

УДК 543.253 + 543.258

© Ю. В. Цапко, А. А. Шерemet, С. С. Ермаков

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ, НЕ ТРЕБУЮЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ГРАДУИРОВКИ

Предложен переменного-токовый вариант инверсионно-вольтамперометрического определения ионов тяжелых металлов в водных растворах, не требующий предварительной градуировки прибора по стандартным образцам. Рассчитаны пределы обнаружения ионов кадмия (II) и ртути (II) в постоянно-токовом и переменного-токовом режимах измерения на ртутно-графитовом (РГПЭ) и золото-графитовом (ЗГПЭ) пленочных электродах соответственно.

Кл. сл.: инверсионная вольтамперометрия, концентрационная градуировка, постоянно-токовая вольтамперометрия, переменного-токовая вольтамперометрия

ВВЕДЕНИЕ

Ранее был предложен комбинированный электрохимический метод, не требующий построения градуировочного графика или применения метода стандартных добавок для определения ряда ионов тяжелых металлов в водных растворах [1, 2]. Расчет количества электричества Q_{∞} , соответствующего электропревращению всего вещества находящегося в растворе, было предложено рассчитывать двумя способами: с использованием формулы Мейтса [1] и по величине кулонометрической константы электрохимической ячейки [2]. Для расчета Q_{∞} в обоих вариантах метода необходимо предварительное нахождение количества электричества Q_t , затрачиваемого на электролиз определяемого иона металла на электроде во время стадии накопления $t_{\text{нак}}$. Это достаточно просто реализуется интегрированием инверсионного тока растворения металла по времени, полученного в постоянно-токовом режиме измерения. Однако постоянно-токовая вольтамперометрия существенно проигрывает в чувствительности измерения по сравнению с переменного-токовой. При регистрации переменного-токовых вольтамперограмм происходит дифференцирование тока по потенциалу [3], что осложняет нахождение Q_t , ввиду того что константа интегрирования (т. е. обратной операции), как правило, неизвестна и является величиной, характеризующей определенный прибор. Решению задачи нахождения Q_t в переменного-токовом варианте, а также расчету пределов обнаружения ртути и кадмия в двух режимах измерений посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инверсионно-вольтамперометрические измерения проводились на полярографе ПУ–1 (ЗИП, Гомель) с датчиком АКВ-07 ("НПКФ Аквилон", Москва) в постоянно-токовом и переменного-токовом режимах. Приготовление растворов и проведение измерений предложенным методом, осуществлялось, как описано ранее [1, 2].

Нахождение коэффициента интегрирования

Для нахождения коэффициента пересчета площадей пиков в переменного-токовом режиме на значение количества электричества Q_t был проведен следующий эксперимент. Измерения площадей пиков в двух режимах (постоянно-токовом и переменного-токовом) проводились двумя способами при фиксированных концентрациях анализируемых ионов: в первом случае снимали вольтамперограммы кадмия (II) на РГПЭ в 5 мл раствора фонового электролита, во втором — вольтамперограммы меди в 10 мл 0.1 М H_2SO_4 на золотом электроде (ЗЭ). Времена накопления и очистки в обоих случаях составляли 15 с. Вольтамперограммы в обоих режимах записывались со скоростью развертки 5 мВ/с, оптимальность выбора которой обоснована ранее [5]. Выбор обусловлен тем, что такие составы растворов и условия определения обладают наименьшими погрешностями измерения, что позволило получить хорошую сходимость результатов, полученных обоими способами. Среднее значение коэффициента интегрирования

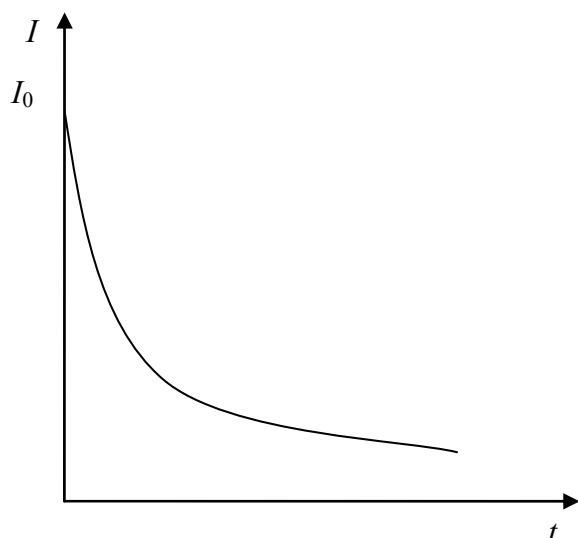


Рис. 1. Зависимость предельного тока от времени накопления

составило $k = 4.1 \cdot 10^{-3}$, относительное стандартное отклонение измерения величины обоими способами не превышает 10 % ($n = 20$).

Выбор времени электролиза

Из рассмотрения графика, приведенного на рис. 1, следует, что погрешность расчета количества электричества Q_t определяется погрешностями измерения предельного диффузионного тока растворения I_d , являющегося функцией времени электролиза t . Ранее Мейтсом [4] была обоснована оптимальность проведения электролиза в течение времен, близких к времени полупревращения $t_{1/2}$, при котором относительная погрешность кулонометрического определения не превышает $\pm 0.5\%$. С целью определения $t_{1/2}$ были проведены расчеты с использованием кулонометрической константы k , полученной в [2] для случая определения ионов ртути (II) на ЗГПЭ в ячейках малого объема. Среднее значение времени полупревращения $t_{1/2}$ составило 250 ± 10 с. Экспериментальные данные, полученные ранее [2] методом "введено—найдено", подтверждают то, что при временах, близких к времени полупревращения (4 мин), относительная погрешность измерения предлагаемым методом наименьшая (8–15%). При временах, больших $t_{1/2}$, существенного снижения относительной погрешности не происходит, однако при этом соответственно увеличивается время анализа. Поэтому время электролиза $t_{\text{нак.}} = t_{1/2}$ было выбрано как оптимальное при расчете концентрации ртути (II) в растворе способом с использованием кулонометрической константы.

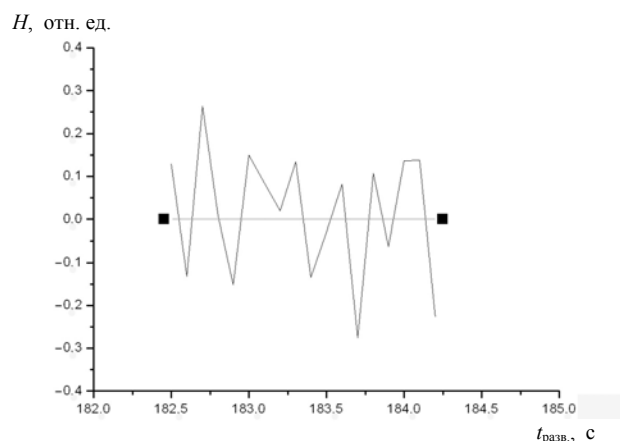


Рис. 2. Фрагмент фоновой вольтамперограммы, полученной в переменном-токовом режиме

Расчет пределов обнаружения ртути и кадмия

Для нахождения предела обнаружения предложенного комбинированного электрохимического метода в постоянно- и переменном-токовом режимах были проведены следующие измерения. В ячейках малого объема (5 мл в случае определения кадмия и 3 мл в случае определения ртути) из растворов фоновых электролитов с различной концентрацией определяемых ионов проводили накопление в течение 4 минут. После накопления металлов на электродах проводили их растворение с записью вольтамперограмм, по которым находилась высота пиков кадмия и ртути. Расчет предела обнаружения проводился с использованием 3σ -критерия по формуле

$$C_{\text{lim}} = \frac{3 \cdot \sigma \cdot C}{H_{\text{пика}}}$$

(σ — отклонение нулевого сигнала фоновых вольтамперограмм, C — концентрация определяемого вещества) и величины уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала фоновых вольтамперограмм (пик к пику). Для примера шумовой характеристики на рис. 2 показан фрагмент фоновой переменном-токовой вольтамперограммы ртути.

Данные представлены в табл. 1 для определения ртути на золото-графитовом и в табл. 2 для ионов кадмия на ртутно-графитовом пленочных электродах соответственно.

Ввиду того что переменном-токовая вольтамперометрия имеет большую чувствительность, чем постоянно-токовая, представляло интерес определение аналита в исследуемом растворе именно в переменном-токовом варианте комбинированного электрохимического метода с использованием найденного коэффициента пересчета.

Табл. 1. Результаты по расчету C_{lim} при определении ртути в постоянно-токовом и переменном-токовом режимах

Режим измерения	$C_{Hg^{2+}}^{введ} \times 10^9$, моль/л	$H_{пика}$, отн. ед.	$3\sigma_{ср.}$, отн. ед.	$C_{lim} \times 10^9$ моль/л	$\langle C_{lim} \rangle \times 10^9$ моль/л
Переменно-токовый (диапазон тока на ПУ-1: 1×1000)	2.5	31.3 ± 3.3	1.29 ± 0.24	0.11	0.10
	6.4	68.2 ± 10.5		0.09	
	7.5	102.5 ± 20.0		0.09	
Постоянно-токовый (диапазон тока на ПУ-1: 0.25×1)	6.4	23.8 ± 2.5	2.01 ± 0.24	0.42	0.44
	12.8	50.6 ± 3.0		0.40	
	19.2	60.2 ± 2.4		0.50	

Табл. 2. Результаты по расчету C_{lim} при определении кадмия в постоянно-токовом и переменном-токовом режимах

Режим измерения	$C_{Cd^{2+}}^{введ} \times 10^8$, моль/л	$H_{пика}$, отн. ед.	$3\sigma_{ср.}$, отн. ед.	$C_{lim} \times 10^8$ моль/л	$\langle C_{lim} \rangle \times 10^8$ моль/л
Переменно-токовый (диапазон тока на ПУ-1: 1×100)	1	0.379 ± 0.040	0.02184	0.5	0.5
	50	0.271 ± 0.031	0.03285	0.6	
Постоянно-токовый (диапазон тока на ПУ-1: 1×1)	1	0.065 ± 0.005	0.0207	3.0	2.5
	50	0.052 ± 0.006	0.02136	2.0	

Табл. 3. Результаты определения ртути (II) и кадмия (II) переменном-токовым вариантом инверсионной вольтамперометрии, не требующей концентрационной градуировки

Me^{2+}	$C^{введ} \times 10^9$, моль/л	$t_{нак}$, мин	$S_{перем.}$, отн. ед.	Q_t , мкКл	Q_{∞} , мкКл	$C^{расч} \times 10^9$, моль/л
Cd	5.0	4	388	1.44	4.29	4.4
		6	533	1.97		
		8	1235	4.57		
	10.0	2	76	0.28	12.73	13.0
		4	406	1.50		
		6	902	3.34		
Hg	4	2.5	100	0.30	1.49	2.6
		6.4	219	0.66		
		7.5	329	0.99		
				4.90	8.5	

С целью изучения возможности определения кадмия и ртути комбинированным электрохимическим методом были проведены измерения в растворах с различными концентрациями ионов кадмия и ртути на ртутно-графитовом и золото-

графитовом пленочных электродах соответственно. Полученные площади пиков растворения металлов в переменном-токовом режиме с помощью коэффициента интегрирования пересчитывали на соответствующие количества электричества Q ,

далее по формуле Мейтса и, используя экспрессный вариант метода с кулонометрической константой, находили количество электричества Q_{∞} и концентрацию определяемого металла в анализируемом растворе. Полученные данные для определения кадмия на РГПЭ по формуле Мейтса и определения ртути на ЗГПЭ с помощью кулонометрической константы приведены в табл. 3. Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о применимости переменного-токового варианта метода для определения металлов в водных средах.

ВЫВОДЫ

1. Предложен переменного-токовый вариант инверсионно-вольтамперометрического безэталонного определения ионов тяжелых металлов и показана его применимость на примере определения ионов ртути и кадмия.

2. Обоснована оптимальность значений времен накопления, близких к времени полупревращения при проведении измерений с использованием величины кулонометрической константы электрохимической ячейки.

3. Рассчитаны значения предела обнаружения для случая определения ионов ртути (II) и кадмия (II) на золото-графитовом и ртутно-графитовом пленочных электродах соответственно в постоянно- и переменного-токовом режимах измерений. Измерения в переменного-токовом режиме позволяют снизить предел обнаружения в 5 раз по сравнению с постоянно-токовым в обоих случаях.

Авторы выражают благодарность Правительству Санкт-Петербурга за поддержку проводимых

исследований в виде грантов для молодых кандидатов наук и молодых ученых вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга (распоряжение № 68 Комитета по науке и высшей школе от 20.06.08).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheremet A.A., Averyaskina E.O., Chekmeneva E.N., Ermakov S.S.* Standardless Electrochemical Method for Mercury, Cadmium, Lead and Copper Determination in Aqueous Solution // *Electroanalysis*. 2007. V. 19. P. 2222–2226.
2. *Цанко Ю.В., Ермаков С.С., Москвин Л.Н.* Экспрессный вариант безэталонного инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в водных растворах // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 10. С. 1067–1071
3. *Бонд А.М.* Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 237 с.
4. *Meites L.* End Point Location in Controlled-Potential Coulometric Analysis // *Anal. Chem.* 1959. V. 31. P. 1285–1286.
5. *Ермаков С.С., Чекменёва Е.Н., Москвин Л.Н.* Комбинированный безэталонный электрохимический метод определения свинца в водных растворах // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 1. С. 89–94.

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Материал поступил в редакцию 12.02.2009.

ALTERNATED CURRENT VOLTAMMETRY AS A MEANS OF HEAVY METAL IONS SENSITIVITY DETERMINATION INCREASE BY STRIPPING VOLTAMMETRY CALIBRATIONLESS METHOD

Yu. V. Tsapko, A. A. Sheremet, S. S. Ermakov

Department of Analytical Chemistry, Saint-Petersburg State University

The alternated current version of stripping voltammetry determination of heavy metal ions in aqueous solutions, which does not require pre-calibration with standard solutions, was proposed. The detection limits of cadmium (II) and mercury (II) ions in direct current and alternated current modes of measurement on mercury graphite (MGFE) and gold graphite (GGFE) film electrodes respectively were calculated.

Keywords: calibrationless stripping voltammetry technique, deposition step, direct current (DC) voltammetry, alternated current (AC) voltammetry