ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

С.Д. Аронбаев

Мақолада инверсион-вольтамперометрия учун графитли қаттиқ электродлар тайёрлаш ва уларнинг оғир металлар қолдиқ концентрациясини аниқлаш учун яроқлилигини баҳолаш мезонларини танлаш натижалари келтирилган.

Калит сўзлар: *инверсион вольтамперо-метрия, қаттиқ электродлар, яроқлилик мезонлари, оғир металлар.*

В статье приведены результаты исследования по изготовлению твердых углеграфитовых электродов для инверсионной вольтамперометрии и выбору критерия оценки их пригодности в анализе следовых содержаний тяжелых металлов.

Ключевые слова: *инверсионная вольтамперометрия, твердые электроды, критерий пригодности, тяжелые металлы.*

The article provides the results of the study for the production of solid carbon and graphite electrodes for the voltammetry and their selection criteria to evaluate their applicability in the analysis of trace concentration of heavy metals.

Keywords*: inversion voltammetry, solid electrodes, suitability criterion, heavy metals, determination.*

Введение

Для успешного решения проблемы анализа следовых количеств веществ необходимо решить три проблемы [1]:

1) достаточно сильно снизить предел обнаружения, т. е. повысить величину отношения сигнал/шум (например, величину отношения электрического тока к остаточному);

2) достигнуть требуемой избирательности, т. е. возможности определять следовые количества элементов на фоне других, присутствующих в концентрациях, на несколько порядков более высоких; эту проблему обычно невозможно решить без использования предварительного отделения;

3) приготовить химические реактивы требуемой степени чистоты и усовершенствовать технику работы с очень разбавленными растворами, содержание растворенного вещества в которых уменьшается из-за адсорбции на стенках ячейки, гидролиза и т. д.

Из широкого арсенала инструментальных средств не все методы анализа отвечают этим требованиям. При этом выбор того или другого метода анализа обусловливается не только его потенциальными возможностями, но и конкретным техническим исполнением, удобствами в работе с прибором и наличием определенного технического сервиса при его эксплуатации.

В этой связи вольт-амперометрический метод анализа, особенно переменно-токовый вариант инверсионной вольтамперометрии (ИВА), может успешно конкурировать с такими высокочувствительными методами, как радиохимические (активационный) и атомно-абсорбционный.

В основе метода ИВА лежит идея предварительного электрохимического концентрирования вещества из разбавленного раствора на электроде, находящемся при постоянном потенциале, который выбирается таким образом, чтобы требуемая электродная реакция протекала с достаточной скоростью [2,3].

В связи с этим электродам в ИВА отводится особая роль, так как в идеале они не должны содержать токсичных веществ, требовать сложной процедуры регенерации поверхности и создавать возможность определять концентрации веществ на уровне ПДК и ниже [3-5].

В этом отношении использование твердофазных, в частности, углеграфитовых электродов, несмотря на сохранение ряда проблем, связанных с их подготовкой к работе и дальнейшей эксплуатации, остается предпочтительным.

Целью настоящей работы является изучение условий получения ртутно-пленочных углеграфитовых электродов и выбор критерия оценки их пригодности в ИВА определении низких концентраций ионов токсичных тяжелых металлов Cd^{+2}, Pb^{+2}, Cu^{+2}.

Материалы и методы

В работе использован компьютеризированный аналитический комплекс для ИВА на базе модернизированного универсального полярографа ПУ-1 (Гомельский ЗИП, Беларусь)[6]. Модернизация полярографа заключалась в его сопряжении с персональным компьютером (ПК) и преобразования выходного аналогового сигнала в цифровой с помощью 16-биттной мультимедийной карты. Из большого разнообразия звуковых карт, наиболее подходящей, практически не требующей переделки, оказалась мультимедийная карта с процессором SOLO 9000. Был задействован линейный вход карты для подключения блока датчика полярографа. В качестве управляющей программы использовали программу «электронный самописец» PowerGraph второй или третьей версий [7].

Экспериментальным путем нами оптимизированы условия настройки для отображения получаемого аналитического сигнала на дисплее. Преимущественным в таком аналитическом комплексе при сохранении достоинств многофункциональности самого полярографа ПУ-1 является возможность практически моментальной оценки характера и величины аналитического сигнала, его записи в память с целью создания базы данных анализа, его быстрая распечатка в любой из редакторских программ Microsoft Office в удобной форме.

В качестве рабочего электрода в ИВА определении ионов Cd^{+2}, Pb^{+2}, Cu^{+2} использовали также самостоятельно изготовленные тонкопленочные ртутно-графитовые электроды с получением ртутной пленки методом *in situ.*

Объектом исследования служили изготовленные электроды и их метрологические характеристики в определении указанных ионов тяжелых металлов в модельных растворах и объектах окружающей среды.

Методика изготовления рабочих электродов

Методика изготовления электродов заключалась в следующем[8,9]:

Тонкоперетертый порошок из спектрального угольного электрода марки СУ-3 просеивали через сито с диаметром ячеек 0,3 мм. Порошок смешивали с расплавленным в фарфоровом тигле парафином при постоянном перемешивании в соотношениях угольно-графитовый порошок : парафин: 20:80; 30:70; 40:60; 50:50; 60:40; 70:30; 80:20 .

Тщательно перемешанную однородную массу с помощью медицинского шприца всасывали в полиэтиленовую трубочку диаметром ~ 3 мм и длиной 100 мм так, чтобы не образовывались воздушные пробки. Заполненные трубочки погружали в стакан с горячей водой для равномерного охлаждения. Электрический контакт осуществляли с помощью медной проволоки диаметром 0,5 мм, предварительно очищенной от лакового покрытия нагреванием и погружением в концентрированную азотную кислоту и подвергнутой лужению. Нагретый конец проволочного контакта погружали на 15-20 мм в затвердевающую смесь графит-парафин, находящуюся в полиэтиленовой трубочке-заготовке. После застывания смеси следует убедиться в плотности прилегания медного контакта. Заготовки обрезали и выбирали гладкий однородный участок, не содержащий включения воздуха. Обрезанный торец зачищали сначала на наждачной бумаге «нулевка», затем на бумажном фильтре до зеркального блеска. Подготовленные таким образом электроды оставляли на некоторое время (обычно на 3-5 суток) для «созревания».

Электрод помещали в измерительную ячейку с 20 мл фонового электролита 0,2 н. HCl , добавляли 0,2 мл 10^{-4} М $Hg(NO_3)_2$ и проводили накопление ртути при –0,2 В относительно Ag/AgCl электрода в течение 5 минут. Время от времени осуществляли развертку потенциала в диапазоне –1,2 В - + 0,3 В. Электрод считали подготовленным, если он давал отклик на ионы ртути в диапазоне, соответствующем растворению ртути с угольно-графитовой подложки -0,05 ÷ + 0,2 В. При этом учитывали форму и воспроизводимость анодного пика.

Результаты и обсуждение

Метод ИВА – один из немногих методов, позволяющих определять группу ионов тяжелых металлов, таких, как кадмий, свинец, медь из одного объема анализируемого раствора. Именно эти преимущества ИВА обусловили проведение апробации изготовленных нами по приведенной методике электродов.

Наиболее существенным параметром, влияющим на эксплуатационные характеристики импрегнированных электродов, является качественный и количественный состав пропитывающей смеси. Нами

был использован в качестве связующего вещества пищевой парафин. При определенных условиях можно добиться улучшения характеристик углеграфитовых материалов: расширить диапазон рабочих потенциалов, уменьшить остаточный ток, снизить сопротивление. Все перечисленное достигается упорядочением структуры углеграфитового электрода. С этой целью нами предлагается использование углеграфитового порошка с размерами частиц 0,3 мм и менее из спектральных угольных электродов марки СУ-3.

Исследования под микроскопом показали, что в результате механического перетирания и просеивания угольного порошка, частицы имеют глобулярную и пластинчатую формы. Путем дополнительного перетирания просеянных частиц удалось уменьшить их размеры до 0,08 мм.

Мы связали такие физико-механические параметры, как размеры и форма угольных частиц, соотношение связующего (парафина) и электрохимически активного (угля) компонентов, омическое сопротивление изготовленных электродов с диапазоном рабочих потенциалов и остаточным током. Критерием оценки качества электрода служили метрологические показатели определения кадмия и меди в модельном растворе. Результаты исследований сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Результаты сравнительного исследования характеристик электродов с различным содержанием графитового порошка

(Время накопления 30 сек. , скорость развертки 50 мв/сек.;n=3, P 95%)

Размер и форма частиц, мм	**Отношен. $w_{угл}/w_{параф}$**	**R, кОм**	**Диапазон рабочих потенциалов, В**	**Найдено Cd(II), * мкг/мл**	**S_r Cd**	**Найдено Cu(II), * мкг/мл**	**S_r Cu**
0,3 глоб.	20 : 80	4,2	-1,10 - + 0,40	0,42±0,09	0,12	0,56±0,07	0,10
0,3 глоб.	30 : 70	2,6	-1,10 - + 0,46	0,48±0,08	0,13	0,54±0,07	0,10
0,3 глоб.	40 : 60	1,7	-1,00 - + 0,50	0,52±0,08	0,13	0,52±0,06	0,09
0,3 глоб.	50 : 50	0,9	-1,10 - + 0,42	0,50±0,04	0,10	0,50±0,02	0,08
0,3 глоб	60 : 40	0,4	-1,08 - + 0,45	0,51±0,04	0,09	0,50±0,03	0,08
0,3 глоб.	70 : 30	0,3	-0,92 - + 0,50	0,5±0,050	0,12	0,51±0,05	0,13
0,3 пл.	80 : 20	5,2	-0,80 - +0,60	0,6±0,09	0,16	0,56±0,05	0,16
0,08 гл.	40 : 60	3,9	-0,80 - +0,50	0,48±0,09	0,14	0,59±0,05	0,16
0,08 гл.	50 : 50	2,5	-0,75 - + 0,40	0,53±0,06	0,11	0,54±0,04	0,14
0,08 пл.	60 : 40	2,1	-0,80 - +0,45	0,51±0,11	0,21	0,51±0,04	0,24
0,08 пл.	70 : 30	1,9	-0,70 - + 0,50	0,55±0,12	0,19	0,50±0,02	0,17

**Введено 0,5 мкг/мл Cu (II) и 0,5 мкг/мл Cd (II) в 0,2 моль/дм³ HCl + 1·10⁻⁴ моль/дм³ Hg (II).*

Как показали микроскопические исследования, микрорельеф поверхности твердых графитовых электродов (ТГЭ) из графитовых частиц глобулярной формы и размером 0,3 мм более выражен по сравнению с электродами из других графитовых порошков и представляет собой более или менее упорядоченное чередование выступов микрочастиц графита и впадин из диэлектрика–связующего.

Как и следовало ожидать, электроды с большим содержанием углеграфитового порошка и с более крупными частицами обладали меньшим сопротивлением и более широкой областью рабочих потенциалов. Введение в состав твердого графитового электрода более 60 % масс. связующего вызывает ухудшение рассматриваемых электрохимических показателей. В случае уменьшения доли связующего менее 30% приводит к тому, что электрод становится более хрупким, уменьшается рабочий диапазон, застывание происходит неравномерно, с образованием полостей в электрографитовой массе.

Таким образом, наиболее оптимальная пропорция - электрографитовый порошок: парафин находится в диапазоне 50:50 ÷ 60:40. Такое соотношение и было принято нами за основу при изготовлении ртутно-графитового электрода.

Модифицирование твердого графитового электрода ртутью можно проводить несколькими методами. Первый из них – это получение пленки ртути на поверхности графитового электрода заранее, другой – получение таковой в ходе анализа. Второй метод получил название – модифицирование ртутью *in situ*, и нам представляется более предпочтительным.

Однако, несмотря на внешнюю простоту процедуры формирования ртутной пленки на поверхности угольного электрода, получение устойчивых и воспроизводимых показаний разряда ионов ртути, обусловливающее, по сути, возможность использования ртутно-графитового электрода в качестве индикаторного в инверсионной вольтамперометрии, оказалось непростой инженерно-технической задачей, предусматривающей несколько идей, догадок и ноу-хау.

Для осмысления процесса «разряд – ионизация» ртути нами было изучено поведение изготовленных пленочных ртутно-графитовых электродов, отличающихся способом обработки поверхности. Контролируемым фактором являлся потенциал полуволны ионизации ртути. При этом учитывали потенциал и время проведения предэлектролиза.

Результаты этого исследования приведены в таблице 2, из которой видно, что способ обработки поверхности ТГЭ оказывает существенное влияние на величину потенциала полуволны ртути и уровень аналитического сигнала. Увеличение времени предэлектролиза приводит к накоплению ртути на поверхности ТГЭ. Для оценки готовности индикаторного электрода к работе целесообразно использовать параметр I/Q (Hg), где I – уровень аналитического сигнала в мкА, а Q – расчетное значение количества электричества, прошедшее через электрод за время предэлектролиза. Именно такая оценка была предложена Н. Стожко [10].

Таблица 2.

Электрохимические характеристики процесса ионизации ртути, восстановленной из раствора 0,2 М HCl + 10^{-4} М Hg (II) на ТГЭ при потенциале –1,1 В в течение 180 с, в зависимости от способа обработки поверхности электрода, размера частиц графита в графитсодержащем композите и его состава

Обработка поверхности ТГЭ*	Размер частиц графита, мм	Графит : связующее,% масс.	$E_п$ (Hg), В	Q (Hg) 10^{-2}, мкКл	I/Q (Hg), $с^{-1}$
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
1	0,3	60:40	0,05	0,14	1,40
2	0,3	60:40	0,20	1,11	0,75
3	0,3	60:40	0,28	2,53	0,30
1	0,3	50:50	0,06	0,23	1,25
1	0,08	50:50	0,05	0,46	1,30
2	0,08	50:50	0,22	1,58	0,60
3	0,08	50:50	0,30	1,92	0,35

**1-отсутствие обработки; 2-механическая зачистка; 3- механическая зачистка и шлифовка.*

Как видно (табл. 2, столбец 6), самые малые значения этого параметра получены на электродах с выровненной поверхностью, а самые высокие – на электродах с нативной, необработанной поверхностью. Наибольший потенциал сдвига полуволны ртути также наблюдается у электродов, подвергнутых дополнительной шлифовке и полировке. Таким образом, можно предположить, что в результате дополнительной механической обработки поверхности характеристические параметры электродов приближаются к таковым у электродов из пиролитического графита и стеклоуглерода. Также вместе с уменьшением аналитического сигнала, уменьшается остаточный ток. Казалось бы эффект модификации электродной поверхности налицо. Однако, для электродов со сглаженной поверхностью трудно посадить ртутную пленку. В работе [10] приводятся наблюдения в микроскоп в процессе электролиза раствора, содержащего ионы ртути (II). Экстраполируя эти результаты на замеченное нами поведение электродов, мы пришли к следующему заключению: на нативной (необработанной) поверхности ТГЭ восстановленная ртуть локализуется в основном на вершинках графитовых частиц (активных цен-

трах). Вначале формируются двумерные зародыши ртути, которые в процессе электролиза превращаются в трехмерные образования, а затем и в капли размером 1-2 мкм, расположенные на далеких расстояниях друг от друга. Сглаженную поверхность ртутные капли заполняют более плотно. Достигнув критического размера (≥1 мкм), капли приходят в движение и коалесцируют с образованием более крупных капель (7-8 мкм) [11]. .

На величину параметра I/Q (Hg) существенное влияние оказывает дисперсность графитовых частиц и содержание графита в графитсодержащей пасте. Наблюдается тенденция возрастания I/Q (Hg) при увеличении размера частиц графита и его содержания в графитсодержащей пасте для электродов с нативной поверхностью. Увеличение размера частиц графита от 0,08 до 0,3 мм приводит к изменению I/Q (Hg) от 0,3 до 1,4. При содержании графита – 50-60 % масс. в графито-парафиновой матрице I/Q (Hg) принимает максимальные значения. Благодаря частицам графита большого размера формируется более рельефная поверхность с множеством выступающих верхушек графитовых частиц. Структуру такого электрода в некотором приближении можно рассматривать как совокупность графитовых ультрамикроэлектродов, обеспечивающих квазисферическую диффузию электроактивного вещества. В пользу такого допущения говорит тот факт, что электрод с нативной поверхностью позволяет получать аналитический сигнал кадмия в неперемешиваемом растворе разбавленного электролита, а электрод с зачищенной поверхностью - нет.

Взаимосвязь параметра I/Q (Hg) с количеством восстановленной ртути и потенциалом ее ионизации отражена на рис. 1.

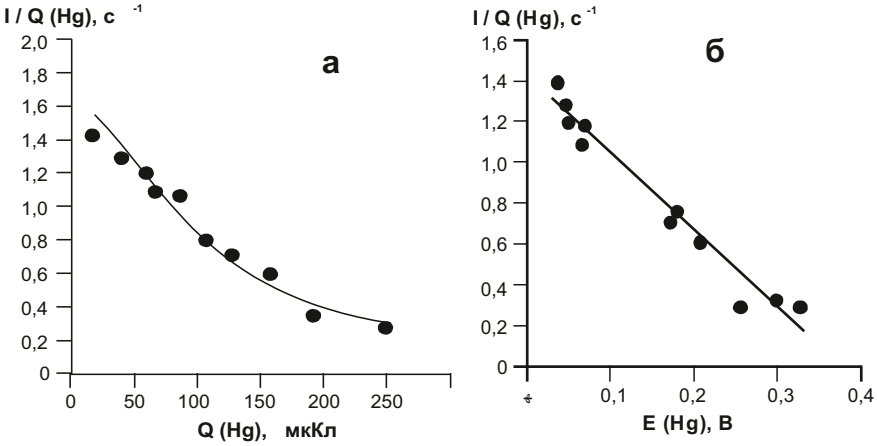

Рис. 1. Взаимосвязь параметра I/Q (Hg) с количеством ртути (а), восстановленной из раствора 0,2 М HCl + 10^{-4} М Hg (II) на ТГЭ при потенциале –1,1 В в течение 180 с, и потенциалом ионизации ртути (б).

С увеличением количества ртути на поверхности и смещением потенциала ее ионизации в положительную область параметр I/Q (Hg) уменьшается. Следовательно, параметр I/Q (Hg) может служить мерой электрохимической активности модифицированного ртутью электрода.

В результате исследований мы пришли к следующему заключению:

- для получения большего аналитического сигнала, а значит, и большей чувствительности электрод не обязательно подвергать тщательной механической очистке;

- для смещения потенциала ионизации ртути в положительную область, необходимую для расширения рабочей области потенциалов, следует использовать электроды из мелко-зернистого угольного порошка с частицами глобулярной формы;

- перед работой необходимо провести «тренинг» электрода в фоновом электролите с добавкой 10^{-4}М ртути (II). Тренинг заключается в проведении многократной циклической развертки потенциала от -1,1 до +0,4 В отн. н.хс.э

Разработанные ртутно-графитовые электроды были использованы в методиках определения ряда тяжелых металлов в объектах окружающей среды и продуктах питания с помощью компьютеризированного комплекса для инверсионной вольтамперометрии.

В таблице 3 представлены некоторые результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Таблица 3.

Результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии

(n=3; P=0,95 ; Фон 0,2 М HCl + 10^{-4}М Hg^{+2}, $E_{накопления}$ -1,1В, т = 20 сек, скорость развертки 50 мв/сек)

Анализируемый объект	Найдено Me, мг/кг								
	ПДК	Cd	S_r	ПДК	Pb	S_r	ПДК	Cu	S_r
Вода питьевая	0,001	-	-	0,03	-	-	1	0,08	0,01
Пиво «Пульсар» 12%	0,003	0,002	0,001	0,03	0,006	0,001	1	0,41	0,007
Сок яблочный	0,003	0,027	0,008	0,25	0,17	0,003	5	0,97	0,007
Консервы «Сардины в масле»	0,20	0,11	0,012	1,5	0,15	0,008	10	6,94	0,032
Масло растительное	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Фасоль	0,02	0,11	0,008	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Хлеб ржаной	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,49	0,03
Хлеб из муки в/с	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,18	0,04
Вода р.Зеравшан	0,02	0,002	0,001	0,06	0,035	0,009	0,1	0,06	0,008
Почва (г.Ургут)	0,20	следы	-	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,014
Почва п. «Геофизика»	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,010
Почва п. «Геология»	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,011
Почва «Аэропорт»	0,20	0,16	0,021	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,009

Как видно из результатов, представленных в таблице 3, изготовленные в лабораторных условиях рабочие ртутно-графитовые электроды дают адекватный отклик в сложных по составу пробах и могут быть использованы в рутинных инверсионно-вольтамперометрических измерениях.

Выводы

1. Разработана методика изготовления твердых ртутно-графитовых электродов для вольтамперометрических измерений.
2. Обоснован критерий оценки пригодности и готовности ртутно-графитовых электродов в инверсионно-вольтамперометрическом анализе.
3. Рабочие электроды апробированы в групповом инверсионно- вольтамперометрическом определении ионов кадмия, свинца и меди в объектах окружающей среды и продуктах питания.

Литература:

1. Белявская Т.А., Брыкина Г.Д. Определение малых концентраций элементов . - М.: Наука, 1986. - С. 85-94.
2. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980.- 278 с.
3. Микулина И.Н. Современное состояние метода инверсионной вольтамперометрии твердых фаз // Ж. аналит.химии. – 1974. – Т.29. - №6. – С. 1177 - 1193.
4. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.И. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // Ж. аналит.химии. – 2003. – Т.58. - № 10. – С.1078-1084.
5. Электрохимические методы анализа в контроле окружающей среды. – М.; Химия,1990. – 238 с.
6. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. , Насыров Р.Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 // Илмий тадкикотлар ахборотномаси СамДУ (Вестник СамГУ). -2009.- Т.53, №1. - С. 47-50.
7. ПО «PowerGraph». http://www.powergraph.ru/soft/pgview.asp
8. Жажкун Э. Инверсионно-вольтамперометрическое определение меди, свинца, кадмия, олова и цинка в пищевых продуктах и напитках //Автореф.дисс.канд.хим.наук. – Ташкент, 1999. – 18 с.

9. Патент РУз № 04712 7G01 кл.27/30. Угольно-пастовый электрод, Опубл. 2001, №2(34) - С.62-63.

10. Стожко Н.Ю. Модифицированные графитосодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии // Автореф. дисс… докт. хим.наук. –Екатеринбург, 2006. – 50 с.

11. Методическое пособие по дисциплине «Современные проблемы аналитического контроля и мониторинга./ portal.tpu.ru: 7777/ SHARED /m/MICROLAB/... – 28с.

Самарқанд давлат университети,
2016 йил 10 майда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. Ю.Исаев)