

11
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи
УДК 543.253 + 543.551

Цапко Юрий Владимирович

Цапко



ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 3 ДЕК 2009

Санкт-Петербург
2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Ермаков Сергей Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Власов Юрий Георгиевич
кандидат химических наук
Демин Владимир Александрович

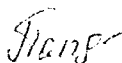
Ведущая организация: Кубанский государственный университет

Защита состоится 17 декабря 2009 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-
Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург,
Средний пр. В.О. д. 41-43, **БХА**

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького
Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «__» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Г. Палсуева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность проблемы

Соединения ртути и мышьяка занимают одно из первых мест по токсичности среди веществ, представляющих угрозу для живых организмов. Это обусловлено, прежде всего, их высокой подвижностью и способностью легко проникать в организм с водой, пищей и воздухом. Попадая в различные органы и ткани, ртуть и мышьяк вступают во взаимодействия с ферментами и белками, что вызывает ряд тяжелых патологических изменений в процессах жизнедеятельности организма. Способность ртути денатурировать молекулы ДНК, а мышьяка замещать фосфор нуклеотидных фрагментов при синтезе ДНК и РНК обуславливает их канцерогенные и мутагенные свойства. Поэтому для этих элементов установлены достаточно низкие значения ПДК в водах и пищевых продуктах. Вследствие этого, развитие и совершенствование методов, позволяющих оперативно контролировать содержание этих элементов на достаточно низком уровне концентраций, является одним из приоритетных направлений развития экоаналитической химии.

Среди методов определения ртути и мышьяка в настоящее время наибольшую популярность приобрели атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) и инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Экономические соображения, а именно более низкая стоимость электроаналитических приборов по сравнению со спектральными, обуславливает приоритетность использования ИВА методик при определении ртути и мышьяка. К тому же к преимуществам метода следует отнести простоту автоматизации, портативность приборов, а также возможность проведения многоэлементного анализа.

Использование ИВА, ААС и других физико-химических методов требует проведения градуировки приборов по стандартным растворам, что увеличивает продолжительность и стоимость проводимого с их помощью анализа, а также связано с большим количеством токсичных отходов при их реализации. Развиваемый в настоящее время новый электроаналитический метод инверсионно-кулонометрического (ИКМ) анализа с использованием для расчета полного количества электричества Q_{∞} формулы Мейтса позволяет осуществлять «безградуировочное» определение аналитов, но требует проведения трех последовательных измерений, что увеличивает продолжительность процедуры анализа. Применение варианта ИКМ с использованием для нахождения полного количества электричества величины кулонометрической константы электрохимической ячейки позволяет устранить этот недостаток.

Цель работы:

Разработка методик определения ртути и мышьяка методом инверсионной кулонометрии с использованием для расчетов полного количества электричества величины кулонометрической константы электрохимической ячейки.

Научная новизна:

- В развитие метода инверсионной кулонометрии, с использованием для расчетов полного количества электричества величины кулонометрической константы электрохимической ячейки, показаны аналитические возможности на примерах методик определения ртути и мышьяка.
- Обоснован выбор условий инверсионно-кулонометрического определения ртути и мышьяка.

Практическая значимость работы:

- Получены экспериментальные данные, доказывающие возможность реализации экспрессного варианта инверсионной кулонометрии - электрохимического метода анализа, не требующего проведения градуировки приборов по стандартным растворам.
- Предложены экспрессные методики определения ртути и мышьяка в природных водах и пищевых продуктах методом инверсионной кулонометрии.

Положения, выносимые на защиту:

- Экспериментальные результаты, подтверждающие применимость метода инверсионной кулонометрии на примерах определения ртути и мышьяка с проведением анализа без использования стандартных растворов.
- Общие схемы инверсионно-кулонометрического анализа с использованием для расчета полного количества электричества кулонометрической константы электрохимической ячейки в постоянно- и переменного-токовых режимах измерений.
- Оптимальные условия инверсионно-кулонометрического определения мышьяка на золоте и ртути на золотосодержащем печатном электродах.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации докладывались на: VII-ой Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (Уфа, 2008), 12-th International Conference on Electroanalysis (Prague, 2008), 3-й Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2008), II-ом Международном Форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008), VIII-ой научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2008» (Томск, 2008), Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в XXI-го веке» (Санкт-Петербург, 2009), VII-ей Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009), III-ей Всероссийской Конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2009), а также на семинарах и заседаниях кафедры аналитической химии СПбГУ (2006-2009)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, 10 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 17 таблиц, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы из 135 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обосновывается актуальность задачи усовершенствования электроаналитических методик определения токсичных элементов в природных объектах и формулируются цели исследования.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены аналитические возможности физико-химических и особенности электрохимических методов определения ртути и мышьяка в различных объектах. Проведен сравнительный анализ ИВА методик определения указанных элементов. Представлен обзор электрохимических методов, не требующих концентрационной градуировки, изложено теоретическое обоснование варианта метода инверсионной кулонометрии с использованием для расчета полного количества электричества величины кулонометрической константы электрохимической ячейки.

Кулонометрия при контролируемом потенциале (ККП) и ИВА является неравновесными электрохимическими методами, включающими стадию электролиза. Принципиальным различием методов является неизменность объемной концентрации определяемого вещества в ИВА, и ее изменение в ККП, на общей для обоих методов стадии электролиза. В ИВА это достигается поддержанием на низком уровне тока предэлектролиза за счет использования достаточно больших объемов анализируемого раствора и малой площади поверхности индикаторного электрода. В методе ККП приоритеты меняются на обратные: для повышения эффективности электролиза площадь электрода максимально увеличивают, а объем раствора по возможности минимизируют. Схематично условия проведения эксперимента в ИВА и ККП можно представить следующим образом.

ИВА	ККП
$C(t) = C^0 = \text{const}$	$C(t) = C^0 e^{-kt}$
$i_d = i_d = \text{const} \quad \} (1)$	$i_d(t) = i_d^0 e^{-kt} \quad \} (3)$
$i_d^0 = K \cdot C^0$	$i_d(t) = K C(t)$
$V/S \rightarrow \infty \quad (2)$	$V/S \rightarrow 0 \quad (4)$

где C^0 - концентрация аналита в растворе, i_d^0 - предельный диффузионный ток отвечающий начальной объемной концентрации C^0 , i_d - предельный диффузионный ток в момент времени t , t - время электролиза (накопления), V - объем анализируемого раствора, S - площадь поверхности рабочего электрода.

Поскольку оба этих электрохимических метода включают стадию электролиза, то появляется возможность поиска промежуточных условий измерений с целью создания комбинированного, не требующего концентрационной градуировки, электрохимического метода анализа – инверсионной кулонометрии. Основной задачей при этом является нахождение количества электричества Q_{∞} , необходимого для полного выделения вещества из раствора по величине инверсионного тока.

В общем случае количество электричества Q_t будет определяться следующим выражением:

$$Q_t = \int_0^t i dt = \int_0^t i^0 \cdot e^{-kt} dt = -\frac{i^0}{k} \cdot e^{-kt} \Big|_0^t = -\frac{i^0}{k} \cdot e^{-kt} + \frac{i^0}{k} = \frac{i^0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

где Q_t – количество электричества, затраченное на превращение данного вещества за время t , t – время предэлектролиза, k – кулонометрическая константа электрохимической ячейки

Отсюда, зная величину кулонометрической константы k и время t , можно найти величину предельного тока разряда аналита i^0 при его концентрации C^0 .

$$i^0 = \frac{Q_t k}{1 - e^{-kt}} \quad (6)$$

При бесконечно большом времени электролиза выражение (5) принимает вид:

$$Q_{\infty} = \frac{i^0}{k} \quad (7).$$

Из уравнений (6) и (7) путем простых преобразований получается выражение:

$$Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - e^{-kt}} \quad (8),$$

которое позволяет находить Q_{∞} , по величине Q_t , если известна кулонометрическая константа. Величина Q_t может быть найдена интегрированием тока растворения аналита по времени из ИВА измерения.

Величину кулонометрической константы можно найти из уравнения (3) или вытекающего из него выражения :

$$C = C^0 \cdot e^{-kt} \quad (9),$$

в котором k определяется уравнением:

$$k = \frac{DS}{V\delta} \quad (10),$$

где D – коэффициент диффузии, δ – толщина диффузионного слоя.

Использование уравнения (8) для нахождения Q_{∞} позволяет упростить схему проведения измерений по сравнению с ранее предложенным вариантом метода с использованием формулы Мейтса, поскольку в этом случае достаточно однократного определения количества электричества Q , соответствующего времени накопления $t_{\text{нак}}$. Для практического применения уравнения (8) необходимо предварительное определение кулонометрической константы k .

Экспериментально кулонометрическая константа k может быть найдена из зависимости:

$$\lg\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot t \quad (11),$$

получающейся при логарифмировании выражения (9), где c - текущее значение концентрации в данный момент времени, c_0 - начальная концентрация. Таким образом, зная k для данной электрохимической ячейки можно по измеренной величине количества электричества, найденной интегрированием тока растворения аналита с поверхности электрода рассчитать полное количество электричества и концентрацию аналита в растворе.

Во второй главе (методика эксперимента) дана характеристика использованных приборов, электродов и реактивов, конструкция электрохимических ячеек, позволяющих работать с малыми (0,1-5,0 мл) объемами растворов. Представлены методики приготовления растворов и подготовки поверхности рабочих электродов к измерениям. В подавляющем большинстве случаев вольтамперограммы ионизации ртути снимались в растворах фонового электролита состава: 0,02 М HClO_4 +0,003 М HCl . При измерениях на вращающемся дисковом электроде скорость вращения поддерживалась постоянной $v = 1000$ об./мин., при использовании в измерениях печатного золотосодержащего электрода (ПЗЭ), выполненного методом трафаретной печати (далее - печатного электрода) для перемешивания раствора использовался источник постоянных колебаний с частотой 15 Гц.

Третья глава (экспериментальная часть) посвящена изучению возможности определения ртути и мышьяка методом инверсионной кулонометрии, выбору оптимальных условий измерений, экспериментальной проверке метода на модельных растворах, и разработке методик инверсионно-кулонометрического определения ртути и мышьяка в природных водах и некоторых пищевых продуктах.

Изучение выполнения основных уравнений ККП в условиях ИВА измерений.

Из теоретических предпосылок метода ИКМ с нахождением полного количества электричества по величине кулонометрической константы следует, что метод может применяться только в том случае, если при проведении электролиза выполняются закономерности потенциостатической кулонометрии, и в частности уравнение (3).

С целью экспериментальной проверки выполнения этого уравнения были получены зависимости скорости изменения концентрации ртути в растворе от времени электролиза, для золото-графитового пленочного электродов (ЗГПЭ) и печатного золотосодержащего электрода. Соответствующие графики зависимостей, представляют собой экспоненты, что подтверждалось линейным характером зависимостей, полученных построением приведенных данных в полулогарифмических координатах (рис. 1). Приведенные результаты подтверждают выполнение уравнения (3) при электролизе растворов ртути на указанных электродах.

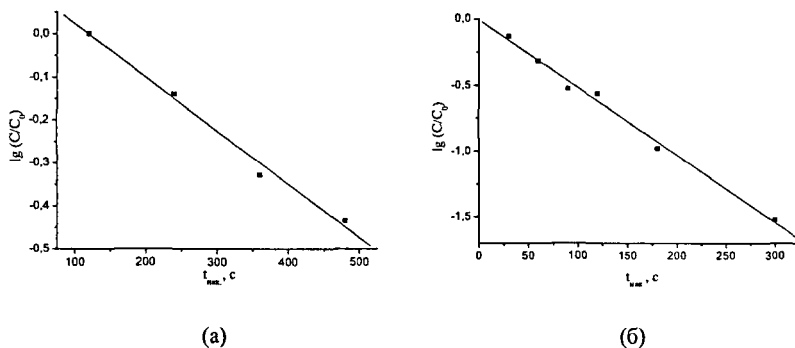


Рис. 1. Зависимость $\lg(C/C_0)$ от времени накопления t_{\max} для ртути на ЗГПЭ (а) и на ПЭЭ (б). $V = 1,0$ мл (для ЗГПЭ), $V = 0,1$ мл (для ПЭЭ).

Способы расчета значения кулонометрической константы электрохимической ячейки.

Экспериментально величина k может быть найдена двумя способами.

Первый способ – расчет константы из зависимости изменения концентрации от времени, которые могут быть получены из результатов «последовательного извлечения» анализа из раствора по следующей схеме. В растворе заданного объема проводился электролиз с целью извлечения ионов анализа из раствора. Растворение осажденного анализа с поверхности электрода проводилось в раствор фоновый электролита в другой ячейке. Далее операция повторялась. Из соотношения площадей пиков растворения анализов рассчитывалось отношение c/c_0 . Линейность зависимости логарифма скорости изменения концентрации анализа от времени (см. рис. 2) подтверждает выполнение закономерностей потенциостатической кулонометрии в рамках предложенной схемы измерений, и позволяет рассчитать k из тангенса угла наклона прямых, отвечающих зависимости $\lg(c/c_0) = f(t)$.

Второй способ основан на расчете константы по уравнению (11) и может использоваться при работе с печатными электродами и малыми объемами раствора (менее 1 мл), когда первый способ технически не реализуем. Для нахождения константы по уравнению

(11) необходимо получить зависимость величины количества электричества Q , (или пропорциональной ему величины площади S , пика ионизации аналита) от времени (см. рис. 3).

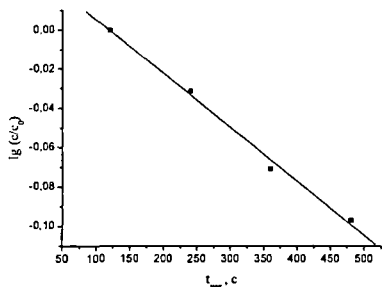


Рис. 2. Зависимость $\lg(C/C_0)$ от времени накопления $t_{\text{нак}}$ для ртути.
 $V = 3,0$ мл, $\nu = 1000$ об./мин.
 $C_{\text{Hg}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-8}$ М.

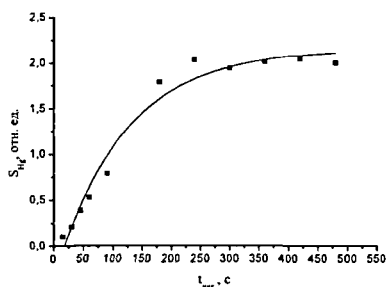
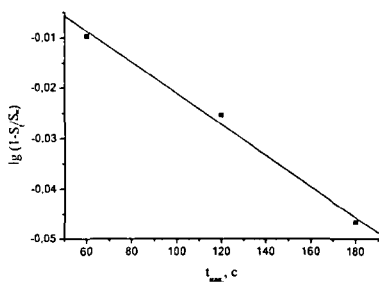
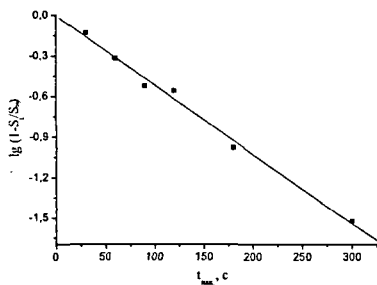


Рис. 3. Зависимость площади пика ионизации S_{Hg} от времени накопления $t_{\text{нак}}$ для ртути на ПЗЭ.
 $V = 0,1$ мл, $C_{\text{Hg}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-8}$ М.

Величина площади пика ионизации аналита, не зависящая от времени (плато на рис. 3) принимается эквивалентной Q_{∞} . Полученные результаты преобразуются в прямолинейные зависимости $\lg(1-S/S_{\infty}) = f(t)$ (см. рис. 4), тангенс угла наклона которых равен величине кулонометрической константы.



(а)



(б)

Рис. 4. Зависимость $\lg(1-S/S_{\infty})$ от времени накопления $t_{\text{нак}}$ для случаев извлечения мышьяка на ЗЭ (а) и ртути на ПЗЭ (б). $V = 3,0$ мл (для ЗЭ), $V = 0,1$ мл (для ПЗЭ).

Из зависимостей приведенных на рис. 2 и 4 были рассчитаны значения кулонометрических констант, которые составили для ртути на ЗПЭ $4,0 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, на печатном электроде $5,1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, для мышьяка на ЗЭ - $3,1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Выбор оптимальных условий инверсионно-кулонометрических измерений с использованием величины кулонометрической константы электрохимической ячейки.

Величина кулонометрической константы зависит от объема и от интенсивности перемешивания анализируемого раствора (см. уравнение (10)). Степень извлечения аналита из раствора при проведении электролиза при одном и том же времени будет тем больше, чем меньше объем раствора и интенсивнее перемешивание.

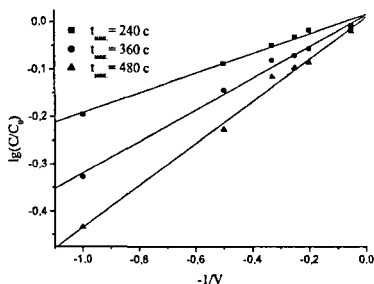


Рис. 5. Зависимость $\lg(C/C_0)$ от $-1/V$ для ртути на ЗГПЭ при различных временах накопления.

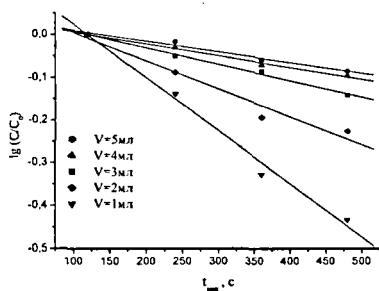
$C_{\text{Hg}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-3}$ М.

С целью определения оптимального диапазона объемов анализируемого раствора, в котором происходит достаточно быстрое изменение концентраций, были получены зависимости $\lg(c/c_0) = f(-1/V)$ при различных временах накопления (рис. 5).

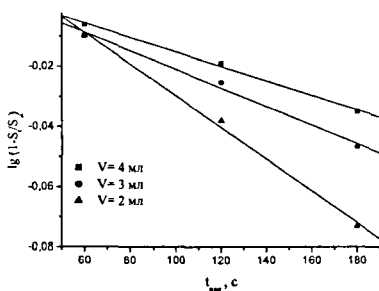
Из представленных графиков следует, что при достаточно больших объемах раствора (20 мл) даже при временах накопления 480 секунд практически не происходит изменения концентрации ионов ртути (II), тогда как для объемов раствора меньших 5 мл это изменение проявляется более существенно. По этой причине использование в ИКМ измерениях объемов больших, чем 5 мл становится не целесообразным. Этот факт обуславливает необходимость минимизации анализируемого объема раствора до технически реализуемого уровня с целью увеличения интенсивности электролиза и, как следствие, уменьшения времени анализа.

Из представленных графиков следует, что при достаточно больших объемах раствора (20 мл) даже при временах накопления 480 секунд практически не происходит изменения концентрации ионов ртути (II), тогда как для объемов раствора меньших 5 мл это изменение проявляется более существенно. По этой причине использование в ИКМ измерениях объемов больших, чем 5 мл становится не целесообразным. Этот факт обуславливает необходимость минимизации анализируемого объема раствора до технически реализуемого уровня с целью увеличения интенсивности электролиза и, как следствие, уменьшения времени анализа.

Об увеличении скорости изменения концентрации при уменьшении объема раствора свидетельствуют и величины констант (см. табл. 1) для ртути, найденные из данных, приведенных на рис. 6 (а) для объемов раствора 1-5 мл и для мышьяка (см. табл. 2), рассчитанные из данных представленных на рис. 6 (б) для объемов раствора 2-4 мл. Значения констант, рассчитанные для разных объемов, обратно пропорциональны значениям объема, что хорошо согласуется с уравнением (10).



(a)



(б)

Рис. 6. Зависимость $\lg(c/c_0)$ и $\lg(1-S/S_\infty)$ от времени накопления $t_{\text{нак}}$ для ртути (а) и мышьяка (б) при различных объемах раствора. $C_{\text{Hg}}^{2+} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ М, $C_{\text{As}}^{3+} = 6,7 \cdot 10^{-8}$ М.

Табл. 1. Значения кулонометрических констант, полученных для ртути на ЗГПЭ ($C_{\text{Hg}}^{2+} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ М, $n=3$, $P=0,95$).

V, мл	$k_n \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k_n \cdot V \cdot 10^4, \text{c}^{-1} \cdot \text{мл}$	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$
1,0	12,4	12,4	12,2±1,3
2,0	6,6	13,2	
3,0	4,0	12,0	
4,0	2,8	11,2	
5,0	2,5	12,5	

Табл. 2. Значения кулонометрических констант, полученных для мышьяка на ЗЭ ($C_{\text{As}}^{3+} = 6,7 \cdot 10^{-8}$ М, $n=3$, $P=0,95$).

V, мл	$k_n \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k_n \cdot V \cdot 10^4, \text{c}^{-1} \cdot \text{мл}$	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$
2,0	5,3	10,6	9,8±2,0
3,0	3,1	9,3	
4,0	2,4	9,6	

Возможность работы с малыми объемами раствора предоставляет использование печатных электродов, позволяющих уменьшить объем анализируемого раствора вплоть до 0,05 мл.

Зависимость количества извлекаемого вещества на печатном золотосодержащем электроде (ЗПЭ) от времени накопления представлены на рис. 7. При временах накопления 4-6 минут происходит практически полное извлечение ртути из раствора, что характеризует большую эффективность электролиза по сравнению с измерениями в больших объемах

раствора с использованием вращающегося ЗГПЭ. Это же следует и из значений констант и, соответствующих им времен полупревращения $t_{1/2}$ (см. табл. 3), рассчитанных из данных рис. 8.

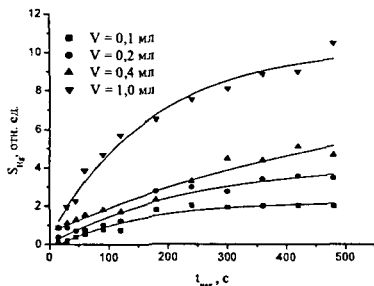


Рис. 7. Зависимость площади пика растворения ртути S_{Hg} на ПЭЭ от времени накопления $t_{нак.}$ для различных объемов раствора.

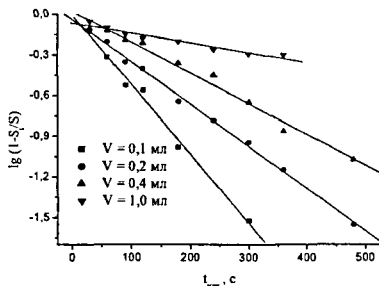


Рис. 8. Зависимость $\lg(1 - S_t/S_{\infty})$ от времени накопления $t_{нак.}$ для ртути на ПЭЭ.

Табл. 3. Значения кулонометрических констант i , соответствующие им, времена полупревращения $t_{1/2}$ для ртути на ПЭЭ.

V_i , мл	$k \times 10^3$, c^{-1}	$t_{1/2}$, c
0,1	5,1	59
0,2	3,1	97
0,4	2,3	132
1,0	0,7	412

В отличие от ячеек с ВДЭ, значения констант, приведенные в табл. 3 изменяются не строго обратно пропорционально объему, как это следует из уравнения (10), полученного из предположения о выполнении модели полубесконечной диффузии. Это связано, скорее всего, с тем, что для объемов раствора меньших 1 мл не выполняется модель полубесконечной диффузии, и как следствие уравнение (10) применимо для ограниченного интервала объемов раствора при постоянной площади рабочего электрода.

Важным параметром, определяющим точность измерений в ККП и, соответственно, в ИКМ, является время электролиза. Учитывая то, что в соответствии с уравнением (3) изменение тока электролиза происходит по экспоненциальному закону, то измерение его значения в разные моменты времени будет характеризоваться различной погрешностью, а значит и разной точностью рассчитываемых величин количества электричества. Результаты ИКМ измерений концентрации ионов ртути (II) в модельных растворах на ЗГПЭ, про-

водимых при различных временах накопления с использованием величины кулонометрической константы, показали наименьшее отклонение данных от заданной концентрации ионов ртути (II), полученных при временах предэлектролиза 240-360 с. С использованием величины кулонометрической константы, приведенной в табл. 1 для 1 мл, по уравнению (11) было рассчитано значение $t_{1/2}$, которое составило 250 ± 10 с. Таким образом, время $t_{\text{нак.} = t_{1/2}}$ является минимальным временем накопления обуславливающим наименьшую

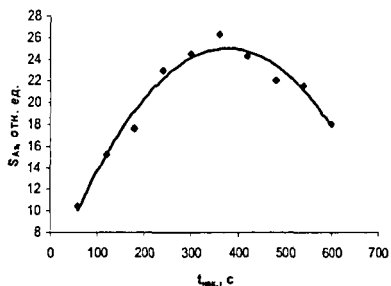


Рис. 9. Зависимость площади пика ионизации мышьяка S_{As} от времени накопления $t_{\text{нак.}}$. $C_{\text{As}}^{3+} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ M}$, $V = 3 \text{ мл}$.

погрешность измерений в методе ИКМ с использованием кулонометрической константы.

Однако эта закономерность не выполняется в случае электроосаждения мышьяка на поверхности ЗЭ, который обладает плохой электропроводностью и при достаточно больших временах ($t_{\text{нак.}} > 360 \text{ с}$) покрывает поверхность электрода не проводящей пленкой (см. рис. 9). Поэтому, расчет значений кулонометрических констант, представленных в табл. 2., проводился для времен меньших 300 с.

Влияние состава раствора фонового электролита и потенциала накопления на величину аналитического сигнала при инверсионно кулонометрическом определении ртути (II) и мышьяка (III).

С целью выбора составов фонового электролита и потенциалов предэлектролиза и очистки электрода, приводящих к получению максимальных аналитических сигналов ртути и мышьяка были проведены измерения в растворах различных составов с варьированием значений потенциалов накопления и очистки. Оптимальные условия определения ртути и мышьяка метода ИКМ приведены в табл. 4.

Табл. 4. Условия ИКМ определения ртути и мышьяка.

Экспериментальный параметр	Аналит		
	Hg (II)		As (III)
Рабочий электрод	ВД ЗГПЭ (вращающийся дисковый золотографитовый пленочный электрод)	ВЗПЭ (вибрирующий золотосодержащий печатный электрод)	ВД ЗЭ (вращающийся дисковый золотой электрод)
Состав раствора фонового электролита	0,003 M HCl + 0,02 M HClO ₄		5 M HCl
$E_{\text{нак.}}, \text{В}$	-0,25	0,00	-0,3
$E_{\text{оч.}}, \text{В}$	+0,85	+0,70	+0,5

Переменно-токовый вариант инверсионной кулонометрии с нахождением полного количества электричества по величине кулонометрической константы.

Переменно-токовая вольтамперометрия является существенно более чувствительным методом, чем постоянно-токовый вариант за счет применения фазовой селекции тока. Применение переменного-токовой развертки потенциала в инверсионной кулонометрии осложнено тем, что при регистрации переменного-токовых вольтамперограмм происходит дифференцирование тока по потенциалу. Это осложняет нахождение Q_0 , в виду того, что константа интегрирования (т.е. обратной операции), как правило, неизвестна и является величиной, характеризующей определенный прибор. Для полярографа ПУ-1 эта проблема была решена путем нахождения коэффициента пересчета площадей пиков в переменного-токовом режиме на значение количества электричества Q_0 . С этой целью были найдены площади пиков растворения меди на ЗЭ из постоянно- и переменного-токовых вольтамперограмм. Измерения площадей пиков в двух режимах проводилось при фиксированных параметрах измерений. Среднее значение коэффициента пересчета составило: $k = (4,4 \pm 0,4) \times 10^{-3}$.

Расчет пределов обнаружения метода ИКМ на примере определения ионов ртути (II) на ЗГПЭ.

Расчет предела обнаружения ионов ртути (II) методом инверсионной кулонометрии проводился с использованием 3σ критерия с использованием величины стандартного отклонения нулевого сигнала фоновых вольтамперограмм (пик к пику). Предел обнаружения метода инверсионной кулонометрии с расчетом полного количества электричества с использованием величины кулонометрической константы при оптимальном времени накопления 240 с в постоянно-токовом режиме измерений составил $C_{lim} = 4,4 \cdot 10^{-10}$ М, а в переменного-токовом варианте $C_{lim} = 1,0 \cdot 10^{-10}$ М. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что инверсионная кулонометрия характеризуется пределами обнаружения, характерными для инверсионной вольтамперометрии.

Проверка возможности использования величины кулонометрической константы для ИКМ определения ртути (II) и мышьяка (III) на модельных растворах и реальных объектах.

Возможность ИКМ определения ионов ртути (II) и мышьяка (III) с использованием для расчетов полного количества электричества Q_∞ величины кулонометрической константы электрохимической ячейки была проведена на модельных растворах методом

стандартных добавок. Результаты таких измерений, представленные в табл. 5, находят хорошее соответствие между введенными и полученными концентрациями ионов ртути (II) и мышьяка (III).

Табл. 5. Результаты ИКМ определения Hg (II) и As (III) в модельных растворах (n=5, P=0,95).

Определяемый ион	Рабочий электрод	V, мл	t _{нак.} , с	C _{ввзд.} , ×10 ⁸ М	Q _t , мкКл	Q _∞ ^{расч.} , мкКл	C _{расч.} , ×10 ⁸ М	S _t , %
Hg (II)	ЗППЭ	1,0	240	5,0	4,7	9,5	4,9	2
		3,0	360	2,0	3,7	13,2	2,3	3
	ПЗЭ	0,1	60	2,5	0,24	0,47	2,4	2
		0,1	120	3,7	0,53	0,70	3,6	3
As (III)	ЗЭ	3,0	180	6,7	4,7	57,2	6,5	8
			120	13,3	9,4	112,8	13,0	10

Для ИКМ определения ртути и мышьяка в природных водах и некоторых пищевых продуктах использовали способ микроволновой пробоподготовки. В качестве окислителей применялась смесь азотной кислоты и перекиси водорода, оптимальное количество и соотношения которых подбирались экспериментально. Для минерализации 5 мл природной воды вводились 0,5 мл раствора H₂O₂ (38 %) и 0,1 мл HNO₃, навески 0,2 г креветок и риса - 2 мл раствора H₂O₂ (38 %) и 0,4 мл HNO₃. СВЧ-минерализацию проводили при температуре 150 °С в течение 3 мин. для природных вод и 15 мин. для проб риса и креветок. Восстановление мышьяка после минерализации до его электроактивной формы (3+) проводили также в СВЧ-печи с введением 0,1 г навески гидразин-сульфата в течение 3 минут при 150 °С. Правильность измерений проводимых в выбранных условиях проверялась методом «введено-найдено» с использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), а также анализом стандартных образцов мышьяка в природных и очищенных сточных водах. Параллельно также проводился анализ образцов с использованием стандартной ИВА схемы определения по методу «введено-найдено». Результаты проведенного анализа реальных образцов представлены в табл. 6 и 7. Относительное стандартное отклонение измерений не превышают 10 %.

Табл. 6. Результаты определения ртути и мышьяка в пищевых продуктах (n=3, P= 0,95).

проба	аналит	Содержание аналита в пробе, мг/кг		
		ИКМ	ИВА	ААС
рис	Hg	0,0155	0,0158	0,0153
	As	0,0530	0,0538	0,0541
креветки	Hg	0,098	0,099	0,095
	As	0,205	0,212	0,200

Табл. 7. Результаты определения ртути методом «введено-найдено» и мышьяка в стандартных образцах природных и очищенной сточной вод (n= 3, P= 0,95).

аналит	проба	Содержание аналита в пробе, мкг/л				
		C ₀	ИКМ	ИВА	ААС	АЭС-ИСП
Hg	<i>Метод «введено-найдено»:</i> Финский залив (устье реки Красненькая)	0,100	0,097	0,089	0,096	-
	Нарвское водохранилище (устье реки Плюсса)	0,050	0,055	0,048	0,047	-
As	<i>Анализ стандартных образцов:</i> природной воды	2,85	2,71	2,96	-	2,79
	очищенной сточной воды	112,5	104,0	120,0	-	109,0

ВЫВОДЫ

- Разработаны экспрессные методики определения ртути и мышьяка методом инверсионной кулонометрии с использованием для расчетов полного количества электричества величины кулонометрической константы электрохимической ячейки.
- Показаны аналитические возможности метода инверсионной кулонометрии на примерах определения ртути и мышьяка.
- Предложены методики определения ртути и мышьяка методом инверсионной кулонометрии с пределом обнаружения $C_{lim}=1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ю.В. Цапко. Экспрессный вариант комбинированного безталонного электрохимического метода определения ртути в водных растворах / Ю.В. Цапко // II-я Научная конференция студентов и аспирантов Химического факультета СПбГУ.- 25 апреля 2008.- Тезисы докладов.- Санкт-Петербург.- СПбГУ, 2008.- стр. 126.
2. Ю.В. Цапко. Комбинированный безталонный электрохимический метод определения ртути в водных растворах / Ю.В. Цапко, Е.О. Аверьякина, С.С. Ермаков // VII-я Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА-2008».- Уфа.-1-6 июня 2008.- Материалы конференции.- стр. 3.
3. Tsapko Yu. V. The rapid standartless stripping voltammetry technique for determination heavy metal ions in aqueous solutions / Yu.V. Tsapko, N.M. Chezhina, S.S. Ermakov // 12-th International conference on electroanalysis.- Prague, 16-19 June 2008.- Abstract book.- p. 85.
4. Ю.В. Цапко. Новые схемы безталонного электрохимического определения тяжелых металлов в водных растворах / Ю.В. Цапко, С.С. Ермаков, Е.О. Аверьякина, А.А. Шеремет, Н.М. Чежина // 3-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы». Санкт-Петербург.- 22-26 июня 2008.- Сб. тезисов докладов.- стр.102.
5. Ю.В. Цапко. Экспрессный вариант безталонного инверсионно-вольтамперометрического метода определения тяжелых металлов в водных растворах / Ю.В. Цапко, Н.М. Чежина, С.С. Ермаков // II-й Международный Форум «Аналитика и аналитики». Воронеж.- 22-26 сентября 2008.- Рефераты докладов. - ВГТА, 2008.- Т.1, стр. 181.
6. Ю.В. Цапко. Экспрессный вариант безталонного инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в водных растворах / Ю.В. Цапко, С.С. Ермаков, Л.Н. Москвин // Журнал аналитической химии.- 2008.- том 63.- № 10.- С. 1067-1071.
7. Ю.В. Цапко. Определение мышьяка комбинированным безталонным электрохимическим методом в водных растворах / Ю.В. Цапко, И.И. Тумкин, С.С. Ермаков //VIII-я Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск.- 13-18 октября 2008.- Материалы докладов.- из-во ТПУ, 2008.- стр. 236.
8. Ю.В. Цапко. Разработка нового безталонного комбинированного электрохимического метода определения ртути и мышьяка в водных средах / Ю.В. Цапко // 13-ая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации научных работ победителей конкурса грантов Санкт-Петербурга 2008 года для студентов, аспирантов и молодых ученых и молодых кандидатов наук.- СПб: Фонд «Гаудеамус», 2008.- стр. 97.
9. Ю.В. Цапко. Определение мышьяка в водных растворах безталонным инверсионно-вольтамперометрическим методом / Ю.В. Цапко, И.И. Тумкин, С.С. Ермаков // Журнал прикладной химии.- 2009.- том 82.- №2.- С. 268-272.

10. Ю.В. Цапко. Вольтамперометрия переменного тока как способ повышения чувствительности определения ионов тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии, не требующей концентрационной градуировки / Ю.В. Цапко, А.А Шеремет, С.С. Ермаков // Международная конференция «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века». Санкт-Петербург.- 21-24 апреля 2009.- Материалы конференции.- стр. 233.
11. Ю.В. Цапко. Вольтамперометрия переменного тока как способ повышения чувствительности определения ионов тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии, не требующей концентрационной градуировки / Ю.В. Цапко, А.А Шеремет, С.С. Ермаков // Научное приборостроение.- 2009.- том 19.- № 2.- С. 66-69.
12. Ю.В. Цапко. Экспрессное определение ртути и мышьяка методом инверсионной кулонометрии в водных средах с использованием screen-printed электродов / С.С. Ермаков, Ю.В. Цапко, К.А. Журавлева // VII-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009». Йошкар-Ола. – 21-27 июня 2009. – Тезисы докладов / Мар. гос. ун-т.- 252 с.- стр. 312.
13. Ю.В. Цапко. Метод экспрессного инверсионно-кулонометрического определения ртути и мышьяка в водных средах / Ю.В. Цапко, К.А. Журавлева, С.С. Ермаков // III Всероссийская Конференция "Аналитика России" с международным участием. Краснодар. – 27 сентября - 2 октября 2009. – Материалы конференции.- стр. 312.

Подписано к печати 09.11.09. Формат 60 × 84 ¹/₈ .
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 1,00.
Тираж 100 экз. Заказ 4540.

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919