УДК 543.552.054.1

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ОПТИМИЗАЦИЕЙ ВЕЛИЧИН ОТДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ АНАЛИЗА (НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОГО ОБЪЕКТА С ИОНАМИ СВИНЦА)

В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова

ФГБОУ ВО «Донбасский государственный технический университет»
Поступила в редакцию 2.05.2024 г.

Аннотация. Инверсионная вольтамперометрия нашла наиболее широкое применение в исследованиях окружающей среды при определении следовых и ультраследовых количеств компонентов, так как чувствительность метода намного превышает чувствительность прямых электрохимических методов и многих других физических и физико-химических методов анализа. Результаты анализа в инверсионной вольтамперометрии зависят от многих факторов: от природы и концентрации фонового электролита, от потенциала и времени накопления, от материала рабочего электрода и состояния его поверхности, от температуры и pH среды. Правильный подбор условий анализа позволяет повысить чувствительность и, вследствие этого, селективность определения. В статье представлены исследования зависимости величины аналитического сигнала от концентрации фонового электролита, времени накопления анализируемого металла в амальгаме и скорости развёртки потенциала для нахождения оптимальных условий процедуры анализа. Установлено, что увеличение концентрации фонового электролита C_f, времени накопления исследуемого вещества τ_c и скорости развёртки потенциала ω приводят к росту значения высоты пика аналитического сигнала I_p. Однако указанный рост имеет определённые особенности. Величина I_p достигает своего максимального значения при концентрации фонового электролита C_f = 1 моль/дм^3 и при дальнейшем её увеличении остаётся практически неизменной. При достижении времени накопления 240 с рост I_p прекращается, вследствие чего эту величину можно принять оптимальной. Экспериментально установлено прекращение роста I_p при скорости развёртки потенциала выше 100 мВ/с. Предположительно этот эффект связан с тем, что вследствие медленной диффузии, часть металла, не отведённая от поверхности ртутного плёночного электрода, тормозит процесс растворения оставшегося металла из амальгамы. Исследования и выводы основывались на изучении электрохимического поведения свинца с использованием нейтрального фона. В качестве фона был выбран 1 М раствор хлорида калия. Экспериментальное определение оптимальных величин отдельных параметров анализа методом инверсионной вольтамперометрии составляет новизну представленной работы.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, фоновый электролит, ток Фарадея, ртутный плёночный электрод, потенциал электрода, время накопления, концентрация, скорость развёртки потенциала, аналитический сигнал, высота пика аналитического сигнала.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) – самый высокочувствительный вольтамперометрический метод, который заключается в электрохимическом концентрировании электроактивных компонентов (ионов металлов) анализируемого объекта в амальгаме ртутного плёночного электрода (РПЭ) [1, 2] при постоянном потенциале и последующем растворении полученного концентрата при заданной скорости изменения потенциала [3-10].

ИВА нашла широкое применение в исследованиях сложных по составу объектов при определении следовых и ультраследовых количеств компонентов, так как чувствительность метода намного превышает чувствительность прямых электрохимических и многих других физических и физико-химических методов анализа [11, 12].

На современном этапе метод ИВА в рамках оценки его актуальности для оперативных экологических исследований получил новый стимул к инновационному развитию: он опробован и аттестован

© Шелепенко В.В., Смирнова И.В., 2024

на определение содержания металлов в воде, почве и донных отложениях. В перспективе возможна унификация метода для определения микроколичеств металлов в атмосферном воздухе, в пищевых продуктах, в тканях растительного и животного происхождения, а также в нефтепродуктах [13].

Результаты ИВА-анализа зависят от многих факторов: от природы и концентрации фонового электролита, от потенциала и времени накопления, от материала рабочего электрода и состояния его поверхности, от температуры и pH среды. Правильный подбор условий анализа позволяет повысить чувствительность и, следовательно, селективность определения.

Разработка ИВА-методики анализа включает следующие этапы:

- подбор фонового электролита и параметров накопления, обеспечивающих максимальную амплитуду аналитического сигнала;
- исследование зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента и построение градуировочного графика;
- определение аналитических характеристик: предела обнаружения определяемого компонента, коэффициента чувствительности, интервала линейности;
- оценка воспроизводимости и правильности результатов анализа.

Целью данной работы явилось исследование возможности повышения чувствительности метода ИВА при оптимизации величин отдельных параметров анализа (концентрации фонового электролита, времени накопления и скорости развёртки потенциала).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования выполнялись с использованием многоканального вольтамперометрического анализатора МВА-2 с границами измерений 10^{-10}-10^{-2} г/дм^3 и допустимой относительной погрешностью не более 5 % [14, 15]. Сигнал в виде вольтамперной кривой регистрировался прибором самопишущим двухкоординатным XY–RECODER ENDIM 622.01 с ошибкой регистрации 0,5 %.

Эксперименты проводились по сериям в соответствии с матрицами планирования.

Удаление кислорода из раствора и перемешивание раствора осуществлялось подачей инертного газа (азота) в ячейку датчика.

В качестве фонового (индифферентного) электролита для уменьшения сопротивления раствора току [16] был выбран 1 М раствор хлорида калия KCl, приготовленный из реактивов марки ОСЧ или ЧДА.

Для приготовления 0,1 М стандартного раствора ионов свинца использовался трёхводный ацетат двухвалентного свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Для подавления возможного гидролиза добавляли по 2-5 капель концентрированной этановой кислоты.

Рабочий раствор с концентрацией 10^{-7} М готовился методом разбавления стандартного раствора. В рабочий раствор для подавления гидролиза добавляли 1-2 капли концентрированной этановой кислоты.

В качестве рабочего (индикаторного) электрода применялся ртутный плёночный электрод. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, подготовленный по стандартным методикам [2, 16, 17, 18].

Перед выполнением измерений раствор фонового электролита в ячейке продували инертным газом в течение 5-7 минут. Затем несколько раз регистрировали вольтамперограммы фонового раствора, чтобы убедиться в его чистоте, то есть в отсутствии пиков. После этого в фоновый электролит вносили добавку исследуемого металла и начинали регистрацию серии вольтамперограмм для определения оптимальных условий процедуры эксперимента (или анализа) [19].

Модельным объектом исследований являлся фоновый электролит с добавкой ионов свинца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В методе ИВА полезным сигналом является имеющий форму пика ток растворения металла, осаждённого на электроде в стадии концентрирования [1]. Полезный сигнал (ток Фарадея) накладывается на ток фонового электролита, формируя вольтамперограмму, вид которой показан на рис. 1 (токи отрицательные) [20-22].

Пик характеризуется потенциалом пика φ_p, высотой пика I_p и шириной полупика $\Delta \varphi_{hp}$ на высоте 1/2 I_p в соответствии с рис. 2. Высота пика характеризует чувствительность к определяемому элементу [1], потенциал – его природу, а ширина – меру селективности, или разрешающей способности [3, 20].

Высота и площадь пика определяются концентрацией металла в растворе. Площадь пика пропорциональна количеству накопленного металла в объёме ртутной пленки [1, 20]. Повышение чувствительности определения элемента улучшает

селективность: при неизменной площади рост высоты пика уменьшает его ширину.

Для каждого металла характерен свой индивидуальный диапазон величин потенциала пика. Таким образом, вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о металлах, присутствующих в анализируемом растворе.

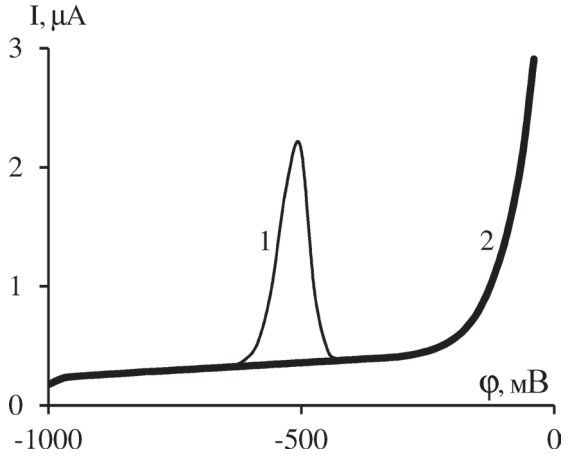

Рис. 1. Вид вольтамперограммы при определении одного элемента: 1 – ток растворения концентрата, 2 – ток фонового электролита.

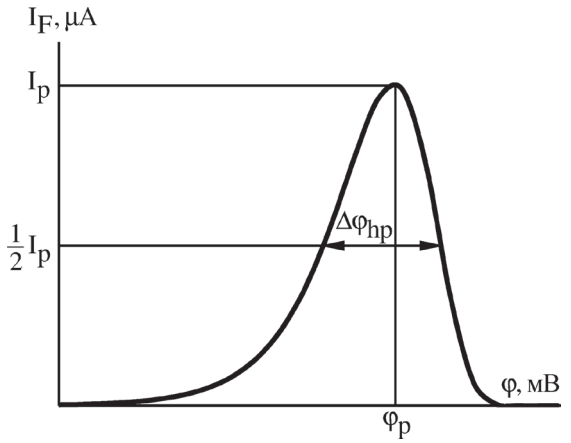

Рис. 2. Характеристические параметры тока Фарадея I_F

Высота и площадь пика определяются концентрацией металла в растворе. Площадь пика пропорциональна количеству накопленного металла в объёме ртутной пленки [1, 20]. Повышение чувствительности определения элемента улучшает селективность: при неизменной площади рост высоты пика уменьшает его ширину.

Для каждого металла характерен свой индивидуальный диапазон величин потенциала пика. Таким образом, вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о металлах, присутствующих в анализируемом растворе.

Ток Фарадея формируется при протекании обратной анодной стадии электродного процесса:

$$Ox + Z\bar{e} \underset{k_a}{\overset{k_c}{\longleftrightarrow}} Red(Hg),$$

где Ox – окисленная форма металла в растворе; Red – восстановленная форма в объёме ртутной плёнки; Z – количество электронов $\bar{e}$, участвующих в электродном процессе; k_c и k_a – константы скорости катодной и анодной стадий соответственно.

В работе [23] была получена и экспериментально проверена аппроксимационная формула пика тока Фарадея

$$I_F(\varphi) = I_p \exp\left\{2{,}446\frac{\varphi-\varphi_p}{\Delta\varphi_{hp}}\right\}\exp\left\{1-\exp\left\{2{,}446\frac{\varphi-\varphi_p}{\Delta\varphi_{hp}}\right\}\right\} \quad (1)$$

с характеристиками, определяемыми по следующим формулам:

$$I_p = \frac{-A}{2{,}718} S \ell \omega \beta \frac{(ZF)^2}{RT} \quad (2)$$

$$\varphi_p = \frac{RT}{\beta ZF}\ln(\omega) + \frac{RT}{\beta ZF}\ln\left(\frac{\ell}{k_a}\frac{\beta ZF}{RT}\right)$$

$$\Delta\varphi_{hp} = 2{,}446\frac{RT}{\beta ZF} \quad (3)$$

В приведённых формулах: F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура системы, ω – скорость развёртки потенциала $\varphi(t) = \varphi(0) + \omega\cdot t$, β – безразмерный коэффициент переноса заряда, A – константа интегрирования, *l* и S – толщина ртутной плёнки и площадь поверхности РПЭ. Рост ω приводит к линейному росту высоты пика и логарифмическому росту потенциала пика.

Найденные выражения аппроксимации позволили связать высоту пика I_p с концентрацией накопленного в объеме РПЭ металла $C^{Hg}_{Pb^{2+}}$ – начальной для стадии растворения [23, 24]:

$$C^{Hg}_{Pb^{2+}} = -0{,}409\cdot I_p \cdot \frac{\Delta\varphi_{hp}}{\ell\omega SZF}\cdot\exp\left[1-\exp\left(2{,}446\frac{(\varphi(0)-\varphi_p)}{\Delta\varphi_{hp}}\right)\right] \quad (4)$$

Для определения оптимальных условий процедуры ИВА-анализа полученных зависимостей оказалось недостаточно. Оставался открытым вопрос влияния на сигнал концентрации фонового электролита и времени накопления анализируемого металла в объеме РПЭ.

С целью расширения представлений о влиянии на аналитический сигнал концентрации фонового электролита, времени накопления и скорости развёртки потенциала были проведены 3 серии экспериментов. Каждая серия повторялась не менее 5 раз для обеспечения достаточного числа параллельных опытов. Предметом

исследований был выбран свинец, являющийся основным антропогенным токсичным элементом, содержание которого в объектах окружающей среды требует постоянного контроля [25].

В табл. 1 указаны условия эксперимента для каждой серии: исходная концентрация металла в растворе $C^0_{Pb^{2+}}$, потенциал накопления φ_c, концентрация C_f фонового электролита KCl, время накопления τ_C, скорость развёртки потенциала ω.

В табл. 2, 3 и 4 представлены результаты экспериментов. Для каждого из пиков серии определялись его усредненные параметры: высота I_p, потенциал φ_p и ширина полупика $\Delta\varphi_{hp}$. По формуле (4) рассчитывалась концентрация $C^{Hg}_{Pb^{2+}}$. В табл. 4 приведены значения коэффициента β , рассчитанные согласно выражению (3).

Прецизионность измерений (разброс результатов) в среднем составила 15 %, что не превышает допустимых значений пределов воспроизводимости в соответствии с ГОСТ Р 52180–2003 [19]: 50% для концентраций 10^{-4}-10^{-3} М, 40% для 10^{-3}-10^{-1} М и 25% для 10^{-1}-1,0 М.

Таблица 1

Условия эксперимента

Номер серии	Варьируемый показатель	$C^0_{Pb^{2+}}$, моль/дм³	φ_c, В	C_f, моль/дм³	τ_C, с	ω, мВ/с
1	C_f	$4{,}05\cdot10^{-7}$	– 1,0	–	60	100
2	τ_C	$4{,}05\cdot10^{-7}$	– 1,0	1,0	–	100
3	ω	$4{,}05\cdot10^{-7}$	– 1,0	1,0	60	–

Таблица 2

Серия 1: выбор оптимальной концентрации C_f

C_f, моль/дм³	I_p, μA	$-\varphi_p$, мВ	$\Delta\varphi_{hp}$, мВ	$C^{Hg}_{Pb^{2+}} \cdot 10^2$,моль/дм³
0,01	3,52	422	91,24	4,07
0,05	4,20	419	71,27	4,78
0,1	5,57	425	69,47	5,52
0,5	6,12	434	55,05	6,47
1,0	10,37	442	52,04	15,09
1,5	10,53	445	53,24	15,26
2,0	10,62	467	51,56	15,39
2,5	10,58	460	49,05	15,38
3,0	10,57	465	45,74	15,36
4,0	10,55	471	46,08	15,28

Таблица 3

Серия 2: выбор оптимального времени накопления τ_C

τ_C, с	I_p, μA	$-\varphi_p$, мВ	$\Delta\varphi_{hp}$, мВ	$C^{Hg}_{Pb^{2+}} \cdot 10^2$,моль/дм³
30	2,3	514	51,30	5,24
60	3,1	506	54,74	6,01
90	3,5	498	58,12	6,40
120	3,9	484	59,85	6,79
180	4,3	479	61,64	7,17
210	5,3	468	64,90	8,14
230	7,8	463	66,27	10,56
240	8,2	461	66,95	10,95
290	8,2	449	70,36	10,95
300	8,2	446	71,04	10,95

Таблица 4

Серия 3: выбор оптимальной скорости развертки ω

ω, мВ/с	I_p, μA	$-\varphi_p$, мВ	$\Delta\varphi_{hp}$, мВ	β	ω·β, мВ/с	$C^{Hg}_{Pb^{2+}} \cdot 10^2$,моль/дм³
20	10,54	521	52,04	0,55	11,06	14,70
40	13,77	517	55,05	0,52	20,92	17,83
60	19,60	502	62,68	0,46	27,56	22,32
80	36,49	484	69,47	0,41	33,15	41,62
100	51,54	472	71,27	0,40	40,39	53,09
150	53,41	460	74,46	0,39	57,99	55,22
180	55,02	460	84,54	0,34	61,29	57,11

Из данных табл. 2, 3 и 4 видно, что увеличение концентрации C_f, времени накопления τ_c исследуемого вещества и скорости развертки потенциала ω приводят к росту значения I_p и концентрации $C^{Hg}_{Pb^{2+}}$.

Графическая зависимость максимума аналитического сигнала от концентрации фонового электролита, времени накопления и скорости развертки потенциала представлена на рис. 3, 4 и 5.

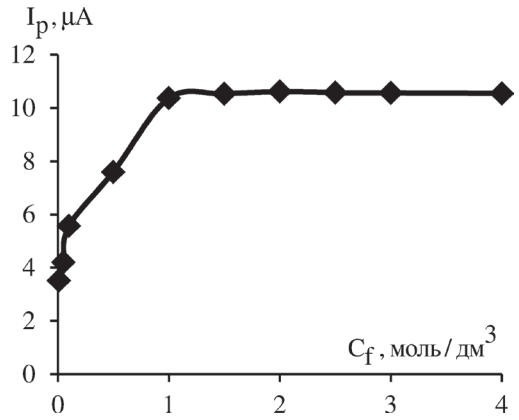

Рис. 3. Зависимость высоты пика от концентрации фонового электролита.

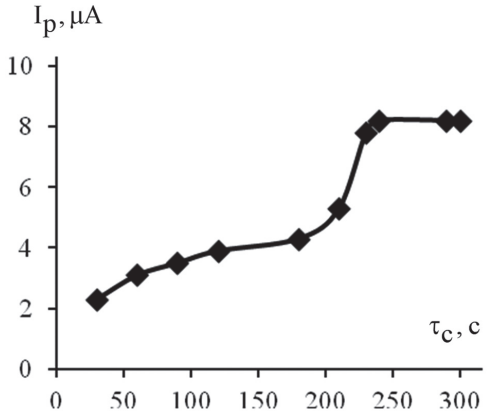

Рис. 4. Зависимость высоты пика от времени накопления.

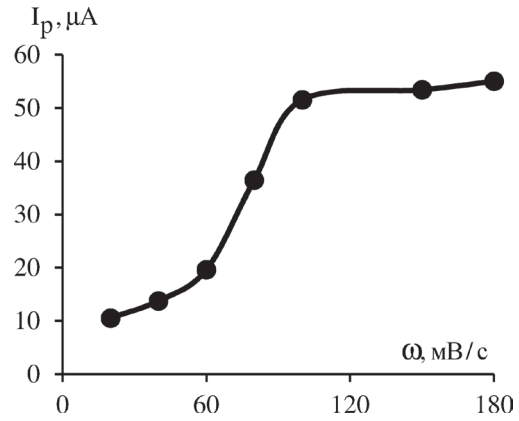

Рис. 5. Зависимость высоты пика от скорости развертки потенциала.

В соответствии с рис. 3 величина пика аналитического сигнала достигает своего максимального значения при концентрации фонового электролита C_f = 1 моль/дм^3 и при дальнейшем увеличении концентрации фона остаётся практически неизменной. Следовательно, значение концентрации фонового электролита 1 моль/дм^3 можно считать оптимальным.

Теоретически понятно, что неограниченное увеличение времени накопления приведет к прекращению роста I_p по причине насыщения РПЭ металлом [10, 26]. Для полного выделения вещества из раствора потребуется слишком длительное время, что непригодно для анализа, поэтому электролиз проводят в течение 1...5 мин [10]. В нашем случае согласно рис. 4 рост I_p прекращается при достижении времени накопления 240 с, вследствие чего эту величину можно принять оптимальной. Тем не менее, для оперативного выполнения анализа МУ 31-11/05 [11] рекомендует для свинца время накопления 60 с.

При изменении скорости развёртки потенциала от 20 до 180 мВ/с величина высоты пика достигает области максимальных значений на участке графика после 100 мВ/с в соответствии с рис. 5. При этом, согласно выражению (2), максимум пика должен неограниченно увеличиваться пропорционально произведению ω·β. Однако рис. 6 демонстрирует, что на практике этого не происходит.

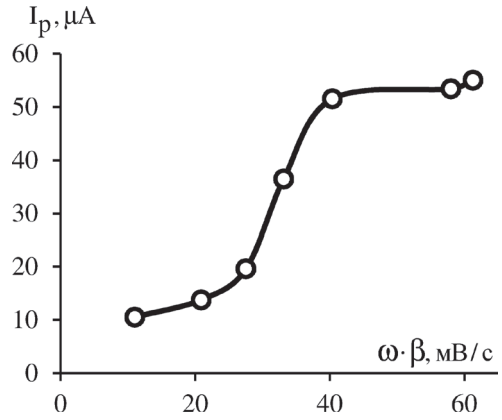

Рис. 6. Зависимость высоты пика от произведения ω·β

Экспериментально установленное прекращение роста высоты аналитического сигнала при увеличении скорости развёртки потенциала можно объяснить влиянием дополнительного фактора, который при выводе аппроксимационной формулы (1) не учитывался. Поскольку растворенный металл отводится от поверхности РПЭ

посредством диффузии, имеющей ограниченную скорость, при высоких скоростях развёртки часть металла не успевает удалиться от поверхности электрода, препятствуя дальнейшему процессу окисления.

Таким образом, величину ω = 100 мВ/с можно считать оптимальной для метода ИВА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые экспериментальные исследования доказали возможность повышения чувствительности метода инверсионной вольтамперометрии путем задания определенных величин параметров анализа (концентрации фонового электролита, времени накопления исследуемого вещества и скорости развёртки потенциала). Оптимальными оказались следующие величины: концентрация фонового электролита 1 М, время накопления 240 секунд и скорость развёртки потенциала 100 мВ/с.

Обращает на себя внимание факт ограничения роста высоты аналитического сигнала при увеличении скорости развёртки. Гипотетически такое явление можно объяснить медленной скоростью диффузионного отвода растворённого металла от поверхности РПЭ, что блокирует выход оставшегося металла. Однако эта гипотеза требует дальнейшего теоретического и экспериментального обоснования.

Следует отметить, что увеличение чувствительности опосредованно повышает селективность анализа. Действительно, чувствительность характеризуется высотой, а селективность шириной пика аналитического сигнала. Поэтому при анализе одной и той же пробы более высокие пики имеют меньшую ширину, обеспечивая постоянство площади пика.

Хотя эксперимент проведен на модельном объекте только с одним металлом, следует ожидать, что принцип оптимизации параметров анализа будет приемлем для объектов и с другими металлами.

Исследования выполнены в рамках научной темы за счет средств федерального бюджета (код темы: FRRU-2024-0004 в ЕГИСУ НИОКТР).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К., Игнатов В. И. Пер. с англ. Под ред. Е. Я. Неймана. – Москва: Химия, 1990. – 240 с.

2. МУ 31-11/05. Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твердых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Томск: по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации", 2003. – 34 с.

3. Кочеров В.И., Козицина А.Н., Иванова А.В., Митрофанова Т.С., Матерн А.И. Инверсионная вольтамперометрия: учебно-методическое пособие по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / В.И. Кочеров, А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Т.С. Митрофанова, А.И. Матерн. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – 110 с.

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

5. Захарова Э.А., Пикула Н.П., Мордвинова Н.М. Инверсионная вольтамперометрия. Методические указания и практическое руководство / Э.А. Захарова, Н.П. Пикула, Н.М. Мордвинова. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – 66 с.

6. Г. Хенце. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Хенце Г., пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева. – Москва: Мир: Бином ЛЗ, 2008. – 284 с.

7. Серебренникова Н.В., Иванова Н.В. Вольтамперометрия: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Серебренникова, Н.В. Иванова. – ГОУ ВПО "Кемеровский госуниверситет". Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – 81 с.

8. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – Москва: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.

9. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. – Москва: Химия, 1988. – 240 с.

10. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева. Под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2004. – 503 с.

11. Визер А.А., Ивановская Е.А. Влияние параметров метода инверсионной вольтамперометрии на количественное определение иона висмута в фармацевтической субстанции висмута

субсалицилата / А.А. Визер, Е.А. Ивановская // Journal of Siberian Medical Sciences. – 2020. – № 4. – С. 30-37.

12. Матвейко Н.П., Брайкова А.М., Бушило К.А., Садовский В.В. Инверсионно–вольтамперометрический контроль содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и препаратах на его основе / Н.П. Матвейко, А.М. Брайкова, К.А. Бушило, В.В. Садовский // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2016. – № 1 (30). – С. 82-89.

13. Садомский В.В., Уланов В.А. Вольтамперометрия, как альтернативный метод определения концентраций металлов / В.В. Садомский, В.А. Уланов // Национальная ассоциация ученых (НАУ). – 2020. – № 55. – С. 10-14.

14. Кулагин Е.М. Многоканальные вольтамперометрические анализаторы МВА. Методы и средства поверки: методические указания. Томский политехнический институт / Е.М. Кулагин. – Томск, 1991. – 10 с.

15. Кулагин Е.М., Варакута Ю.Н., Палей Е.М. Вольтамперометрические анализаторы серии МВА для контроля токсичных примесей в объектах среды обитания человека / Е.М. Кулагин, Ю.Н. Варакута, Е.М. Палей // Тезисы докладов международной конференции "Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды", Т. 3, 12-16 сентября 1995 г. –Томск: 1995. – С. 24-25.

16. Козицина А.Н., Иванова А.В., Глазырина Ю.А., Герасимова Е.Л., Свалова Т.С., Малышева Н.Н., Охохонин А.В. Электрохимические методы анализа: учеб, пособие / А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Ю.А. Глазырина, Е.Л. Герасимова, Т.С. Свалова, Н.Н. Малышева, А.В. Охохонин. Под общ. ред. А.И. Матерна. – М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал, федер. ун-т. Екатеринбург: Изд-во Урал, ун-та, 2017. – 128 с.

17. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – Санкт-Петербург: АНО НПО "Профессионал", 2004. – 838 с.

18. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Ленинград: Химия, 1981. – 488 с.

19. ГОСТ Р 52180–2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 21 с.

20. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – Санкт-Петербург: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.

21. Кузнецов В.В., Романенко С.В. Идентификация серии аналитических сигналов на примере определения некоторых металлов методом инверсионной вольтамперометрии / В.В. Кузнецов, С.В. Романенко // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9-3. – С. 525-529.

22. Кузнецов В.В., Романенко С.В. Обнаружение аналитических сигналов в форме пиков на примере определения некоторых металлов методом инверсионной вольтамперометрии / В.В. Кузнецов, С.В. Романенко // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3.

23. Шелепенко В.В., Смирнова И.В., Попович З.П. Аппроксимационная формула симметричного анодного аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом / В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, З.П. Попович // Украинский химический журнал. – 2011. – Т. 77. № 2. – С. 110-114.

24. Смирнова И.В., Шелепенко В.В., Попович З.П. Моделирование электродных процессов в электрохимических методах анализа: Монография / И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович. – Алчевск: ДонГТУ, 2010. – 145 с.

25. Оксененко О.И., Старосельцев Д.М. Инверсионное вольтамперометрическое определение свинца в объектах природного происхождения / О.И. Оксененко, Д.М. Старосельцев // Научный аспект № 2 2021. – Самара: Изд-во ООО "Аспект", 2021. – Т4. – С. 428–434.

26. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – Москва: Мир: Бином ЛЗ, 2006. – 326 с.

Общество с ограниченной ответственностью «Южный горно- металлургический комплекс»

Шелепенко Владимир Викторович, ведущий инженер по автоматизированным системам управления производством цеха контрольно-измерительных приборов и автоматики

Email: shelepenko.vv@mail.ru

LLC «Southern Mining and Metallurgical Complex»

Shelepenko Vladimir V. – Leading Engineer for Automated Production Control Systems at the Instrumentation and Automation Workshop

Email: shelepenko.vv@mail.ru

Донбасский государственный технический университет

**Смирнова Ирина Владимировна, кандидат химических наук, руководитель Комплексной многопрофильной научно- исследовательской лаборатории Научного центра мониторинга окружающей среды*

E-mail: kamerton_i@mail.ru

Donbass State Technical University

**Smirnova Irina V. – Head of the Integrated Multidisciplinary Scientific Research Laboratory of the Scientific Center for Environmental Monitoring , Ph D in chemistry*

E-mail: kamerton_i@mail.ru

INCREASING THE SENSITIVITY OF THE INVERSION VOLTAMMETRY METHOD BY OPTIMISING THE VALUES OF INDIVIDUAL ANALYSIS PARAMETERS (ON THE EXAMPLE OF A MODEL OBJECT WITH LEAD IONS)

V.V. Shelepenko, I.V. Smirnova

Donbass State Technical University

Abstract. Inversion voltammetry has been widely applied in environmental research for the determination of trace and ultra-trace amounts, since the sensitivity of the method far exceeds the sensitivity of direct electrochemical methods and many other physical and physicochemical methods of analysis. The results of analysis in inversion voltammetry depend on many factors: on the nature and concentration of the background electrolyte, on the potential and accumulation time, on the material of the working electrode and the condition of its surface, on the temperature and pH of the environment. Proper selection of the analysis conditions allows to increase the sensitivity and, consequently, the selectivity of the determination. The article presents the study of the dependence of the analytical signal value on the background electrolyte concentration, the time of accumulation of the analysed metal in the amalgam and the rate of potential sweep to find the optimal conditions of the analysis procedure. It has been established that the increase C_f of the background electrolyte concentration, the time of accumulation τ_C of the investigated substance and the potential sweep speed ω lead to the increase of the peak height of the analytical signal I_p. However, this growth has certain peculiarities. The I_p reaches its maximum value at the concentration of background electrolyte C_f = 1 mol/dm^3 and at its further increase remains practically unchanged. When the accumulation time reaches 240 s, the growth I_p stops, so this value can be taken as optimal. Experimentally it was found that the growth I_p stops at a potential sweep rate higher than 100 mV/s. Presumably, this effect is due to the fact that due to slow diffusion, part of the metal, not removed from the surface of the mercury film electrode, inhibits the dissolution of the remaining metal from the amalgam. The research and conclusions were based on the study of the electrochemical behaviour of lead using a neutral background. A 1 M potassium chloride solution was chosen as the background. Experimental determination of optimal values of some parameters of analysis by inversion voltammetry is the novelty of the presented work.

Keywords: inversion voltammetry, background electrolyte, Faraday current, mercury film electrode, electrode potential, accumulation time, concentration, potential sweep rate, analytical signal, peak height of analytical signal.

REFERENCES

1. R. Kal'voda, Ja. Zyka, K. Shtulik i dr. Jelektroanaliticheskie metody v kontrole okruzhajushhej sredy / Kal'voda R., Zyka Ja., Shtulik K., Ignatov V. I. Per. s angl. Pod red. E. Ja. Nejmana. – Moskva: Himija, 1990. – 240 s.

2. MU 31-11/05. Kolichestvennyj himicheskij analiz prob pochv, teplichnyh gruntov, ilov, donnyh otlozhenij, sapropelej, tverdyh othodov. Metodika vypolnenija izmerenij massovyh koncentracij cinka, kadmija, svinca, medi, marganca, mysh'jaka, rtuti metodom inversionnoj vol'tamperometrii na analizatorah tipa TA. Tomsk: po reestru FGU "Tomskij centr standartizacii, metrologii i sertifikacii", 2003. – 34 s.

3. Kocherov V.I., Kozicina A.N., Ivanova A.V., Mitrofanova T.S., Matern A.I. Inversionnaja

vol'tamperometrija: uchebno-metodicheskoe posobie po kursu «Analiticheskaja himija i fiziko-himicheskie metody analiza» / V.I. Kocherov, A.N. Kozicina, A.V. Ivanova, T.S. Mitrofanova, A.I. Matern. – Ekaterinburg: UrFU, 2010. – 110 s.

4. Vydra F., Shtulik K., Julakova Je. Inversionnaja vol'tamperometrija / F. Vydra, K. Shtulik, Je. Julakova. – Moskva: Mir, 1980. – 278 s.

5. Zaharova Je.A., Pikula N.P., Mordvinova N.M. Inversionnaja vol'tamperometrija. Metodicheskie ukazanija i prakticheskoe rukovodstvo / Je.A. Zaharova, N.P. Pikula, N.M. Mordvinova. – Tomsk: Izd. TPU, 2000. – 66 s.

6. G. Hence. Poljarografija i vol'tamperometrija. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaja praktika / Hence G., per. s nem. A.V. Garmasha i A.I. Kameneva. – Moskva: Mir: Binom LZ, 2008. – 284 s.

7. Serebrennikova N.V., Ivanova N.V. Vol'tamperometrija: ucheb. posobie. – 2-e izd., pererab. i dop. / N.V. Serebrennikova, N.V. Ivanova. – GOU VPO "Kemerovskij gosuniversitet". Kemerovo: Kuzbassvuzizdat, 2007. – 81 s.

8. Budnikov G.K., Majstrenko V.N., Vjaselev M.R. Osnovy sovremennogo jelektrohimicheskogo analiza / G.K. Budnikov, V.N. Majstrenko, M.R. Vjaselev. – Moskva: Mir: Binom LZ, 2003. – 592 s.

9. Brajnina X.3., Nejman E.Ja., Slepushkin V.V. Inversionnye jelektroanaliticheskie metody / X.3. Brajnina, E.Ja. Nejman, V.V. Slepushkin. – Moskva: Himija, 1988. – 240 s.

10. Zolotov Ju.A., Dorohova E.N., Fadeeva V.I. Osnovy analiticheskoj himii. V 2 kn. Kn. 2. Metody himicheskogo analiza: Ucheb. dlja vuzov / Ju.A. Zolotov, E.N. Dorohova, V.I. Fadeeva. Pod red. Ju.A. Zolotova. – 3-e izd., pererab. i dop. – Moskva: Vyssh. shk., 2004. – 503 s.

11. Vizer A.A., Ivanovskaja E.A. Vlijanie parametrov metoda inversionnoj vol'tamperometrii na kolichestvennoe opredelenie iona vismuta v farmacevticheskoj substancii vismuta subsalicilata / A.A. Vizer, E.A. Ivanovskaja // Journal of Siberian Medical Sciences. – 2020. – № 4. – S. 30-37.

12. Matvejko N.P., Brajkova A.M., Bushilo K.A., Sadovskij V.V. Inversionno–vol'tamperometricheskij kontrol' soderzhanija tjazhelyh metallov v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i preparatah na ego osnove / N.P. Matvejko, A.M. Brajkova, K.A. Bushilo, V.V. Sadovskij // Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta. – 2016. – № 1 (30). – S. 82-89.

13. Sadomskij V.V., Ulanov V.A. Vol'tamperometrija, kak al'ternativnyj metod opredelenija koncentracij metallov / V.V. Sadomskij, V.A. Ulanov // Nacional'naja associacija uchenyh (NAU). – 2020. – № 55. – S. 10-14.

14. Kulagin E.M. Mnogokanal'nye vol'tamperometricheskie analizatory MVA. Metody i sredstva poverki: metodicheskie ukazanija. Tomskij politehnicheskij institut / E.M. Kulagin. – Tomsk, 1991. – 10 s.

15. Kulagin E.M., Varakuta Ju.N., Palej E.M. Vol'tamperometricheskie analizatory serii MVA dlja kontrolja toksichnyh primesej v ob#ektah sredy obitanija cheloveka / E.M. Kulagin, Ju.N. Varakuta, E.M. Palej // Tezisy dokladov mezhdunarodnoj konferencii "Fundamental'nye i prikladnye problemy ohrany okruzhajushhej sredy", T. 3, 12-16 sentjabrja 1995 g. –Tomsk: 1995. – S. 24-25.

16. Kozicina A.N., Ivanova A.V., Glazyrina Ju.A., Gerasimova E.L., Svalova T.S., Malysheva N.N., Ohohonin A.V. Jelektrohimicheskie metody analiza: ucheb, posobie / A.N. Kozicina, A.V. Ivanova, Ju.A. Glazyrina, E.L. Gerasimova, T.S. Svalova, N.N. Malysheva, A.V. Ohohonin. Pod obshh. red. A.I. Materna. – M-vo obrazovanija i nauki Ros. Federacii, Ural, feder. un-t. Ekaterinburg: Izd-vo Ural, un-ta, 2017. – 128 s.

17. Novyj spravochnik himika i tehnologa. Jelektrodnye processy. Himicheskaja kinetika i diffuzija. Kolloidnaja himija. – Sankt-Peterburg: ANO NPO "Professional", 2004. – 838 s.

18. Spravochnik po jelektrohimii / Pod red. A.M. Suhotina. – Leningrad: Himija, 1981. – 488 s.

19. GOST R 52180–2003. Voda pit'evaja. Opredelenie soderzhanija jelementov metodom inversionnoj vol'tamperometrii. – Moskva: IPK Izd-vo standartov, 2004. – 21 s.

20. Novyj spravochnik himika i tehnologa. Analiticheskaja himija. Ch. I. – Sankt-Peterburg: ANO NPO «Mir i Sem'ja», 2002. – 964 s.

21. Kuznecov V.V., Romanenko S.V. Identifikacija serii analiticheskih signalov na primere opredelenija nekotoryh metallov metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V. Kuznecov, S.V. Romanenko // Fundamental'nye issledovanija. – 2014. – № 9-3. – S. 525-529.

22. Kuznecov V.V., Romanenko S.V. Obnaruzhenie analiticheskih signalov v forme pikov na primere opredelenija nekotoryh metallov metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V. Kuznecov, S.V. Romanenko // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. – 2014. – № 3.

23. Shelepenko V.V., Smirnova I.V., Popovich Z.P. Approksimacionnaja formula simmetrichnogo

anodnogo analiticheskogo signala v inversionnoj vol'tamperometrii s rtutno-plenochnym jelektrodom / V.V. Shelepenko, I.V. Smirnova, Z.P. Popovich // Ukrainskij himicheskij zhurnal. – 2011. – T. 77. № 2. – S. 110-114.

24. Smirnova I.V., Shelepenko V.V., Popovich Z.P. Modelirovanie jelektrodnyh processov v jelektrohimicheskih metodah analiza: Monografija / I.V. Smirnova, V.V. Shelepenko, Z.P. Popovich. – Alchevsk: DonGTU, 2010. – 145 s.

25. Oksenenko O.I., Starosel'cev D.M. Inversionnoe vol'tamperometricheskoe opredelenie svinca v ob#ektah prirodnogo proishozhdenija / O.I. Oksenenko, D.M. Starosel'cev // Nauchnyj aspekt № 2 2021. – Samara: Izd-vo OOO "Aspekt", 2021. – T4. – S. 428–434.

26. Jelektroanaliticheskie metody. Teorija i praktika / Pod red. F. Shol'ca; Per. s angl. pod red. V.N. Majstrenko. – Moskva: Mir: Binom LZ, 2006. – 326 c.