

С.А. Козина, Н.Ф. Кущевская

**ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ
Cd (II) И Zn (II) ПРИ ИХ
СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ВОДАХ**

Исследовано методом инверсионной вольтамперометрии электрохимическое поведение микроконцентраций Cd (II) и Zn (II) в водах на ртутном пленочном электроде. Изучено взаимное влияние кадмия и цинка при их совместном определении. Установлены оптимальные условия получения аналитических сигналов кадмия и цинка.

При инверсионном вольтамперометрическом анализе электрохимическое концентрирование металлов на ртутном и индифферентном электродах часто сопровождается образованием интерметаллических соединений и твердых растворов, что проявляется на вольтамперограмме в виде дополнительных пиков анодного тока между пиками анодного тока осажденных металлов, а также наблюдается изменение высоты этих пиков. Природные воды – сложные, многокомпонентные системы, являющиеся объектом анализа, для которых важно знать поведение компонентов при образовании смешанных металлических осадков. Тем более, что образование этих осадков на поверхности электрода связано с проблемами селективности и чувствительности определения, систематической и случайной погрешностями [1 – 3].

Цель данной работы – изучение взаимного влияния кадмия и цинка на ртутном пленочном электроде, а также влияние других сопутствующих металлов, например меди, свинца, на их аналитические сигналы для разработки инверсионно-вольтамперометрической методики одновременного определения кадмия и цинка в водах.

Методика эксперимента. Использовали полярограф ПУ-1 в режиме переменного-токовой инверсионной вольтамперометрии и трехэлектродную ячейку с индикаторным ртутным пленочным электродом на подложке из стеклоглерода, платиновым вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Раствор перемешивали стеклянной мешалкой. Растворенный кислород удаляли потоком очищенного аргона. Исходные растворы Cd (II), Zn (II), Cu (II), Pb (II) и Hg (II) готовили из соответствующих высокочистых металлов согласно [4]. Анодные инверсионные вольтамперограммы кадмия на ртутном пленочном электроде могут быть получены в растворах большинства основных элект-

тролитов. Высота пика кадмия пропорциональна концентрации кадмия в широком интервале. То же самое для цинка в кислых растворах получить достаточно затруднительно. Процесс восстановления ионов Zn (II) (в стадии накопления) сопровождается восстановлением ионов водорода. Поэтому в качестве фона использовали растворы хлорида калия.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены инверсионные вольтамперограммы осадков кадмия и цинка в растворе хлорида калия (0,1 моль/дм³).

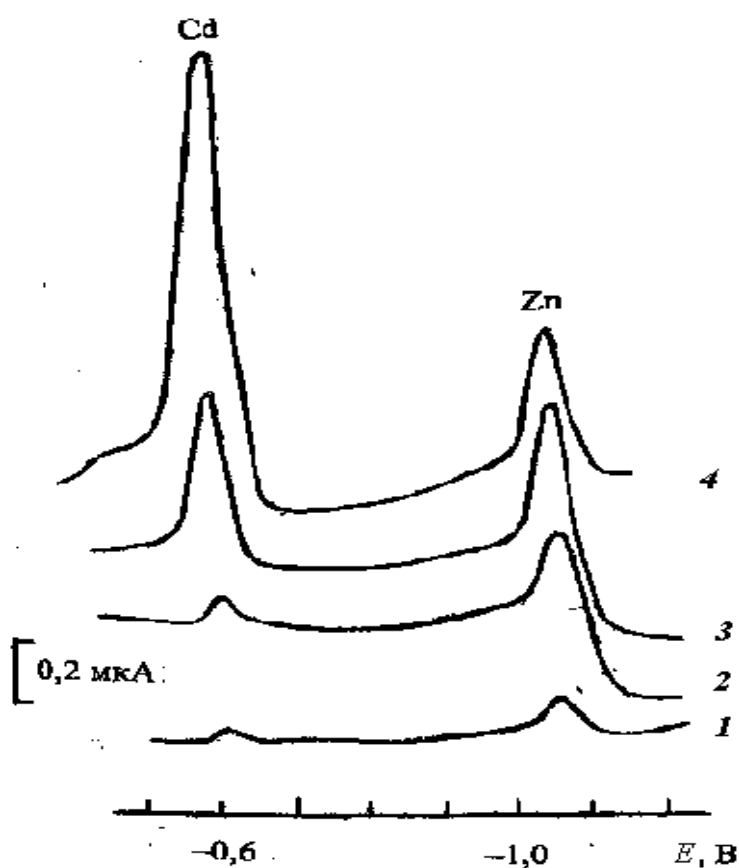


Рис. 1. Инверсионные вольтамперограммы электроокисления кадмия и цинка в 0,1 моль/дм³ растворе KCl с поверхности ртутного пленочного электрода. $E_0 = -1,3$ В, $\tau_0 = 600$ с, $V = 10$ мВ/с. C_{Me} , мкг/дм³: 0,11 Cd (II) + 0,07 Zn (II) (1); 5,6 Cd (II) + 3,2 Zn (II) (2); 11,2 Cd (II) + 6,2 Zn (II) (3); 56 Cd (II) + 32 Zn (II) (4)

Потенциалы окисления определяемых элементов, соответствующие максимуму токов, составляют для кадмия и цинка – 0,6 и – 1,07 В. Наблюдается рост максимума тока электроотрицательного цинка до концентрации 6,2 мкг/дм³ при повышении концентрации более электроположительного кадмия от 0,11 до 11,2 мкг/дм³. При дальнейшем повышении концентрации Cd (II) в растворе происходит снижение максимума тока цинка. Промежуточных пиков, которые бы указывали на образование твердых растворов металла при электролизе, не получали. Согласно данным электронографических исследований цинк и кадмий образуют твердые растворы в узком интервале концентраций на уровне 1 – 3 масс. % [5]. В других случаях взаимное влияние цинка и кадмия выражены очень слабо.

На рис. 2 представлена зависимость высоты пика цинка от соотношения C_{Cd}/C_{Zn} при потенциале электролиза – 1,3 В. Кадмий влияет на высоту пика цинка при соотношении $C_{Cd}/C_{Zn} \geq 15$, что согласуется с данными авторов [6], которые изучали систему Cd – Zn и получили такой результат при работе с ртутным капельным электродом на фоне 1 моль/дм³ HCl.

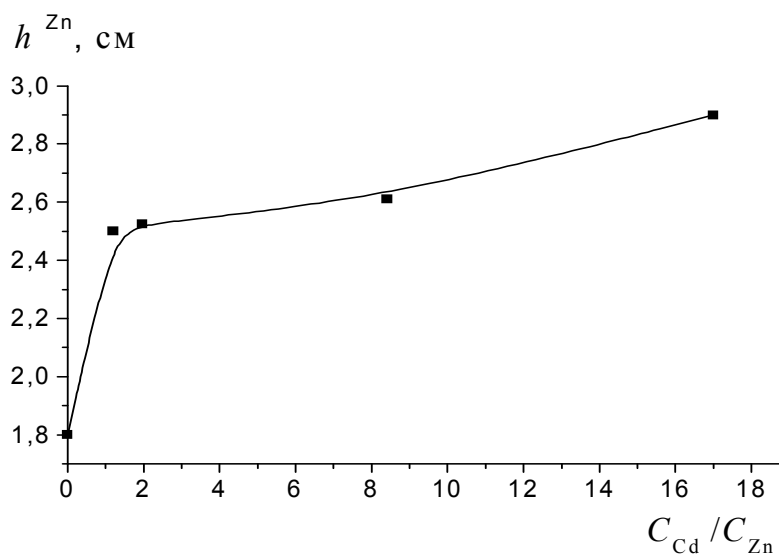


Рис. 2. Зависимость высоты пика цинка от соотношения C_{Cd}/C_{Zn} при $C_{Zn} = 0,0065$ мг/дм³

Аналогичная зависимость теперь уже высоты пика кадмия от соотношения C_{Zn}/C_{Cd} показала, что цинк не оказывает воздействия на пик кадмия в интервале его концентраций $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (0,001 – 0,11 мг/дм³).

Изучено также влияние ионов меди на определение Cd (II) и Zn(II) из одной вольтамперограммы. Зависимость высоты пика цинка от соотношения C_{Cu}/C_{Zn} при потенциале электролиза $-1,3$ В и концентрации Zn (II) в растворе $3 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($0,020$ мг/дм³) показана на рис. 3. Видно, что при соотношении $C_{Cu}/C_{Zn} \leq 0,1$ аналитический сигнал цинка уменьшился незначительно, что согласуется с данными работы [7].

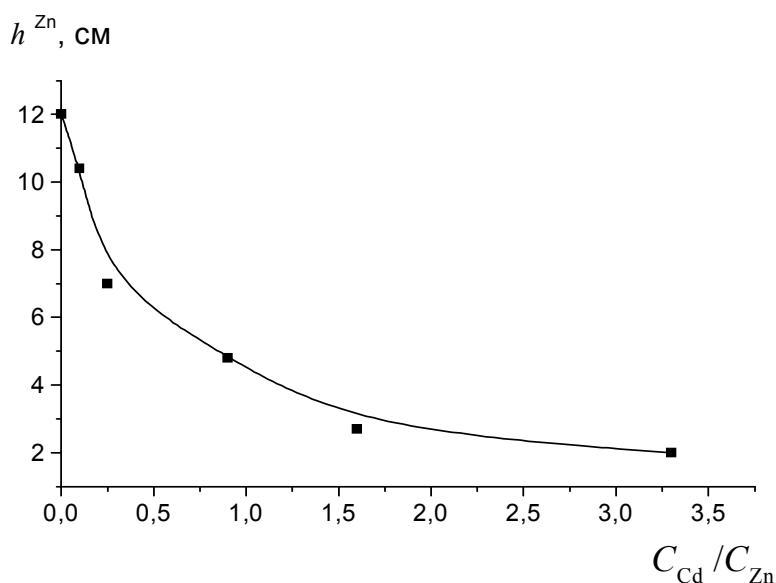


Рис. 3. Зависимость высоты пика цинка от соотношения C_{Cu}/C_{Zn} при $C_{Zn} = 0,020$ мг/дм³

При $C_{Cu}/C_{Zn} = 1$ высота пика цинка уменьшилась в 2,4 раза, при $C_{Cu}/C_{Zn} = 3,3$ – в 6 раз. Подробно взаимодействие меди и цинка с образованием интерметаллических соединений описано в [8]. Если образование интерметаллических соединений не проявляется на вольтамперограммах, например в виде дополнительных пиков, то обнаружить его проявление можно по снижению высоты аналитического сигнала одного из металлов в присутствии другого. Для этого строят градуировочный график с использованием стандартного раствора ионов металла, например Cu(II), и то же самое в присутствии другого металла, в данном случае Zn(II). Градуировочный график в случае взаимодействия меди и цинка с образованием интерметаллидов сохраняет линейность, но величины тока имеют более низкие значения, чем только для меди (рис. 4).

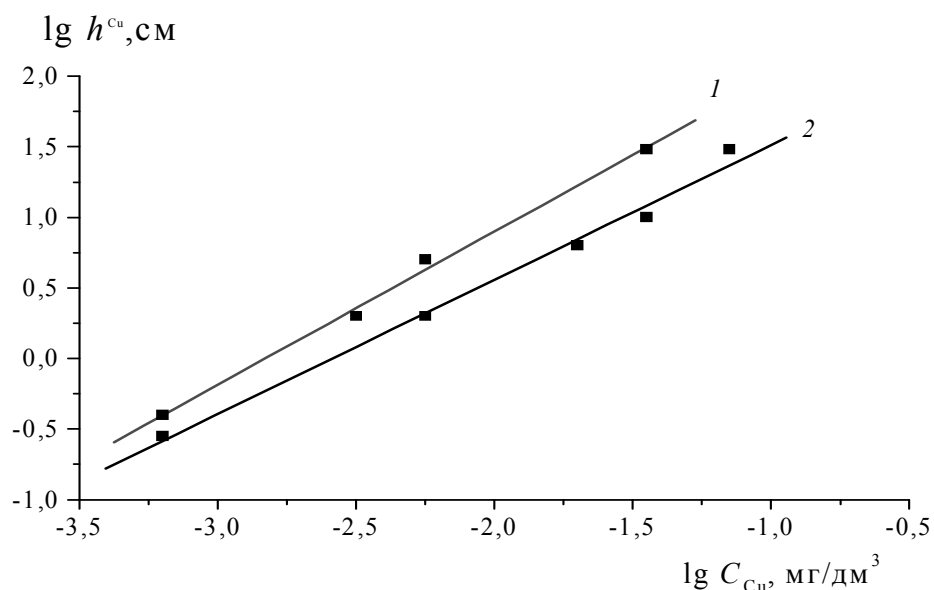


Рис. 4. Градуировочный график для определения меди в водных растворах состава: 1 – стандартный раствор Cu(II); 2 – то же и 0,020 мг/дм³ Zn(II)

Аналогично взаимное влияние меди и свинца на кадмий. По данным электронографических исследований, кадмий с медью образуют интерметаллические соединения различного состава [5]. На вольтамперограммах анодного растворения осажденных меди, свинца или кадмия наблюдается уменьшение высоты пика более электроотрицательного компонента в присутствии более электроположительного.

Поскольку для большинства природных вод содержание цинка значительно превышает содержание меди, свинца и кадмия в них, то описанные соотношения просто не реализуются и выбранные условия пригодны для вольтамперометрического анализа.

Роль Hg (II) в растворах при выполнении эксперимента на ртутном пленочном электроде заключается в том, что, осажаясь совместно с каждым из этих металлов, она способствует образованию электрохимически активных центров.

Полученные данные были использованы при разработке инверсионной вольтамперометрической методики одновременного определения кадмия и цинка в природных водах.

Методика определения. Пробу отфильтрованной воды объемом 100 см³ упаривают в кварцевой чашке в присутствии 0,5 см³ концентрированных HNO₃ и 0,5 см³ H₂SO₄ до влажных солей. Остаток дважды обрабатывают бидистиллятом для удаления следов HNO₃. Подготовленную пробу раство-

ряют в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ KCl и 5·10⁻⁵ моль/дм³ Hg(II), разбавляют до 10 см³ и помещают в электролитическую ячейку. Растворенный кислород удаляют очищенным аргоном в течение 600 с. Проводят электролиз с целью накопления определяемых кадмия и цинка при -1,3 В в течение 600 с. Анодную вольтамперограмму регистрируют со скоростью 0,01 В/с в интервале потенциалов от -1,3 до -0,2 В. После каждого измерения электрод поляризуют при -0,2 В в течение 600 с при непрерывном перемешивании раствора. Содержание Cd(II) и Zn (II) находят методом добавок. При переходе от одной пробы к другой необходимо обновлять ртутную пленку на электроде. Для этого поверхность подвергают механической, химической и электрохимической обработке и формируют новую ртутную пленку [9, 10].

В таблице приведены метрологические характеристики разработанной методики. Интервалы определяемых концентраций кадмия и цинка составляют соответственно, мкг/дм³: 0,11 – 12 и 0,06 – 30. Нижний предел обнаружения элементов ниже ПДК (ПДК кадмия – 1,0 мкг/дм³, цинка – 1 мг/дм³).

Метрологические характеристики измерений концентрации кадмия и цинка и нормы ошибки этих измерений в природных и питьевых водах (n = 5; P = 0,95)

Элемент	Интервал концентрации, мкг/дм ³	Норма погрешности, ± % по ГОСТу 27384	Концентрация Me (II), мкг/дм ³	σ (Δ ⁰)	Δ _с	± Δ	Относительная погрешность, %
Кадмий	от 0,05 до 1	50	1,1	0,1	Незначима	± 0,4	36
	от 1 до 1000	25	5,6	0,3	То же	± 1,4	25
	> 1000	10	11,2	0,5	"–"	± 2,1	19
Цинк	от 1 до 5	50	0,7	0,1	Незначима	± 0,3	43
	от 5 до 100	25	3,3	0,2	То же	± 1,0	30
	> 100	15	6,5	0,3	"–"	± 1,3	20

Примечание. σ(Δ⁰) – значение среднего квадратичного отклонения случайной составляющей ошибки; Δ_с – систематическая составляющая ошибки; ± Δ – границы интервала.

Выводы. Исследовано взаимное влияние кадмия и цинка при их совместном определении, а также влияние других сопутствующих металлов

на их аналитические сигналы. Разработана инверсионная вольтамперометрическая методика одновременного определения кадмия и цинка в водах.

Резюме. Досліджено методом інверсійної вольтамперометрії електрохімічну поведінку мікроконцентрацій Cd(II) та Zn(II) у водах на ртутному плівковому електроді. Вивчено взаємовплив кадмію та цинку при їх спільному визначенні. Встановлено оптимальні умови одержання аналітичних сигналів кадмію та цинку

S.A. Kozina, N.F. Kushchevska

THE STRIPPING VOLTAMMETRIC SIMULTANEOUS DETERMINATION OF Cd (II) AND Zn (II) MICROCONCENTRATIONS IN WATERS.

Summary

Electrochemical behavior of microconcentrations of Cd(II) and Zn (II) in waters has been investigated on the mercury film electrode by stripping voltametry. Mutual influence of cadmium and zinc has been studied in conditions of their simultaneous determination. Optimum conditions have been established for obtaining analytical signals of cadmium and zinc.

1. *Нейман Е.Я., Брайнина Х.З.* // Журн. аналит. химии. – 1973. – **28**, №5. – С.886 – 889.
2. *Каплин А.А., Колпакова В.А., Климачев Г.В.* // Там же. – 1981. – **36**, №3. – С.441 – 448.
3. *Стромберг А.Г., Каплин А.А.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук. – 1975. – №2. – С.58 – 73.
4. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я. и др.* Справочник химика-аналитика. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
5. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: В 2 т. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1 – 608 с.
6. *Locatelli C., Fagioli F., Bighi C.* // Talanta. – 1986. – **33**, N3. – P.243 – 247.
7. *Нестерина Е.М., Бебешко Т.И.* // Завод. лаб. – 2001. – **67**, № 2. – С. 7 – 12.
8. *Тулюпа Ф.М., Козина С.А.* // Укр. хим. журн. – 1989. – **55**, №10. – С.1039 – 1043.
9. *Хаханина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.З.* // Завод. лаб. – 1988. – **54**, №2. – С.1 – 13.
10. *Пилипенко А.Т., Козина С.А., Фалендыш Н.Ф.* // Химия и технология воды. – 1993. – **15**, №5. – С.335 – 362.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 02.11.2006