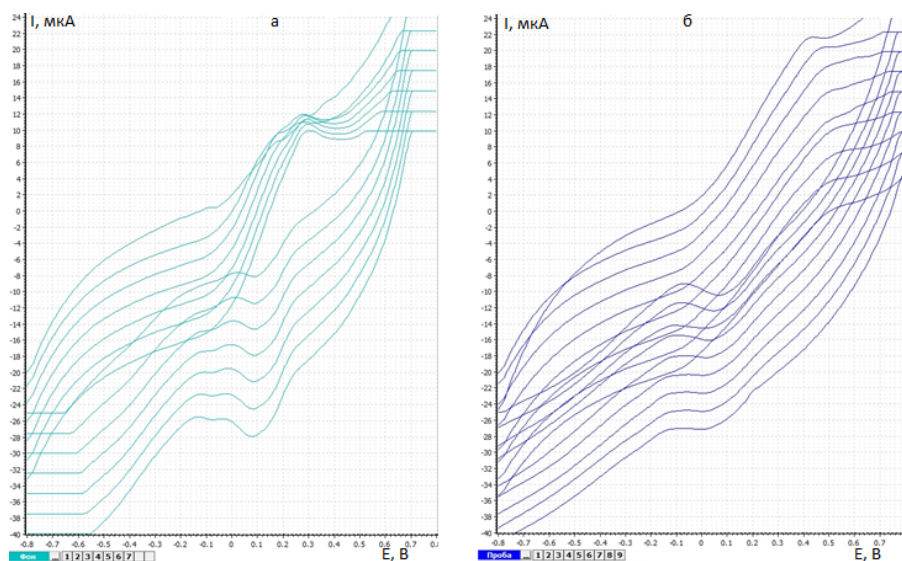


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые в процессе модификации электрода:
а – полимеризация анилина; б – осаждение родамина G. $W = 40$ мВ/с

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UNICO 2100UV. Кинетические исследования по окислению сурьмы проводили с помощью иономера «Анион 4100» с использованием платинового электрода в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения. Для УФ-облучения раствора использовали ультрафиолетовую лампу, встроенную в анализатор TA-Lab.

В работе использовали хлороводородную кислоту (ос.ч.), родамин В, G (Sigma). Стандартные растворы сурьмы готовили разбавлением из ГСО. Все растворы готовили на деионизированной воде, полученной на Sartorius arium®pro.

Кислотные вытяжки из почвы готовили путем обработки навески почвы 1 М HCl при нагревании в ультразвуковой ванне при 50°C в течение 120 мин [19].

Результаты и обсуждение

Родамин В и родамин G – представители красителей ксантенового ряда. Данные вещества используют для определения сурьмы(V) фотометрическим методом. По интенсивности окраски образовавшегося комплекса судят о содержании сурьмы в анализируемом объекте. На рис. 2 представлены УФ-спектры родамин G в присутствии Sb(III) и Sb(V). Измерения проводили в интервале от 300 до 900 нм. По рисунку можно отметить, что полосы не сдвигаются и в области 550 нм образуются пики схожей формы для всех растворов. В присутствии сурьмы(V) полоса поглощения в области 550 нм отличается меньшей интенсивностью, а в области 350 нм исчезает, что может свидетельствовать об образовании комплекса гексахлоростибата родамин G. Для этого раствора также отмечалось изменение окраски, что можно объяснить уменьшением интенсивности пиков. Трехвалентная сурьма комплексов с красителями родаминового ряда не образует, что позволяет использовать данные реагенты для селективного определения Sb(V).

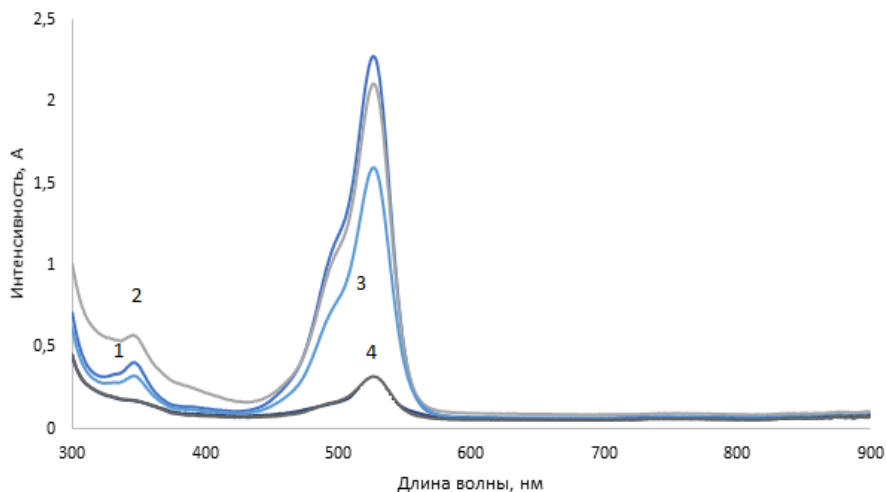
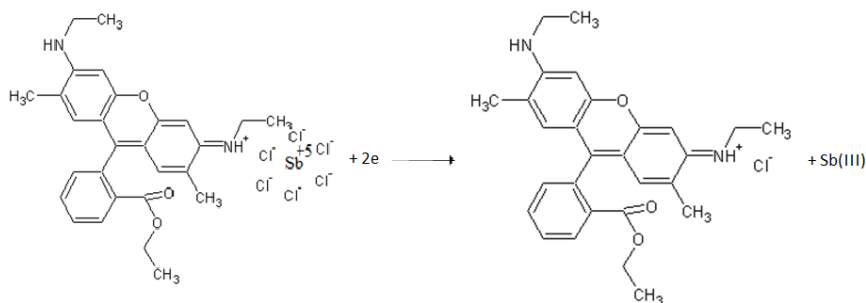


Рис. 2. УФ-спектры: 1 – родамин G; 2 – родамин G + 1 М HCl; 3 – родамин G + 1 М HCl + Sb(III); 4 – родамин G + 1 М HCl + Sb(V)

Для изучения механизма процесса концентрирования сурьмы на модифицированном электроде и восстановления в процессе катодной развертки потенциала изучено влияние скорости развертки потенциала на величину потенциала и катодного тока пика.

С увеличением скорости развертки потенциала катодный пик сурьмы смещается в область отрицательных потенциалов. Зависимость предельного тока пика от квадратного корня скорости развертки имеет нелинейный характер, а рассчитанный коэффициент скорости по линеаризованной за-

зависимости $\lg I - \lg W$, не равный 0,5 (критерий Семерано), свидетельствует об отсутствии влияния диффузии на скорость процесса восстановления сурьмы. В то же время линейность зависимости $E - W$ ($Y = 0,038X - 0,687$ ($R^2 = 0,9897$)) указывает на влияние адсорбции в процессе переноса электрона. Рассчитанное значение эффективного коэффициента переноса, близкое к 1,5, позволяет сделать вывод, что лимитирует скорость восстановления адсорбированного комплекса стадия переноса второго электрона. Суммарная реакция процесса восстановления может быть представлена схемой:



С целью оптимизации процесса определения сурьмы изучено влияние потенциала электролиза, концентрации и времени концентрирования на величину аналитического сигнала. Ток пика практически не зависит от потенциала накопления, однако при смещении потенциала электролиза в область положительных значений пик уменьшается, а в области положительнее +0,1 В исчезает, что обусловлено, скорее всего, окислением родамина и его десорбцией с поверхности электрода. Поэтому в качестве оптимального для концентрирования сурьмы предложен потенциал –0,3 В. Зависимость тока пика от времени электролиза линейна в изученном диапазоне до 300 с, что позволяет варьировать условия анализа при различном содержании сурьмы в растворе. Концентрационная зависимость также имеет линейный характер и описывается уравнением $I = 0,56C + 0,023$ ($R^2 = 0,994$). Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0,04 мкг/дм³.

Аналитические сигналы сурьмы, полученные в оптимальных условиях на модельной системе, представлены на рис. 3.

Предложенная методика анализа позволяет оценивать только содержание сурьмы(V). Для определения валового состава сурьмы необходима предварительная пробоподготовка, заключающаяся в окислении Sb(III) и разрушении ее нелабильных комплексов. Сурьма довольно часто встречается в природных объектах в виде комплекса с фульвокислотами, но классические методы озоления довольно продолжительны и трудоемки и не всегда могут гарантировать полное разрушение органической матрицы. Чтобы не вносить в систему лишние компоненты в виде окислителей, было предложено проводить процесс окисления под действием УФ-излучения.

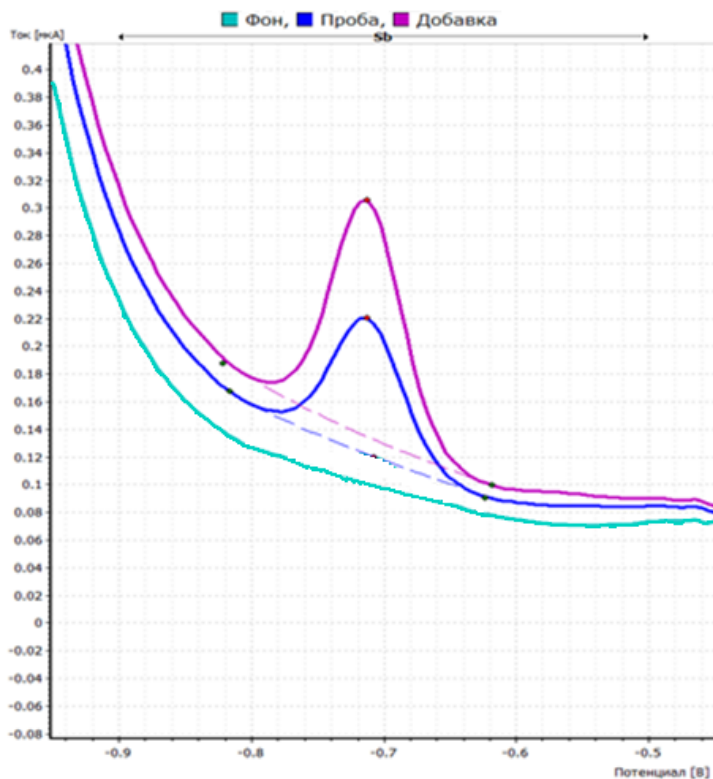


Рис. 3. Вольтамперные кривые восстановления комплекса гексахлоростибата родамина G на графитовом электроде: 1 – фоновый раствор; 2 – добавка стандартного раствора сурьмы 9 мкг/дм³; 3 – добавка стандартного раствора сурьмы 18 мкг/дм³

Кинетику процесса окисления Sb(III) до Sb(V) изучали методом потенциометрии (рис. 4). При облучении солянокислого раствора потенциал возрастает. Процесс подчиняется уравнению первого порядка, константа скорости фотоокисления сурьмы $1,63 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, предварительное УФ-облучение раствора позволяет количественно перевести сурьму в одну форму Sb(V).

Проверку правильности методики оценивали методом «введено–найдено» и расчетом степени открытия R, результаты которых приведены в табл. 1.

Значения R близки к 100%, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Проверку правильности разработанной методики проводили и сравнением с результатами, полученными методом спектрофотометрии. Результаты анализа воды и кислотных вытяжек из почвы представлены в табл. 2.

Перекрытие доверительных интервалов результатов, полученных разными методами, а также сопоставление по критерию Стьюдента позволяют сделать вывод, что значимых различий нет.

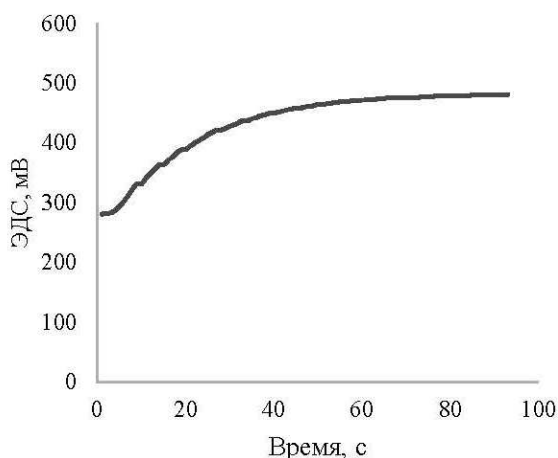


Рис. 4. Кинетическая кривая окисления трехвалентной сурьмы

Таблица 1

Проверка правильности методики определения сурьмы методом введено-найдено

№ образца	Содержание в образце, мкг/л	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	Δ , мкг/дм ³	R*, %
1	1,0	1,0	$1,98 \pm 0,28$	0,98	98
	1,0	2,0	$2,95 \pm 0,32$	1,95	97,5
	1,0	3,0	$3,02 \pm 0,39$	3,02	100,7
2	2,2	1,0	$3,18 \pm 0,37$	0,98	98
	2,2	2,0	$4,23 \pm 0,41$	2,03	101,5
	2,2	3,0	$5,16 \pm 0,44$	2,96	98,6

* Степень открытия – отношение количества найденного компонента к введенному.

Таблица 2

Результаты определения сурьмы методами спектрофотометрии и адсорбционной вольтамперометрии ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект анализа	Содержание Sb		$t_{\text{эксп}}$
	Спектрофотометрия	Адсорбционная вольтамперометрия	($t_{0,05;4} = 2,78$)
Сточная вода, мкг/дм ³	83 ± 10	$82,0 \pm 10$	1,42
Речная вода, мкг/дм ³	52 ± 7	$53,0 \pm 6,5$	2,06
Водопроводная вода, мкг/дм ³	$2,19 \pm 0,38$	$2,24 \pm 0,16$	2,42
Кислотная вытяжка из почвы, мкг/кг	128 ± 21	126 ± 17	2,64

Выводы

Предложен новый способ определения сурьмы методом катодной адсорбционной вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном полианилином и родамином G. Имобилизацию родамина на по-

верхность электрода проводили путем последовательной электрохимической сборки. В качестве первого слоя формировали пленку полианилина методом электрохимической полимеризации. Родамин наносили методом циклической вольтамперометрии. Предложен возможный механизм процесса восстановления комплекса гексахлоростибата родамина G: процесс контролируется адсорбцией, лимитирующей стадией является перенос второго электрона. Для перевода сурьмы в аналитическую форму предложено использовать УФ-облучение солянокислого раствора, исключающее внесение дополнительных окислителей. Разработана методика определения сурьмы в водах и кислотных вытяжках из почвы, позволяющая контролировать ее содержание в диапазоне $0,05 \div 1,5$ мкг/дм³.

Литература

1. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
2. Shotyk W., Krachler M., Chen B. Antimony: global environmental contaminant // Journal of Environmental Monitoring. 2005. Vol. 7 (12). P. 1135–1136. DOI: 10.1039/B515468P
3. Huang X., Guan M., Lu Zh., Hang Y. Determination of Trace Antimony (III) in Water Samples with Single Drop Microextraction Using BPBA-[C4mim][PF6] System Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // International Journal of Analytical Chemistry. 2018. Art. 8045324. DOI: 10.1155/2018/8045324
4. Shrivastava K., Agrawal K., Harmukh N. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of Central India // J. Hazard Mater. 2008. Vol. 155 (1-2). P. 173–178. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.044
5. Mohammeda E., Mohammeda T., Mohammed A. Optimization of instrument conditions for the analysis of mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy // MethodsX. 2018. Vol. 5. P. 824–833. DOI: 10.1016/j.mex.2018.07.016
6. Белозерова А.А., Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярников Н.Г., Шуныев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 6. С. 10–17. DOI: 10.31857/S0044450220050138
7. Низамутдинова Н.Р., Сафарова В.И., Хатмуллина Р.М., Тельцова Л.З., Сираева И.Н. Определение селена, мышьяка и сурьмы в образцах растительного происхождения методом ААС-ЭТА // Башкирский химический журнал. 2019. № 1. С. 48–53. DOI: 10.17122/bcj-2019-1-48-53
8. Брайнина Х.З., Сапожникова Э.Я. Концентрирование веществ в полярографическом анализе. Определение сурьмы с использованием родамина С // Журнал аналитической химии. 1966. № 21 (7). С. 807–812.
9. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / пер. с нем. А.В. Гармаша, А.И. Каменева. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 284 с.
10. Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Щукина Т.И. Применение арилдиазоний тозилатов для поверхностной модификации электродов при определении неорганических элементов методами вольтамперометрии // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 1. С. 445–452.
11. Катенайре Р. Инверсионная вольтамперометрия меди(II), висмута(III) и сурьмы(III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2004. 19 с.
12. Huishi G., Pengfeng X., Libo N., Yiheng L., Nongyue H. Determination of trace amount of antimony (III) by adsorption voltammetry on carbon paste electrode // J. Southeast Univ. 2004. Vol. 20 (2). P. 221–225. DOI: 10.3390/s5040284

13. Domínguez R.O., Domínguez R.O., Julia Arcos M.M. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 589, № 2. P. 255–260. DOI: 10.1016/j.aca.2007.02.069
14. Pascal S., Gibbon-Walsh K.B., Alves Georgina M.S., Soares Helena M.V.M., Berg Constant M.G. Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 746. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.013
15. Liu R., Jun Tan Y., Zhong T., Lei C. Determination of Antimony (III) by Differential Pulse Voltammetry Using a Gold Nanoparticle–Ionic Liquid–Graphene-Modified Selenium-Doped Carbon Paste Electrode // *Analytical Letters*. 2018. Vol. 51 (15). P. 2351–2361. DOI: 10.1080/00032719.2018.1424174
16. Sezgin H.V., Gökçel H.İ., Dilgin Y. Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony (III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor // *Sensors and Actuators: B Chemical*. 2015. Vol. 209. P. 686–694. DOI: 10.1016/J.SNB.2014.12.029
17. Hasanin Th., Yamamoto T., Okamoto Y., Ishizaka S., Fujiwara T. A Flow Method for Chemiluminescence Determination of Antimony (III) and Antimony (V) Using a Rhodamine B-Cetyltrimethylammonium Chloride Reversed Micelle System Following On-Line Extraction // *Analytical Science*. 2016. Vol. 32. P. 245–250.
18. Shibaev A.Yu., Shelkovnikov V.V., Novolokov K.Yu., Anishchenko M.V. Potentiometric sensor for chromium (VI) determination // *IOP Publishing Conference Series Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1611. Art. 012031. DOI: 10.1088/1742-6596/1611/1/012031
19. Латышенко К.П., Миронов А.А., Павлюченко И.А. Универсальный алгоритм подготовки проб грунта для опрееления опасных химических веществ // *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2014. № 3. С. 70–72.

Информация об авторах:

Брославский Николай Владимирович, аспирант, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: nikolaibroslavskii@mail.ru

Баскакова Анастасия Сергеевна, лаборант-исследователь, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: anastasiabaskakova66@gmail.com

Зейферт Герман Олегович, студент, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: germangz123@mail.ru

Шелковников Владимир Витальевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 24, 6–18. DOI: 10.17223/24135542/24/1

N.V. Broslavsky, A.S. Baskakova, V.V. Shelkovnikov, G.O. Zeifert

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Determination of antimony(V) by cathodic adsorption voltammetry on a modified electrode

This paper presents the results on the development of a method for the determination of antimony (V) by the method of cathodic adsorption voltammetry in natural objects. As a sensor, it was proposed to use a graphite-containing electrode modified with rhodamine G. The

electrode was formed by the method of layer-by-layer electrochemical assembly. Polyaniline synthesized by electrochemical polymerization was used as an inner layer. Rhodamine G on the surface of polyaniline was fixed by the method of cyclic voltammetry. The concentration of antimony on the electrode occurs due to the formation on the surface of the adsorbed complex of rhodamine G hexachloroantimonate during the anodic polarization of the electrode.

It was found by UV spectroscopy that only antimony (V) forms an electroactive complex with rhodamine G. To convert antimony into an analytical form, it is proposed to use UV irradiation of a hydrochloric acid solution. The kinetics of the photooxidation process has been studied by the potentiometry method and it has been established that the process obeys a first-order equation, and the rate constant has been determined.

A possible mechanism for the concentration and reduction of antimony on a modified electrode is proposed. It was established by the method of cyclic voltammetry that the process is adsorption, the diffusion component does not significantly affect the rate of the process. The limiting stage is the process of transfer of the second electron during the reduction of antimony from the complex adsorbed on the electrode.

The optimal conditions for the concentration and obtaining of the analytical signal of antimony were selected under the conditions of voltammetry with a linear potential scan: $E_e = -0.3$ V, electrolysis time 10 – 300 s, the dependence of the peak current on the concentration obeys the equation $I = 0.56C + 0.023$ ($R^2 = 0.994$). The lower limit of the determined contents is $0.04 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

The approbation of the method for determining antimony was carried out on model and natural objects (natural and waste water, acid extracts from the soil). The verification of the correctness of the determination results was carried out by the "entered - found" method and by comparison with the results obtained by the spectrophotometry method. The closeness of the opening ratio to 100% and the absence of significant discrepancies between the results obtained by different methods allow us to conclude that the developed technique can be used in the determination of antimony in natural objects.

Keywords: adsorption voltammetry, modified electrodes, antimony, rhodamine G, photochemical oxidation

References

1. Linnik P.N.; B.I. Nabivanec. Formy migracii metallov v presnyh poverhnostnyh vodah [Forms of metal migration in fresh surface waters]. –L.: Gidrometeoizdat, 1986. 272 p. (in Russian)
2. Shotykh W.; Krachler M.; Chen B. Antimony: global environmental contaminant. Journal of Environmental Monitoring. 2005, 7(12), 1135–1136. doi.org/10.1039/B515468P
3. Huang X.; Guan M.; Lu Zh. and Hang Y. Determination of Trace Antimony (III) in Water Samples with Single Drop Microextraction Using BPHA-[C4mim][PF6] System Followed by Graph-ite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. International Journal of Analytical Chemistry. 2018, doi.org/10.1155/2018/8045324
4. Shrivastava K.; Agrawal K.; Harmukh N. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of Central India. J. Hazard Mater. 2008, 155 (1–2), 173–178. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.044
5. Mohammeda E., Mohammeda T., Mohammed A. Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. MethodsX. 2018, 5, 824–833. doi.org/10.1016/j.mex.2018.07.016
6. Belozeroва А.А.; Мажорова А.В.; Печисичева Н.В.; Боярников Н.Г.; Шуняев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [Method for the determination of arsenic, antimony and bismuth in materials with a high tungsten and copper content by inductively coupled plasma atomic

- emission spectroscopy]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016, 6, 10–17. doi: 10.31857/S0044450220050138. (in Russian)
7. Nizamutdinova N.R.; Safarova V.I.; Hatmullina R.M.; Telcova L.Z.; Siraeva I.N. *Opre-delenie selenia, myshyaka i surmy v obrazcah rastitelnogo proiskhozhdeniya meto-dom AAS-ETA [Determination of selenium, arsenic and antimony in plant samples by the AAS-ETA method]. Bashkirskij himicheskij zhurnal*. 2019, 1, 48–53. doi: 10.17122/bcj-2019-1-48-53. (in Russian)
 8. Brajnina H.Z.; Sapozhnikova E.YA. *Koncentrirovaniye veshchestv v polyarograficheskom ana-lize. Opre-deleniye surmy s ispolzovaniem rodamina S [Concentration of substances in polarographic analysis. Determination of antimony using rhodamine C]. ZHurnal analiticheskoy himii*. 1966, 21 (7), C. 807–812.
 9. Hence G. *Polyarografiya i voltamperometriya. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaya praktika [Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice] / per. s nem. A.V. Garmasha i A.I. Kameneva. –M.: BINOM. Laboratoriya znaniy*. 2012, 284 p. (in Russian)
 10. Deryabina V.I.; Slepchenko G.B.; SHCHukina T.I. *Primeneniye arildiazoniye tozilatov dlya poverhnostnoj modifikatsii elektrodov pri opredelenii neorganicheskikh elementov meto-dami voltamperometrii [The use of arylldiazonium tosylates for surface modification of electrodes in the determination of inorganic elements by voltammetry]. Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014, 1, 445–452. (in Russian)
 11. Katenaire R. *Inversionnaya voltamperometriya medi (II), vismuta (III) i surmy (III) [Stripping voltammetry of copper (II), bismuth (III) and antimony (III)]*: Avtoref. dis. kand. him. nauk: 02.00.02. –M.: MGU. 2004, 19 p. (in Russian)
 12. Huishi G.; Pengfeng X.; Libo N.; Yiheng L.; Nongyue H. *Determination of trace amount of an-timony (III) by adsorption voltammetry on carbon paste electrode. J. Southeast Univ*. 2004, 20 (2), 221–225. doi.org/10.3390/s5040284
 13. Domínguez R.O.; Domínguez R.O.; Julia Arcos M.M. *Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. Anal. chim. acta*. 2007, 589, № 2, 255–260. doi: 10.1016/j.aca.2007.02.069
 14. Pascal S.; Gibbon-Walsh K.B.; Alves Georgina M.S.; Soares Helena M.V.M.; Berg Constant M.G. *Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode. Anal. chim. acta*. 2012, 746, 53–62. doi: 10.1016/j.aca.2012.08.013
 15. Liu R.; Jun Tan Y.; Zhong T.; Lei C. *Determination of Antimony (III) by Differential Pulse Voltammetry Using a Gold Nanoparticle–Ionic Liquid–Graphene-Modified Selenium-Doped Carbon Paste Electrode. Analytical Letters*. 2018, 51 (15), 2351–2361. doi: 10.1080/00032719.2018.1424174
 16. Sezgin H.V.; Gökçel H.İ.; Dilgin Y. *Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony (III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor. Sen-sors and Actuators: B Chemical*. 2015. 209, 686–694. doi: https://doi.org/10.1016/J.SNB.2014.12.029
 17. Hasanin Th.; Yamamoto T.; Okamoto Y.; Ishizaka S.; Fujiwara T. *A Flow Method for Chemilu-minescence Determination of Antimony (III) and Antimony (V) Using a Rhodamine B-Cetyltrimethylammonium Chloride Reversed Micelle System Following On-Line Extraction. Analytical Science*. 2016, 32, 245–250.
 18. Shibaev A.Yu.; Shelkovnikov V.V.; Novolokov K.Yu. and Anishchenko M.V. *Potenti-ometric sensor for chromium (VI) determination. IOP Publishing Conference Series Journal of Physics: Conference Series*. 2020, 1611 (2020) 012031 doi:10.1088/1742-6596/1611/1/012031
 19. Latyshenko K.P.; Mironov A.A.; Pavlyuchenko I.A. *Universalnyj algoritm podgotovki prob grunta dlya opreeeniya opasnyh himicheskikh veshchestv [A universal algorithm for the preparation of soil samples for the determination of hazardous chemicals]. Izvestiya MGTu «MAMI». – 2014, 3, 70–72. (in Russian)*

Information about the authors:

Broslavsky Nikolay Vladimirovich, postgraduate student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nikolaibroslavskii@mail.ru

Baskakova Anastasia Sergeevna, research assistant, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: anastasiabaskakova66@gmail.com

Zeifert German Olegovich, student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: germangz123@mail.ru

Shelkovnikov Vladimir Vitalievich, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head. Department of Analytical Chemistry Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: shvv@chem.tsu.ru