

УДК 543.25

А. К. Болвако, ассистент (БГТУ);
А. Е. Соколовский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Радион, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА, СВИНЦА И КАДМИЯ НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ УГЛЕСИТАЛЛОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} при их микроконцентрации в водных растворах на ртутном пленочном электроде. Изучена возможность определения цинка, кадмия и свинца при их совместном присутствии. Определены оптимальные условия регистрации аналитических сигналов цинка, кадмия и свинца.

The method of inversion voltamperometry was used to investigate electrochemical behavior of microconcentrations of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in water solutions on a mercury film electrode. The impact of zinc, cadmium and lead during their joint determination was studied. We established optimal conditions for obtaining analytical signals of zinc, cadmium and lead.

Введение. Для определения потенциально опасных для здоровья микропримесей, в т.ч. ионов тяжелых металлов (ИТМ), в объектах окружающей среды, в природных и сточных водах, в технологических средах, при контроле качества пищевой продукции широкое распространение получил метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Метод ИВА характеризуется низкими (до 10^{-10} моль/дм³) пределами обнаружения, достаточно высокой селективностью и хорошими метрологическими характеристиками. Легкость компьютеризации и невысокая стоимость оборудования делает ИВА весьма перспективным методом для аналитических определений ИТМ по сравнению с другими методами, и у лабораторий имеется надежный и доступный метод контроля содержания микроэлементов в экологических объектах – метод ИВА.

Большой объем экспериментального материала, изложенный в [1–3], в значительной степени посвящен определению ИТМ методом инверсионной вольтамперометрии с использованием стационарных ртутных капаящих электродов, использование которых в настоящее время ограничено из-за физиологического действия металлической ртути. В то же время разработаны методы определения свинца [4], цинка и кадмия [5], а также микроконцентраций ИТМ при совместном присутствии с использованием ртутно-графитовых, модифицированных графитовых электродов, ртутных микроэлектродов, а также полимерных пленочных ртутных электродов [6–8].

Эффективность инверсионно-вольтамперометрического определения также будет определяться необходимостью предварительного удаления кислорода из исследуемого раствора, скоростями развертки потенциала, длительностью концентрирования и рабочим диапазоном потенциалов [9].

Целью работы является оптимизация режимов определения ИТМ (цинка, свинца и кадмия) при совместном присутствии методом инверсионной вольтамперометрии.

Основная часть. Работа выполнена на компьютеризированном комплексе, включающем электрохимический датчик «Модуль ЕМ-04», полярограф ПУ-1, аналого-цифровой преобразователь и комплект программного обеспечения UniChrom.

Трехэлектродная электрохимическая ячейка включала дисковый вращающийся электрод из углеситалла с геометрической площадью поверхности 6 мм², вспомогательный электрод – стеклоуглеродный стаканчик и электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Для приготовления рабочих растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» и дистиллированная вода. Температура – комнатная. Для формирования ртутно-графитового электрода (РГЭ) *in situ*, создания кислой среды и подавления миграционного тока использовался фоновый раствор, содержащий, моль/дм³: KCl – 0,335; HCl – 0,02 и Hg(NO₃) – $5 \cdot 10^{-5}$.

Электрохимическое формирование рабочего ртутно-графитового электрода осуществлялось путем катодной поляризации вращающегося дискового электрода при потенциале –1,4 В (х.с.э.). Анодная развертка на стадии регистрации вольтамперной кривой осуществлялась в диапазоне потенциалов от –1,4 до 0,4 В (х.с.э.). Тип развертки – переменноточковая квадратно-волновая.

Каждое измерение состояло из четырех стадий: накопления, успокоения, регистрации аналитического сигнала и регенерации электрода с использованием анодной линейной развертки потенциала. Каждое измерение включало 3 последовательных цикла. Для расчетов использовались значения высоты пика и

площади под вольтамперной кривой, полученные как средний результат из трех параллельных измерений.

Учитывая высокую точность и воспроизводимость результатов инверсионно-вольтамперметрических определений и строгое соблюдение линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации, можно использовать любой прямой прием нахождения неизвестной концентрации. В этой связи нами были разработаны шаблоны для программы UniChrom, обеспечивающие выполнение ИВА-определений с использованием методов градуировочного графика, ограничивающих растворов и добавок. Предусмотрена также возможность осуществлять необходимую статистическую обработку результатов измерений, прежде всего автоматическое усреднение результатов анализа при регистрации нескольких вольтамперограмм. В качестве аналитического сигнала оператор может выбрать либо высоту пика, либо его площадь. Возможности компьютерной среды позволяют представлять результаты измерений с расчетом дисперсий и стандартных отклонений, погрешностей градуировочного графика и др., при этом всегда остается возможность доработки программы под конкретные нужды (виды отчетов, способы представления результатов измерений и др.) с помощью встроенного интерпретатора и гибкого инструмента, позволяющего экспортировать данные в сторонние приложения, в частности в электронные таблицы.

При практическом использовании разработки можно варьировать следующие факторы: метод нахождения неизвестной концентрации; необходимое число параллельных измерений; измеряемую величину, на основании которой осуществляется расчет результатов анализа (высота пика или площадь под ИВА-пиком); форму представления результатов измерений с указанием необходимых статистических параметров; состав используемых стандартных растворов и др.

Планирование эксперимента осуществлялось с использованием некомпозиционного трехфакторного плана второго порядка Бокса – Бенкина с варьированием каждого фактора на трех уровнях, позволяющим описывать факторное пространство в широком диапазоне изменяемых параметров. Этот план представляет собой выборку из строк полного факторного эксперимента типа 3^x .

Эффективность накопления металлов в амальгаме и величина нижнего предела обнаружения определяется величиной предельного диффузионного тока на индикаторном электроде. При одинаковых условиях концентрирова-

ния плотность тока на рабочем электроде при определенном потенциале будет определяться соотношением

$$i = \frac{nFD(C_0 - C_s)}{\delta}, \quad (1)$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – число Фарадея; D – коэффициент диффузии электроактивных частиц; C_0 – концентрация ионов металла в растворе; C_s – концентрация ионов металла у поверхности электрода; δ – толщина диффузионного слоя.

Нижняя граница определяемых концентраций зависит от природы частиц, определяющих величину D , их концентрации в объеме пробы C_0 и от толщины диффузионного слоя δ .

Толщина диффузионного слоя определяется гидродинамическими условиями, в частности, скоростью вращения дискового электрода. Величина δ возрастает с уменьшением частоты вращения ω . При этом ток, протекающий на стадии электронакопления в момент времени t , определяется соотношением, эквивалентным выражению для вращающегося дискового электрода:

$$i(t) = knFAD^{2/3}\omega^{1/2}\eta^{1/6}C(t), \quad (2)$$

где k – константа, специфичная для данного электрода; ω – скорость вращения электрода; η – кинематическая вязкость раствора; A – площадь электрода; C – концентрация металла в растворе в момент времени t .

Таким образом, скорость вращения индикаторного электрода (интенсивность перемешивания) является важным параметром, определяющим условия концентрирования металлов на РГЭ. Скорость вращения необходимо поддерживать таким образом, чтобы минимизировать δ , и, как следствие, повысить плотность тока при концентрировании элементов, но при этом не допустить кавитации раствора.

Другим фактором, определяющим эффективность восстановления металлов в амальгаме, является продолжительность стадии электронакопления τ . Концентрация металла в амальгаме, а следовательно, и амплитуда поляризационной кривой на стадии регистрации (чувствительность), может быть оценена на основании выражения

$$C_{M(Hg)} = \frac{k_1 k_m \tau}{l} C_0, \quad (3)$$

где k_1 – константа для РГЭ; k_2 – константа, определяющая условия массопереноса на основании (2); τ – продолжительность электронакопления; l – толщина ртутной пленки.

Указанное соотношение справедливо при условии, что после прекращения электролиза концентрация металла в ртути быстро выравнивается по всему объему пленки. При инверсионно-вольтамперометрическом определении это достигается на стадии успокоения.

С учетом вышеизложенного, в качестве варьируемых параметров, определяющих эффективность процесса инверсионно-вольтамперометрического определения в условиях переменного тока квадратно-волновой развертки потенциала, были выбраны амплитуда налагаемого переменного напряжения ϕ , время накопления τ и частота вращения рабочего электрода ω .

План эксперимента при исследовании оптимальных условий аналитического определения цинка, свинца и кадмия при совместном присутствии приведен в табл. 1. Время накопления τ варьировалось в интервале 21–101 с, амплитуда переменного напряжения ϕ – от 20 до 40 мВ и скорость вращения индикаторного электрода ω – от 500 до 1500 об./мин при скорости развертки потенциала 40 мВ/с. Каждый фактор варьировался на трех уровнях: τ с шагом 40 с, ϕ с шагом 10 мВ и ω с шагом 500 об./мин от своего минимального значения (–1) до максимального (1). Критерий оптимизации – минимизация относительной погрешности определения ИТМ в пробе, определяемой по методу «введено-найдено».

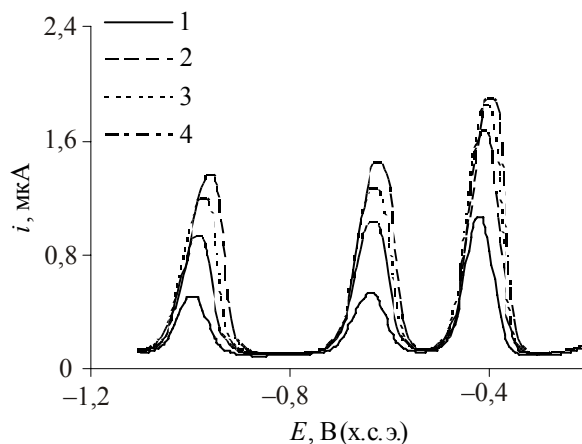
Таблица 1

План эксперимента

Опыт	Факторы		
	ϕ , мВ	τ , с	ω , об. \cdot мин $^{-1}$
1	1	–1	0
2	–1	–1	0
3	1	1	0
4	–1	1	0
5	1	0	–1
6	–1	0	–1
7	1	0	1
8	–1	0	1
9	0	1	–1
10	0	–1	–1
11	0	1	1
12	0	–1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Вольтамперные кривые, получаемые на стадии регистрации, имели вид, приведенный на рис. 1 (скорость развертки потенциала $\nu = 40$ мВ/с; $\tau = 50$ с; время успокоения – 45 с; $\omega = 1000$ об. \cdot мин $^{-1}$, $\phi = 40$ мВ). Регистрация пиков осуществлялась в диапазоне потенциалов (х.с.э.) –(0,96–1,04) В для Zn^{2+} ; –(0,59–0,67) В для Cd^{2+} и –(0,42–0,50) В для Pb^{2+} .

В области потенциалов –(0,4–1,0) В (х.с.э.) происходит активное растворение металлов из их амальгам, и на вольтамперной кривой регистрируются пики, площадь (или высота) которых прямо пропорциональна концентрации металла в амальгаме, и соответственно, в анализируемом растворе. При более электроположительных потенциалах протекает окисление ртути и очистка индикаторного электрода – стадия регенерации.

Рис. 1. Вольтамперограмма раствора, содержащего Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

Концентрация, моль/дм 3 :
 1 – $Zn^{2+} - 4,0 \cdot 10^{-5}$; Cd^{2+} и $Pb^{2+} - 4,0 \cdot 10^{-6}$;
 2 – $Zn^{2+} - 8,0 \cdot 10^{-5}$; Cd^{2+} и $Pb^{2+} - 8,0 \cdot 10^{-6}$;
 3 – $Zn^{2+} - 1,2 \cdot 10^{-4}$; Cd^{2+} и $Pb^{2+} - 1,2 \cdot 10^{-5}$;
 4 – $Zn^{2+} - 1,6 \cdot 10^{-4}$; Cd^{2+} и $Pb^{2+} - 1,6 \cdot 10^{-5}$

Для возможности аналитического определения с помощью метода градуировочного графика (метода добавок) необходимо определить область выполнения линейной зависимости тока электроосаждения от концентрации.

Для определения рабочего диапазона концентраций, при которых выполняется линейная зависимость величины пика тока (площади под пиком) от концентрации и допустимости использования метода добавок для анализа, были получены градуировочные зависимости при различной концентрации определяемых элементов в пробе. Установлено, что с достаточно высокой точностью указанные зависимости линеаризуются в диапазоне концентраций $(2-7) \cdot 10^{-5}$ моль/дм 3 для Zn^{2+} и $(2-7) \times 10^{-6}$ моль/дм 3 для Cd^{2+} и Pb^{2+} (рис. 2, 3).

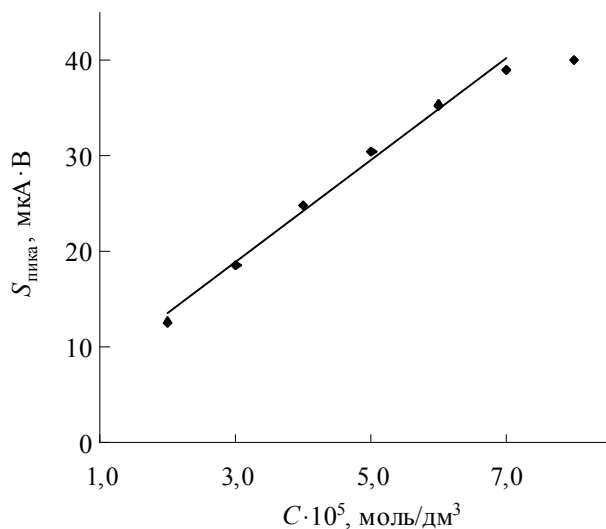


Рис. 2. Градуировочный график для цинка

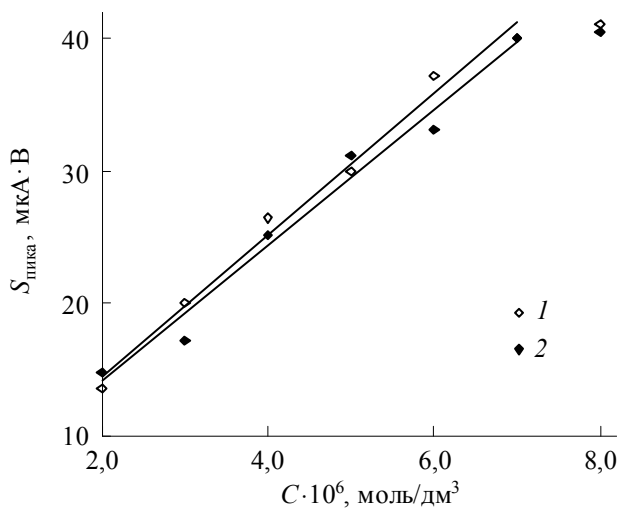


Рис. 3. Градуировочные графики для кадмия (1) и свинца (2)

В дальнейшем пробоподготовку осуществляли таким образом, чтобы концентрация определяемых компонентов находилась в области линейной зависимости.

Постоянство градуировочных зависимостей высот пиков элементов (i) и площадей под пиком (s) в зависимости от концентрации деполяризатора C (табл. 2) при соответствующем значении электродного потенциала E , несмотря на изменение соотношений компонентов в изученном диапазоне концентраций, свидетельствует о незначительном влиянии компонентов друг на друга и возможности селективного определения цинка, свинца и кадмия в данных условиях.

Параметры градуировочных графиков при концентрации Zn^{2+} $(2-7) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, Cd^{2+} и Pb^{2+} $-(2-7) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ приведены в табл. 3, из которой следует, что наибольшую чувствительность в данных условиях РГЭ имеет по отношению к ионам Zn^{2+} и Cd^{2+} . При этом графики линейризуются с величиной квадрата смешанной корреляции 0,97–0,99, что является достаточным для аналитического определения.

Погрешность определения за счет нелинейности градуировочного графика в рабочем диапазоне концентраций составляет 2,53% для цинка, 2,80% для кадмия и 3,21% для свинца. При этом свободный член в регрессионном уравнении является незначимым по критерию Стьюдента при доверительном уровне вероятности более 95%.

После статистической обработки результатов определений концентрации модельных растворов в области линейной зависимости величины аналитического сигнала от концентрации согласно плану эксперимента (табл. 1), включившей нахождение коэффициентов регрессионного уравнения, проверку их значимости по величинам дисперсии и проверку адекватности полученной модели по критерию Фишера, были получены регрессионные уравнения, описывающие влияние изученных факторов на точность определения ИТМ.

Таблица 2

Параметры аналитических сигналов для цинка, кадмия и свинца

C , моль/дм ³	Zn^{2+}			C , моль/дм ³	Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	E , В (х.с.э.)	i , мкА	s , мкА·В		E , В (х.с.э.)	i , мкА	s , мкА·В	E , В (х.с.э.)	i , мкА	s , мкА·В
$2 \cdot 10^{-5}$	-0,991	0,516	15,13	$2 \cdot 10^{-6}$	-0,635	0,532	19,21	-0,411	1,065	14,73
$3 \cdot 10^{-5}$	-0,983	0,912	18,27	$3 \cdot 10^{-6}$	-0,622	1,026	24,12	-0,402	1,475	19,65
$4 \cdot 10^{-5}$	-0,964	1,187	22,44	$4 \cdot 10^{-6}$	-0,626	1,261	26,82	-0,402	1,835	25,15
$5 \cdot 10^{-5}$	-0,975	1,527	26,84	$5 \cdot 10^{-6}$	-0,622	1,446	29,11	-0,393	2,134	30,64
$6 \cdot 10^{-5}$	-0,956	1,798	30,14	$6 \cdot 10^{-6}$	-0,628	1,724	33,05	-0,397	2,491	35,27

После исключения статистически незначимых коэффициентов, полученные уравнения имели вид:

$$\varepsilon_{Zn} = 15,55 - 5,804\omega + 14,12\tau\omega - 7,74\varphi^2 + 9,92\tau^2 + 28,16\omega^2; \quad (4)$$

$$\varepsilon_{Cd} = 21,01 + 7,39\varphi - 21,70\omega - 32,63\varphi\tau + 8,53\varphi^2 + 7,66\tau^2 + 46,22\omega^2; \quad (5)$$

$$\varepsilon_{Pb} = 34,19 - 4,33\varphi + 11,66\tau - 10,75\omega - 7,19\varphi\tau + 15,01\varphi\omega - 10,29\tau\omega + 17,07\varphi^2 - 8,24\tau^2 + 14,02\omega^2, \quad (6)$$

где ε_{Zn} , ε_{Cd} и ε_{Pb} – относительные погрешности определения соответственно цинка, кадмия и свинца, %.

Приведенные уравнения рассчитаны на основании значений площади под соответствующим пиком на вольтамперной кривой. Выражения, полученные на основании значений высот пиков, имеют аналогичный вид.

Таблица 3

Параметры градуировочных графиков при определении Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+}

Элемент	Регрессионное уравнение	Достоверность аппроксимации
Zn^{2+}	$y = 5,359x + 2,696$	0,992
Cd^{2+}	$y = 5,3488x + 3,796$	0,988
Pb^{2+}	$y = 5,145x + 3,750$	0,978

На основании анализа регрессионных моделей, описывающих влияние параметров проведения ИВА определения на величину относительной погрешности определения, установлено, что факторами, оказывающими влияние в наиболее сильной степени, являются продолжительность стадии электронакопления и величина амплитуды налагаемого переменного напряжения при развертке потенциала. При этом можно выделить как линейную зависимость, так и зависимость второго порядка, а также влияние на величину относительной погрешности определения комбинации этих факторов. Гидродинамические условия проведения стадии электронакопления вносят значительный вклад в величину погрешности определения при определении всех ИТМ.

Увеличение времени накопления с 50 до 75 с при постоянной скорости вращения электрода и амплитуде переменного напряжения приводит к снижению погрешности определения всех элементов. Это может быть связано с более полным восстановлением разряжающихся ионов на поверхности электрода.

Увеличение амплитуды переменного напряжения с 20 до 40 мВ при прочих равных условиях вызывает рост погрешности определения цинка и кадмия и незначительное снижение погрешности определения свинца при использовании в качестве величины аналитического сигнала как площади под вольтамперной кривой, так и величины пика тока.

Изменение скорости вращения электрода вызвало некоторое изменение точности определения, что может быть обусловлено изменением условий диффузии электроактивных компонентов к индикаторному электроду.

Величина относительной погрешности определения компонентов при всех режимах как правило не превышала 50%, что является достаточно хорошим показателем при определении микроконцентраций. В то же время были подобраны условия определения, позволяющие снизить относительную погрешность до 5–20% за счет использования оптимальных условий концентрирования определяемых компонентов на индикаторном электроде и разработаны режимы проведения стадии регистрации.

Заключение. Проведение аналитических определений в условиях переменноточковой квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала обеспечило четкое разделение пиков цинка, свинца и кадмия при анодной развертке. Разность потенциалов между характеристическими пиками окисления в зависимости от концентрации электроактивных компонентов и условий определения составляло для цинка и кадмия 0,31–0,38 В, между пиками кадмия и свинца – 0,19–0,27 В. Стадия регенерации и очистки РГЭ с окислением ртути происходила при более электроположительных потенциалах и не оказывала влияния на раздельное определение ИТМ.

Установлено, что оптимальные условия для оценки содержания микропримесей цинка, свинца и кадмия в пробах воды в данных условиях определения находились при значениях $\omega = 1000$ об./мин, $\tau = 51$ с, $\varphi = 30$ мВ для цинка; $\omega = 1000$ об./мин, $\tau = 21$ с, $\varphi = 20$ мВ для кадмия и $\omega = 1000$ об./мин, $\tau = 21$ с, $\varphi = 30$ мВ для свинца.

Проведенные определения микропримесей цинка, свинца и кадмия в водопроводной воде, характеризующейся сложным составом, могут свидетельствовать о возможности инверсионно-вольтамперометрического определения указанных примесей в водах с приемлемой погрешностью измерений.

Литература

1. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М.: Мир, 1980. – 278 с.

2. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
3. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода [и др.]; под ред. Е. Я. Неймана. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Anodic stripping voltammetric determination of trace lead in micro-samples with a mercury ultramicroelectrode / Jixian Peng, Wenrui Jin // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 264, Iss. 2. – P. 213–219.
5. Inversion voltammetric determination of microconcentrations of Cd (II) and Zn (II), when they are jointly present in waters / S. A. Kozina, N. F. Kushchevskaya // *Journal of water chemistry and technology*. – 2008. – Vol. 30, No. 1. – P. 42–45.
6. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method / J. Jakmunee, J. Junsomboon // *Talanta*. – 2008. – Vol. 77, Iss. 1. – P. 172–175.
7. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media / E. A. McGaw, G. M. Swain // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 575, Iss. 2. – P. 180–189.
8. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия: Анализ природных и биологических объектов / Г. В. Прохорова, В. М. Иванов, Д. А. Бондарь // *Вестник МГУ. Сер. 2, Химия*. – 1998. – Т. 39, № 4. – С. 219–231.
9. Каменев, А. И. Инверсионно-вольтамперометрическое определение меди и висмута на ртутно-пленочном углеситалловом электроде / А. И. Каменев, Р. Катенаире, А. А. Ищенко // *Вестник МГУ. Сер. 2, Химия*. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 255–257.

Поступила 02.03.2011