

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ Cd(II) и Pb(II) НА РТУТНО-ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.М. Лебедев, аспирант, *А.И. Каменев, доцент,

А.А. Ищенко, заведующий кафедрой

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*кафедры Аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lebedev-86@inbox.ru

Сопоставлены результаты измерений сигналов Cd(II) и Pb(II) на ртутно-графитовых электродах при формировании (смене покрытий) и исследуемых растворов. Определены микропримеси деполаризаторов в пробах очищенной сточной воды.

The results of Cd(II) and Pb(II) signals measurement at mercury-graphite electrodes upon the formation (changing coatings) and those of investigated solutions were compared. Trace amounts of depolarizers were found in samples of treated waste water.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, ртутно-графитовые электроды, аналитические сигналы кадмия и свинца, модельные растворы, сточная вода, оценки результатов измерений.

Key words: stripping voltammetry, mercury - graphite electrodes, the analytical signals of Cd(II) and Pb(II), model solutions, waste water, estimates for measurement results.

Введение

Оценка уровней загрязнения окружающей среды, источников водоснабжения и водопользования, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, почв, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических, медицинских объектов и т.д. обуславливает необходимость определения содержания тяжелых металлов в различных образцах. Для этого наиболее часто применяются методы атомной адсорбции и альтернативные – инверсионные электрохимические методы, в частности, инверсионная вольтамперометрия [1–6]. Инверсионные электрохимические методы отличает наличие стадии предварительного концентрирования, предшествующая собственно вольтамперометрическим измерениям: коэффициенты концентрирования возрастают до 100, а в благоприятных случаях превышают 1000. К достоинствам инверсионной вольтамперометрии (ИВ) следует отнести возможность чувствительного и селективного измерения ионного состава пробы, экспрессность и высокую степень автоматизации, возможность последовательного определения компонентов непосредственно в одной и той же пробе без удаления кислорода. В отличие от полярографии и вольтамперометрии в методе ИВ отсутствует открытая поверхность металлической ртути, используемой в качестве рабочего электрода. Применяют ртутные электроды типа «висящая капля», а также различные варианты ртутно-пленочных (РПЭ) и ртутно-графитовых электродов (РГЭ), где подложками служат, например, благородные металлы (в случае РПЭ) или графит, стеклоглерод, углеситалл.

Следует особо отметить, что при использовании ртутных капельных электродов (РКЭ) требуется стадия удаления кислорода из ис-

следуемых растворов (соответственно, герметизация электрохимической ячейки) и сравнительно малые скорости модулированных разверток напряжения при определении элементов с близкими потенциалами аналитических сигналов (АС), что значительно снижает эффективность инверсионного анализа. Важнейшей проблемой ИВ является регенерация поверхности индикаторного электрода. Однако если для РКЭ она обычно решается путем смены капельных электродов и автоматизированного их воспроизведения с помощью сложной аппаратуры, то в случае РГЭ наличие этой стадии эксперимента не только ухудшает метрологические характеристики измерений и затрудняет выполнение анализа, но часто препятствует самому его проведению.

Данная работа посвящена выявлению особенностей процессов модифицирования подложки электрода из углеситалла ад-атомами ртути и регенерации его поверхности с целью формирования РГЭ, обеспечивающих получение устойчивых и воспроизводимых АС Cd(II) и Pb(II) в условиях проведения инверсионно-вольтамперометрического анализа.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на компьютеризованных установках АВА-3 («Буревестник», Санкт-Петербург) и ХАН-2 («АЛТЕЙ-аналит», Санкт-Петербург). Применяли ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Использовали трехэлектродную систему: индикаторный дисковый электрод из углеситалла (диаметр $d = 0.3$ см), хлорид-серебряный электрод сравнения и вспомогательный электрод, изготовленный из платины или углеситалла. Рабочие растворы помещали в электрохимическую ячейку емкостью 10 мл.

Перемешивание раствора на стадии концентрирования осуществляли путем вращения рабочего электрода (2000 об/мин).

В качестве фоновой электролиты для определения Cd(II) и Pb(II) использовали растворы хлорида аммония (0,07 М, pH 3) с добавлением соляной кислоты [7]. Кислород из исследуемых растворов не удаляли. Растворы Cd(II), Pb(II) и Hg(II) готовили разбавлением дистиллированной водой ГСО (1 мг/см³) №7773, 7778 и 7343 соответственно. Концентрацию деполяризаторов варьировали в диапазоне 4 – 160 мкг/дм³. При формировании РГЭ использовали концентрацию раствора ртути (II) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Комплекс АВА-3 сопряжен с ЭВМ. Последовательно выполняется несколько аналитических циклов, выводится вольтамперограмма по средним полученным значениям и производится автоматическое сглаживание кривых (бегущее среднее). С помощью данной программы можно выделить участки вольтамперограммы, обозначить пики и получить значения максимального тока. Анализатор ХАН-2 также сопряжен с ЭВМ. Программное обеспечение позволяет существенно расширить исследовательские возможности аппаратуры [8]. Для уменьшения помех используют либо сглаживание (B-spline, бегущее среднее), либо фильтрацию (преобразование Фурье) кривых, причем B-spline обеспечивает наименьшее искажение сигналов. Программа позволяет проводить построение и вычитание базовой линии, использовать различные модулированные развертки напряжения (включая ступенчатую) и рассчитывать параметры получаемых сигналов в форме пиков: высот (токов), площадей (величин, эквивалентных количеству электричества, затраченного на растворение ЭХК), потенциалов и полуширин.

Программа вольтамперометрического эксперимента включает четыре стадии цикла: регенерации ($E_{\text{рег}}$, $\tau_{\text{рег}}$), концентрирования (осаждения) путем потенциостатического электролиза при вращении рабочего дискового электрода ($E_{\text{э}}$, $\tau_{\text{э}}$), успокоения раствора ($E_{\text{у}}$, $\tau_{\text{у}}$), растворения электрохимического концентрата (ЭХК) при анодной развертке напряжения со скоростью изменения потенциала V . Каждое измерение повторяют не менее трех раз.

Перед формированием РГЭ поверхность подложки очищали механически, путем полировки ее на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом (способ 1), или сначала на оксиде алюминия, нанесенном на шерстяную ткань, а затем на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом (способ 2).

Смену пленочных покрытий проводили после механической очистки рабочего электрода одним из вышеописанных способов, после чего формировали новое покрытие в новом ис-

следуемом растворе. При смене растворов (без замены РГЭ) проводили электрохимическую регенерацию электрода ($E_{\text{рег}} = 50$ мВ, $\tau_{\text{рег}} = 30$ с) без регистрации вольтамперограммы, ополаскивали систему электродов дистиллированной водой и переносили в другую ячейку. Контроль точности результатов измерений на РГЭ проводили, используя модельные растворы 20 мкг/дм³ Cd(II) или Pb(II) и рекомендации разработчиков аппаратуры, например, в работе [9]. В случае смеси компонентов применяли аналогичную процедуру. Исключение промахов, проверку однородности дисперсий и их объединение, а также сравнение средних величин результатов измерений проводили с использованием Q, F, G, t критериев и процедур, описанных в работе [10].

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [4, 5], в ИВ применяют два способа подготовки РГЭ: *in situ* (микрокапельное ртутное покрытие формируют в исследуемом растворе одновременно с получением ЭХК металлов) и *ex situ* (предварительное формирование покрытия в другом растворе). Поверхность твердого электрода при подготовке и выполнении электрохимических измерений всегда модифицируется ад-атомами металлов, находящимися в растворе в качестве основных определяемых компонентов или микропримесей. Следовательно, можно предположить, что формирование ртутного микрокапельного покрытия на поверхности электрода в режиме *in situ* не реализуется в чистом виде и при выполнении последовательных циклов измерений, даже при небольшой продолжительности электролиза, происходит предварительное формирование РГЭ. Таким образом, информацию о процессах модифицирования ртутью поверхности твердого электрода, образования и электрорастворения ЭХК, а также формирования соответствующих АС можно получить, проводя вольтамперометрический эксперимент при малых временах электролиза. Отметим, что при этом толщина микрокапельного пленочного покрытия на подложке из углеродного материала изменяется в диапазоне от нескольких нм (для монослоя) до мкм, а сама «пленка» визуально не обнаруживается.

РГЭ формировали в условиях приведенных в табл. 1. Каждая третья из полученных в этих условиях вольтамперных кривых приведена на рис. 1.

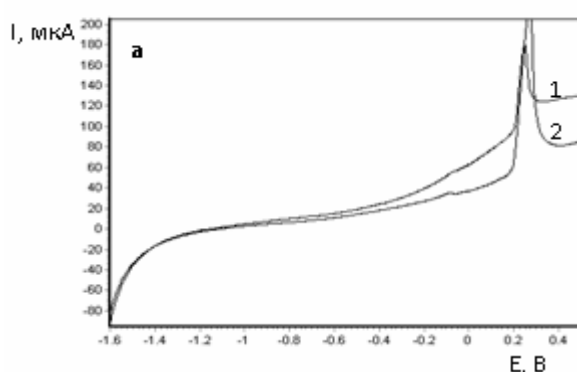
Далее изучали влияние способов механической подготовки подложки углесталлового электрода (способ 1 или 2) на процессы формирования первого и последующих пленочных покрытий (РГЭ 1, 2 и т.д.). При формировании второго (нового) пленочного покрытия опять использовали оба способа обработки поверхности электрода. Полученные

вольтамперные кривые – они приведены на рис. 2 – подтверждают, что способ 2 обеспечивает меньший наклон остаточного тока и более быстрый переход к воспроизводимым сигналам ртути. Однако в отличие от способа 1 он является более трудоемким. Использование способа 1 для РГЭ 2 (после механической обработки поверхности электрода оксидом алюминия при получении РГЭ 1) показало, что в этом случае вольтамперные кривые Hg(II) практически не отличаются друг от друга (рис. 2б, кривые 2 и 3). Это подтверждает возможность использования менее трудоемкого способа 1 для подготовки подложки при смене ртутного покрытия.

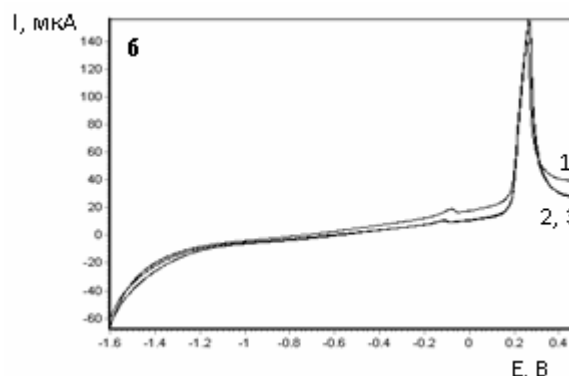
Таблица 1. Условия формирования РГЭ.

Стадия цикла	Параметры стадии
Регенерация	$E_{\text{рег}} = 500 \text{ мВ}$, $\tau_{\text{рег}} = 5 \text{ с}$
Концентрирование	$E_3 = -950 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 5 \text{ с}$
Успокоение	$-E_y = 1200 \text{ (1), } 1400 \text{ (2), } 1600 \text{ (3) мВ,}^*$ $\tau_y = 5 \text{ с}$
Развертка	от E_y до $E_{\text{рег}}$, $V = 300 \text{ мВ/с}$, ступенчатая

*Число циклов $n = 3$ для каждого значения E_y (1-3)



а – Способ 1 (РГЭ 1, 2)



б – Способы 2 (РГЭ 1, 2) и 1 (РГЭ 3)

Рис. 2. Вольтамперные кривые ртути, полученные после механической подготовки

Из полученных данных (табл. 2) следует, что существует значимое ($P = 0.95$) расхождение между оценками изучаемого параметра.

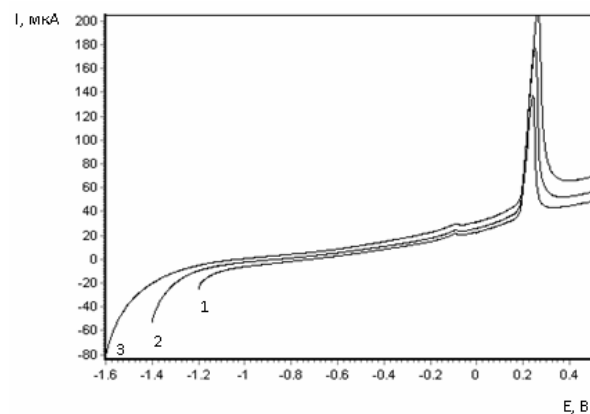
Таблица 2. Статистические оценки результатов измерений.

Оценка, отн. единицы	РГЭ		Сопоставление дисперсий и средних [9]
	1	2	
$X_{\text{ср}}$	0.1334	0.1693	$F_{\text{эксп}} = 2.55 < F_{0.05}(8, 8) = 4.79$ $S_{\text{св}}^2 = 1.4 \cdot 10^{-4}$; $S_{\text{св}} = 0.012$ ($f = 16$) $t_{\text{эксп}} = 6.45 > t_{0.05}(16) = 2.12$
S	$8.8 \cdot 10^{-3}$	0.014	
S^2	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	
S_r	0.066	0.084	

Влияние смены исследуемого раствора на АС Cd(II) изучали на РГЭ 2. Исследование проводили в растворах с добавлением $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Hg(II) и в ее отсутствие (рис. 3).

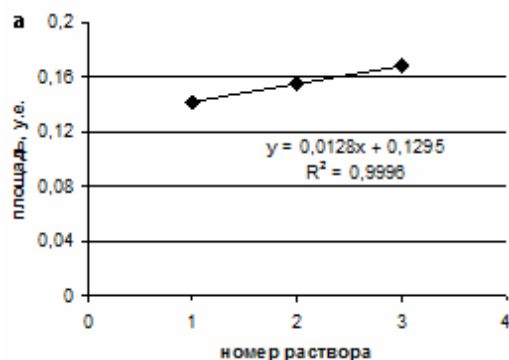
Однако, при использовании вновь формируемых РГЭ (2, 3 и др.), результаты измерений статистически не отличаются.

Каждая точка на графиках соответствует результатам усреднения сигналов ($N = 3$), полученных в разные дни. Из рис. 3 следует, что только при смене исследуемого раствора, содер-

Рис. 1. Вольтамперограммы раствора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ртути(II), полученные в процессе формирования РГЭ.

Представляет интерес оценить влияние смены пленочных покрытий и исследуемых растворов на параметры АС деполаризаторов. С этой целью исследовали воспроизводимость измерений площадей сигналов $40 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cd(II)}$ на РГЭ 1 и после смены электрода и раствора – на РГЭ 2. Условия выполнения вольтамперометрического цикла: $E_{\text{рег}} = 50 \text{ мВ}$, $t_{\text{рег}} = 10 \text{ с}$, $E_3 = -1150 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 10 \text{ с}$, $E_y = -950 \text{ мВ}$, $\tau_y = 5 \text{ с}$, развертка ступенчатая от -950 до 50 мВ , $V = 300 \text{ мВ/с}$.

жащего Hg(II), происходит линейный рост площадей под пиками Cd(II). Сравнение средних



(рис. 3б) с использованием t – критерия показывает, что статистическая разница ($P = 0.95$).

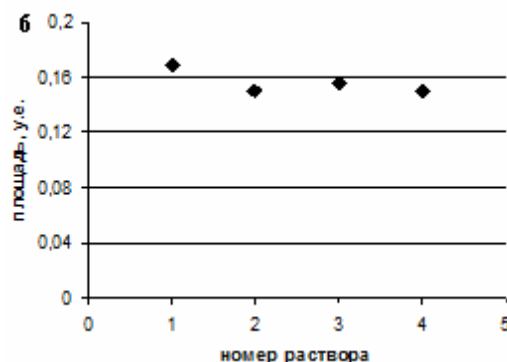


Рис. 3. Зависимость площади под сигналом Cd (II) от номера исследуемого раствора: в растворы 1 – 3 (а) и 1 (б) вводили ртуть(II); в растворы 2 – 4 (б) ртуть(II) не добавляли

между параметрами АС, полученных в растворах, содержащих и не содержащих ионы Hg(II), отсутствует.

Таблица 3. Оптимальные условия измерений АС.

Стадия цикла*	Параметры стадии
Регенерация	$E_{\text{рег}} = 50 \text{ мВ}$, $\tau_{\text{рег}} = 10 - 30 \text{ с}$
Концентрирование	$E_3 = -1150 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 10 - 60 \text{ с}$
Успокоение	$E_y = -950 \text{ мВ}$, $\tau_y = 5 \text{ с}$
Развертка	от -950 до 50 мВ , $V = 300 \text{ мВ/с}$, ступенчатая

* $n \geq 3$

Далее РГЭ 2 использовали при одновременном определении Cd(II) и Pb(II) методом ИВ. Контроль правильности измерений проводили, используя рекомендации разработчиков аппаратуры для модельной смеси обоих компонентов. В исследуемый раствор вводили по 20 мкг/дм^3 Cd(II) и Pb(II) и регистрировали АС в оптимальных условиях измерений (табл. 3). Однородность дисперсий устанавливали по

критерию Кохрена. Отсюда находили усредненную величину стандартного отклонения и далее проверяли, существует ли различие между средними по t – критерию.

Установлено, что различие между введенными количествами деполяризаторов и найденными средними незначимо при 1% – ном уровне значимости: $t_{\text{эсп}} = 2.19 < 3.05 = t_{0.01}(12)$. Это позволило провести дальнейшие исследования, а также выполнить определение вышеуказанных компонентов в реальном объекте.

Исследовано влияние времени электролиза, скорости развертки напряжения и концентрации деполяризаторов на параметры АС компонентов (табл. 4, 5). Получены линейные зависимости токов пиков I и площадей под пиками Q (величины, эквивалентные количеству электричества) Cd(II) и Pb(II) от указанных параметров, что согласуется с теорией для тонкопленочных РГЭ. При возрастании указанных параметров потенциалы пиков смещаются к менее отрицательным значениям. Однако при увеличении скорости развертки возрастает и наклон базовой линии. Градуировочные зависимости для Cd(II) и Pb (II) линейны (табл. 4, 5).

Таблица 4. Зависимости величины тока I и заряда Q АС Cd(II) от параметров τ_3 , V и $C_{\text{Cd(II)}}$.

Зависимость	Диапазон	Параметры линейной регрессии ($y = ax + b$)		R^2
		a	b	
$I - \tau_3$	5 – 60 с	0.3555	-0.5044	0.9995
$I - V$	0.1 – 0.5 В/с	13.707	0.102	0.9987
$I - C_{\text{Cd}}$	10 – 160 мкг/дм ³	0.1092	0.0533	0.9992
$Q - \tau_3$	5 – 60 с	0.0193	-0.0339	0.9996
$Q - V$	0.1 – 0.5 В/с	0.6792	-0.07	0.9986
$Q - C_{\text{Cd}}$	10 – 160 мкг/дм ³	0.0057	-0.0153	0.9999

В качестве реальных объектов использовали пробы очищенной сточной воды. Определение проводили в ранее выбранных оптимальных условиях, увеличив продолжительность концентрирования до 60 с. Результаты определения микропримесей – ($n = 6$, $P = 0.95$), мкг/дм³: Cd(II)

0.94 ± 0.08 , Pb(II) 9.6 ± 0.7 .

Выводы

Сопоставлены результаты инверсионно-вольтамперометрических измерений аналитических сигналов Cd(II) и Pb(II) на РГЭ при формировании и смене покрытий и исследовании

дуремых растворов. Показано, что для получения устойчивых и воспроизводимых сигналов необходимо отполировать углеситалловую подложку электрода на оксиде алюминия, сформировать, а затем удалить ртутное микрока-

пельное покрытие, вновь сформировать РГЭ и последующие измерения проводить, используя только электрохимическую регенерацию поверхности электрода, не добавляя Hg(II) в исследуемые растворы.

Таблица 5. Зависимости величины тока I и заряда Q АС Pb(II) от параметров t_s , V и $C_{Pb(II)}$.

Зависимость	Диапазон	Параметры линейной регрессии ($y = ax + b$)		R^2
		a	b	
$I - t_s$	10 – 60 с	0.1329	-0.262	0.9976
$I - V$	0.1 – 0.5 В/с	13.71	-0.081	0.9991
$I - C_{Pb}$	10 – 60 мкг/дм ³	0.1837	-0.6973	0.9945
$Q - t_s$	10 – 60 с	0.006	-0.0169	0.9972
$Q - V$	0.1 – 0.5 В/с	0.612	-0.007	0.9994
$Q - C_{Pb}$	4 – 64 мкг/дм ³	0.0093	0.0033	0.9981

ЛИТЕРАТУРА:

1. Brainina Kh.Z., Malakhova N.A., Stojko N.Yu. Stripping voltammetry in environmental and food analysis // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. № 4. P. 307–325.
2. Kamenev A.I., Viter I.P., Kovalski K.A., Tulakin A.V., Gorshkova E.F. Stripping voltammetric estimation of water, air and food pollution by heavy metals // Abstracts of the Int. Ecologic Forum "Environmental and human health." – St. Petersburg, 2003. P. 103.
3. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: Изд-во стандартов, 2005.
4. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В. Многоэлементный анализ в инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1186–1192.
5. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика: пер. с нем. под ред. А.И. Каменева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 284 с.
6. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. 1008 с.
7. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. Инверсионно-вольтамперометрические сигналы на модифицированных ртутью углеродных электродах // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1169–1175.
8. Методика выполнения измерений методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: ФГУП Всероссийский НИИ метрологической службы. 2008. Св. № 03-06. Приложение Б. Контроль точности результатов измерений по контрольным пробам (на примере контрольной пробы свинца (II) с массовой концентрацией 20 мкг/дм³).
9. Дерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. 267 с.
10. Румянцев А.Ю. Компьютеризированный многокомпонентный вольтамперометрический анализ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. 22 с.