

стійкість візуального ефекту (наприклад, для візуальної оцінки колір, який спостерігається, повинен зберігатися близько 10 хв і більше);

простота проведення окремих операцій визначення арсену в біологічному матеріалі;

доступність реактивів та обладнання.

Експерименти показали, що відкритий мінімум арсену при проявленні гідроген сульфідом дорівнює 2 мкг арсену у пробі, а лужним розчином натрій тетрагідроксостанату(II) – 0,9 мкг. Методика апробована на тваринних і рослинних біологічних матеріалах.

Пропонований метод якісного екстракційно-хроматографічного визначення арсену в біологічному матеріалі специфічний, чутливий, простий у виконанні, дозволяє одержати і кількісну інформацію про вміст арсену в досліджуваному зразку, тому можна використовувати для визначення арсену в біологічних матеріалах тваринного і рослинного походження.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. –М.: Медицина, 1991. С. 266.
2. Шер А. А., Муратова Н. М., Жир-Лебедь В. Н. и др. Методы анализа пищевых продуктов (Проблемы аналитической химии, т. VIII) /Отв. Ред. Клячко Ю. А., Беленький С. М. –М.: Наука, 1988. С. 226.
3. Беспаятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. –Л.: Химия, 1985. С. 59.
4. Шуваева О. В., Кошечева О. С., Бейзель Н. Ф. //Журн. аналит. химии, 2002, т. 57, №11. С. 1219–1223.
5. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. –М.: Наука, 1976. 244 с.
6. Дедкова В.П. и др. //Журн. аналит. химии, 2002, т.57, №1. С. 355–359.
7. Основы аналитической химии. В двух книгах. Методы химического анализа. Книга 2./Под ред. акад. Ю. А. Золотова. –М.: Высшая школа, 1999. С. 398-403.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
9. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. –М.: Мир, 1970. С. 94–97.
10. Абражеев Р. В., Зорин А. Д., Савинова Н. П., Санникова Ю. И. //Журн. аналит. химии. 2002, том 57, №3. С. 330–333.
11. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
12. Файгль Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. Т. 1. М.: – Мир, 1976. С. 365–367. Т. 2. С. 241–243.
13. Швайкова М. Д. Судебная химия. –М. Медицина, 1965. С. 208–210, 213–214, 227–237.

УДК 543.253:546.742

В.І. Бойко, О.В. Білий, В.М. Бочарнікова, Р.Л. Галаган

#### ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ АДСОРБЦІЙНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

*Розроблено методики адсорбційного інверсійного вольтамперометричного визначення катіонів важких металів на вугільно-пастових електродах, модифікованих специфічними реактивами. Встановлено оптимальний режим електрохімічної активації електродів, що забезпечує зниження межі виявлення деполіаризаторів.*

*Разработано методики адсорбционного инверсионного вольтамперометрического определения катионов тяжелых металлов на угольно-пастовых электродах, модифицированных специфическими реагентами. Установлено оптимальный режим электрохимической активации электродов, обеспечивающий снижение предела обнаружения деполаризаторов.*

*Developed new methods of absorption-inversional heavy metal cation definition on carbon paste electrodes, modified by specific reagents. Established optimal electro-chemical activation regime of electrodes, which supply a decrease of substance level definition.*

Одним із найбільш ефективних способів підвищення функціональних властивостей електродів, що використовуються в вольтамперометричному аналізі, є їх хімічне модифікування. Підготовка електродів у такий спосіб забезпечує не лише підвищення чутливості і надійності власне сенсорної частини електроду, а й забезпечує селективність відгуку. Модифікування електродів здійснюється такими хімічними способами [1]: адсорбція модифікатора, ковалентна пришивка модифікатора до хімічно активних кінцевих груп електроду (останні створюються в результаті спеціальної хімічної обробки поверхні електроду), нанесення полімерних плівок на поверхню електроду, введення модифікатора у вугільну пасту.

Останній із запропонованих способів широко застосовується для виготовлення електродів на основі вуглецю [2–5].

Модифіковані в такий спосіб електроди є не складними у виготовленні, дешеві, доступні, забезпечують можливість введення в систему широкого спектру модифікаторів, тобто склад такого виду сенсорів гнучкий.

Перевагою вугільно-пастових електродів (ВПЕ) є можливість їх використання при мініатюризації систем аналітичного контролю. Малі за розміром електроди дозволяють проводити виміри *in vivo* в тканинах, *in situ* та в потоці.

Для покращення співвідношення сигнал/шум при вольтамперометричному визначенні слідових кількостей речовин необхідно проводити їх попереднє концентрування на поверхні або в фазі індикаторного електроду. Вже багато років поспіль поряд з електроконцентруванням широко і успішно використовується адсорбційне концентрування. Адсорбційне концентрування речовин, що визначаються, відрізняється від електроконцентрування, принаймні двома важливими перевагами. По-перше, в цьому разі можна накопичувати елемент практично в будь-якому ступені окиснення, а не лише в елементному стані. По-друге, накопичувати можна будь-які речовини (органічні сполуки, комплекси металів з органічними реагентами тощо) [6]. Для впровадження цього варіанту вольтамперометрії, що одержав назву адсорбційної інверсійної вольтамперометрії, дуже зручними є хімічно модифіковані електроди на основі вуглецю. Тому метою нашої роботи була розробка вугільно-пастових електродів, пошук оптимального режиму їх активації та проведення адсорбційно інверсійних вольтамперометричних досліджень.

**Експериментальна частина.** В якості основи для виготовлення електродів використовували стрижні спектрального вуглецю марки В-3. Механічно наструганий вуглець, ретельно розтирали в фарфоровій ступці, просіювали через сито з діаметром отворів 0,1 мм. Парафін медичний виконував функцію в'язучої речовини. В якості модифікаторів використовували неорганічні та органічні речовини, що давали специфічні реакції з йонами досліджуваних речовин. Вказані інгредієнти змішували у певних співвідношеннях, ретельно перемішували в фарфоровому тиглі, розплавляли на піщаній бані. Одержану гомогенну масу переносили в скляні трубки діаметром 2 мм, висотою 40 мм, вставляючи в один з кінців мідний струмопровід. Поверхню протилежного боку електроду вирівнювали на фільтрувальному папері. Після кожного виміру поверхню електроду поновлювали електрохімічно, витримуючи електрод при відповідних потенціалах.

Дослідження та активацію електроду проводили на потенціостаті ПИ-50-1, поляризацію робочого електроду здійснювали в трьохелектродній ячейці з аргентхлоридним електродом порівняння і платиновим платинованим допоміжним електродом. В якості індикаторних електродів використовували виготовлені за вище вказаною методикою хімічно модифіковані вугільно-пастові електроди.

Сталість температури ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) розчинів в електрохімічній ячейці забезпечували за допомогою термостату. Видалення розчиненого в розчинах кисню здійснювали барботуванням азоту подовж 600 с. Реєстрацію аналітичного сигналу здійснювали автоматично за допомогою самописця при швидкості розгортки потенціалу 10,0 мВ/с.

Електрохімічна обробка електроду полягала у накладанні на нього певного числа циклів імпульсів (N) прямокутної форми з позитивним потенціалом  $E_1$  рівним 1,5 В тривалістю 0,1 с і негативним потенціалом  $E_2$ , рівним -1,0 В тривалістю 0,1 с в досліджуваному розчині.

В якості фонового електроліту використовували ацетатний буферний розчин (рН=4,5), рН якого вимірювали рН-метром типу рН-150.

**Результати та їх обговорення.** Співвідношення вуглецю, як струмопровідного матеріалу, і парафіну, в'язучої складової, в електродній масі наступне: 1:1, 2:1 та 3:1. У випадку рівних співвідношень електродний матеріал не забезпечував достатньої електропровідності, у разі 3-кратного надлишку вуглецю електродний матеріал був крихким, при механічній обробці розшаровувався, не давав гладкої відтворюваної поверхні торця. Оптимальним виявилось співвідношення з двократним надлишком вуглецю. Для визначення оптимального вмісту модифікатора суміші готували з масовим співвідношенням компонентів у відповідності до табл. 1. Отримали вольтамперограми розчинів нітратів катіонів важких металів з молярною концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> в режимі лінійної розгортки потенціалу. Висоти катодних піків в залежності від вмісту модифікатора представлено в табл. 1.

**Таблиця 1**  
**Величина піків струмів відновлення (мкА)  $5 \cdot 10^{-4}$  М розчинів катіонів важких металів у залежності від різного вмісту модифікаторів**

| Номер комбі-нації | Масове співвідношення інгредієнтів |          |              | Висота катодного піка, мкА |                  |                  |                  |                  |
|-------------------|------------------------------------|----------|--------------|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                   | вуг-лець                           | пара-фін | модифі-катор | Cu <sup>2+</sup>           | Pb <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> |
| 1                 | 2                                  | 1        | 1,00         | 61                         | 64               | 54               | 71               | 79               |
| 2                 | 2                                  | 1        | 0,50         | 60                         | 63               | 55               | 71               | 79               |
| 3                 | 2                                  | 1        | 0,33         | 59                         | 63               | 55               | 70               | 78               |
| 4                 | 2                                  | 1        | 0,25         | 58                         | 62               | 52               | 68               | 75               |
| 5                 | 2                                  | 1        | 0,20         | 42                         | 58               | 48               | 64               | 60               |

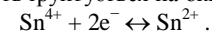
Встановлено, що оптимальним є масове співвідношення вуглець : парафін : модифікатор як 6 : 3 : 1.

Для визначення купрум(II)-катіонів у якості модифікатора використали діетилдитіокарбамат.

Одержали цикловольтамперограми розчинів купрум(II) нітрату в межах концентрацій  $1,0 \cdot 10^{-4}$  –  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Висоти катодних піків використані для побудови калібрувального графіка для визначення Cu<sup>2+</sup>-іонів в межах зазначених концентрацій. Рівняння кривої виведене методом найменших квадратів має вигляд:  $y = 1,13 + 1,02 \cdot 10^{-1}x$ .

В якості модифікатора при розробці вугільного пастового електроду для визначення плюмбум(II)-катіонів використали калій хромат. Потенціал відновлення плюмбум(II)-катіонів на такому електроді становить -0,42 В. Змінюючи концентрацію деполаризатора в межах від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, зняли серію цикловольтамперограм. Висоти катодних піків лінійно залежать від концентрації деполаризатора. Рівняння калібрувального графіка, виведене методом найменших квадратів, має вигляд:  $y = -0,81 + 9,00 \cdot 10^{-2}x$ .

Сконцентрувати на поверхні електроду станум(II)-катіони, скориставшись загальноприйнятими аналітичними реакціями, не можливо, оскільки переважна їх більшість ґрунтується на окисно-відновній реакції:



Для накопичення  $\text{Sn}^{2+}$ -іонів в електродній пасті в якості модифікатора використали натрій сульфід, що утворює важкорозчинну сіль станум(II) сульфід ( $\text{DP}_{\text{SnS}}=1,0 \cdot 10^{-28}$ ). Провели цикловольтамперометричне дослідження серії розчинів, що містили  $\text{Sn}^{2+}$ -іони в межах концентрацій від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вершина катодного піка припадає на потенціал  $-0,46$  В. Результати дослідження представлено у вигляді трьохмірного графіка на рис. 1.

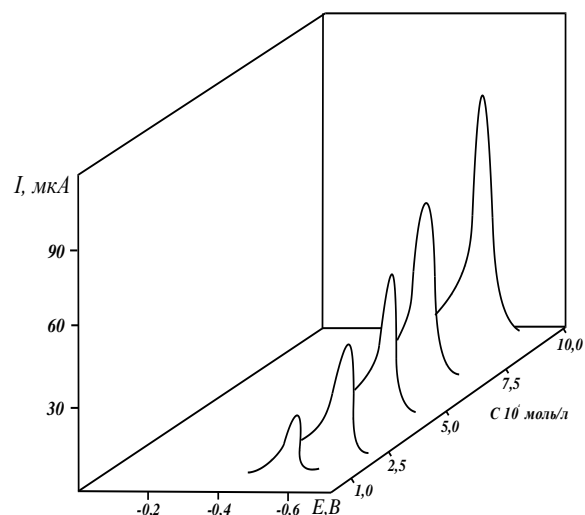


Рис. 1. Катодні гілки цикловольтамперограм станум(II)-катионів на вугільному пастовому електроді модифікованому натрій сульфідом на фоні ацетатного буферу (рН=4,5) з різною концентрацією деполаризатора ( $V_{\text{розг.}}=10$  мВ/с).

Рівняння, виведене методом найменших квадратів, має вигляд:  $y=2,13+1,34 \cdot 10^{-1}x$ .

Цинк-катиони легко вступають у реакції комплексоутворення з дитизоном. Цей процес використали для концентрування  $\text{Zn}^{2+}$ -іонів на поверхні вугільного пастового електроду. Одержані на такому електроді цикловольтамперограми мають катодний пік при потенціалі  $-0,92$  В. На основі результатів цикловольтамперометричного дослідження серії розчинів  $\text{Zn}^{2+}$ -іонів в межах концентрацій  $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> побудовано калібрувальний графік, що описується рівнянням виду:  $y=-0,10+7,25 \cdot 10^{-2}x$ .

Реактив Чугусва (диметилглюксим) з нікол(II)-катионами утворює стійкий комплекс. Це призводить до накопичення  $\text{Ni}^{2+}$ -іонів у поверхневому електродному шарі. Отримали серію цикловольтамперограм розчинів, що містять  $\text{Ni}^{2+}$ -іони в межах концентрацій від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Потенціал відновлення  $-0,72$  В. Залежність  $I_p=f(c(\text{Ni}^{2+}))$  має лінійний характер. Рівняння залежності, яке виведене методом найменших квадратів, має вигляд:  $y=-0,31+6,68 \cdot 10^{-2}x$ .

При зменшенні концентрації йонів важких металів до інтервалу  $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> лінійна залежність висоти піків від вмісту деполаризатора порушується. З метою поліпшення характеристик електродів проведено їх електрохімічну активацію. Оптимізація умов електрохімічної активації електродів полягала в накладанні таких потенціалів і числа циклів імпульсів (N), при яких градувальний графік був би прямолінійним, проходив через початок вісєй координат, а аналітичний сигнал (АС) був би чітким і добре відтворюваним.

Для цього реєстрували вольтамперограми, що одержували на активованих електродах, причому активацію електродів здійснювали при різних величинах потенціалів E, та різному числі циклів імпульсів N, при сталому часі ( $\tau=0,1$  с), доки не одержали чіткий АС результату. Одержані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2.  
Величина піків струмів відновлення (мкА)  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М розчинів катионів важких металів у залежності від режиму активації вугільно-пастових електродів

| Катион           | Параметр         |    |     |     |     |     |     |      |      |      |     |
|------------------|------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|
|                  | $E_1, \text{В}$  | 0  | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 1,0 | 1,5 | 2,0  | 1,0  | 1,5  | 2,0 |
|                  | $\tau, \text{с}$ | 0  | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1 |
| N                | 0                | 50 | 50  | 50  | 500 | 500 | 500 | 5000 | 5000 | 5000 |     |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 16               | 32 | 34  | 34  | 38  | 45  | 45  | 38   | 44   | 45   |     |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 14               | 18 | 20  | 20  | 22  | 28  | 28  | 23   | 28   | 27   |     |
| $\text{Sn}^{2+}$ | 18               | 24 | 30  | 30  | 30  | 34  | 34  | 30   | 35   | 34   |     |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 8                | 10 | 14  | 14  | 12  | 18  | 18  | 13   | 19   | 19   |     |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 14               | 18 | 22  | 22  | 28  | 36  | 36  | 29   | 36   | 36   |     |

Таким чином, емпіричним шляхом встановлено, що  $E_1=1,5$  В, тривалість  $0,1$  с,  $N=500$ ;  $E_2=-0,1$  В, тривалість  $0,1$  с,  $N=500$  є оптимальними. У ряді випадків спостерігалось несуттєве зростання висоти катодного піка при збільшенні числа імпульсів від 500 до 5000. Проте це зростання на стільки не суттєве, що цілком нівелюється часовими затратами на процес активації електроду.

При зниженні концентрації купрум(II)-катионів до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> адсорбційно-інверсійні вольтамперограми, отримані на активованому електроді мали величину піків струму приблизно на порядок більшу, ніж на необробленому електроді. Електрохімічна обробка сприяє тонкому розкриттю внутрішньої і регенерації зовнішньої пористості вугільно-пастового електроду, через що кількість міді, що осаджується, збільшується. На це вказують такі факти: градувальний графік набуває прямолінійного вигляду, потенціал катодного піка міді, при концентрації її йонів в інтервалі  $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> має стабільне значення ( $0,12$  В).

При проведенні адсорбційних інверсійних вольтамперометричних досліджень розчинів плумбум(II)-катионів після активації вугільно-пастового електроду спостерігається перехід градувального графіка від кривих з насиченням до кривих з прямолінійною залежністю висоти піків від концентрації деполаризатора (рис. 2).

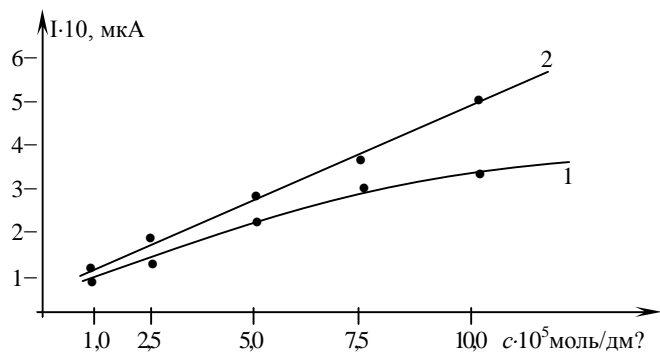


Рис. 2. Градувальні графіки для визначення пловбум(II)-катіонів у розчинах на вугільно-пастовому електроді:

1) неактивований ВПЕ; 2) активований ВПЕ

Спостерігається зростання величини піків струму. Електрохімічна обробка збільшує і фоновий струм, через що зростає межа виявлення деполаризатора. Проте небажаний ефект електрохімічної обробки повністю компенсується тим, що величини піків струму вольтамперограм прямо пропорційні концентрації пловбум(II)-катіонів у розчинах

Електрохімічна обробка ВПЕ при визначенні станум(II) катіонів обумовлює не лише кількісні зміни у залежності  $I = f(E)$ , криві мають й певні якісні відмінності (рис. 3).

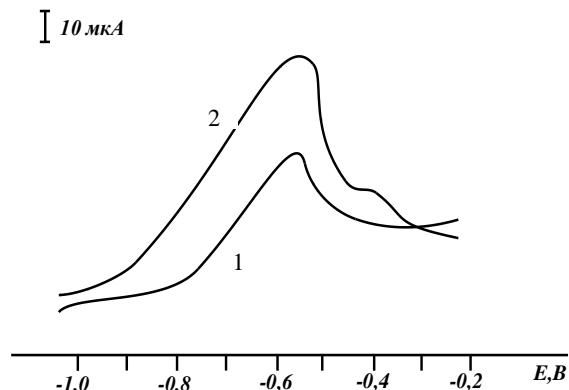


Рис. 3. Анодні адсорбційно-інверсійні вольтамперограми  $7,5 \cdot 10^{-5}$  М розчинів станум(II) нітрату без електрохімічної активації (1) та після електрохімічної обробки (2) вугільно-пастового електроду, умови активації  $E_1=1,5$  В;  $\tau=0,1$  с;  $N=500$

Активация электрода ведет до виникнення анодного піка не лише при потенціалі  $-0,55$  В, що відповідає процесу  $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$ , а й обумовлює

появу додаткового дещо меншого за висотою піка при потенціалі  $-0,45$  В, що швидше всього обумовлений переходом  $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$ .

Вплив активації ВПЕ на вигляд вольтамперограм у розчинах цинк-катіонів ідентичний до того, що мав місце в розчинах пловбум(II) катіонів: спостерігається перехід вигляду градувального графіка від кривих з насиченням до кривих, що мають лінійну залежність висоти піка від концентрації деполаризатора.

З ростом висоти піків струмів на вольтамперограмах, одержаних на активованих ВПЕ швидше всього слід пояснювати тим, що в процесі активації електроду відбувається перебудова структури поверхневого шару електроду.

Залежність величини піка струму йонізації нікелю від концентрації його йонів у розчині на необробленому електроді за умов напівбезкінечної області дифузії в інтервалі концентрацій  $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> є експоненційною, вольтамперограми погано відтворюються, що ускладнює кількісне визначення нікол(II)-катіонів.

При визначенні нікол(II)-катіонів у розчинах за умов електрохімічної обробки електроду спостерігається ефект “тренування” електроду, який полягає в тому, що після обробки електроду катодний струм, що слугує аналітичним сигналом, збільшується, градувальний графік набуває прямолінійного вигляду.

При зниженні концентрації розчинів до інтервалу  $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ефект “тренування” проявляється слабше, ймовірно, внаслідок досягнення області насичення поверхні електроду відновленими нікол(II)-катіонами.

#### Висновки:

– встановлено, що для забезпечення необхідної електропровідності, компактної, легко відтворюваної поверхні та вибіркової дії електроду оптимальним співвідношенням між вуглецевою основою, в'язучою речовиною парафіном та модифікатором є співвідношення 6 : 3 : 1;

– при проведенні досліджень методом адсорбційної інверсійної вольтамперометрії електрохімічна активація електроду, що проводилась в режимі  $E_1 = 1,5$  В подовж 0,1 с при  $N=500$ ,  $E_2 = -1,0$  В подовж 0,1 с при  $N=500$ , знижує межу виявлення катіонів важких металів від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Будников Т.К. // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51. – №4. – С. 374-375.
2. Надежина Л.С., Пронина О.В., Яковлева Н.Ю. // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т. 50. – №11. – С. 1164-1166.
3. Шайдарова Л.Т., Федорова И.Л., Улахович Н.А. Будников Г.К. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №3. – С. 268-272.
4. Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Матнина С.В. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №4. – С. 373-377.
5. Шумилова М.А., Трубачев А.В., Курбатов Д.И. // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – №8. – С. 831-835.
6. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия, 1998. – Т. 39. – №4. – С. 219-223.