

УДК 543.25

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ РТУТНОГО ПОКРЫТИЯ УГЛЕСИТАЛЛОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЦА ИНВЕРСИОННО- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И.П. Витер*, А.И. Каменев

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии; *e-mail: ip_viter@mail.ru)

Показана возможность оценки стабильности работы ртутно-графитового электрода в методе анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием контрольных карт Шухарта. Предложенный способ позволяет существенно повысить эффективность инверсионного определения цинка и марганца и проводить измерения аналитов в пробах в течение рабочего дня без замены пленочного покрытия электрода.

Ключевые слова: анодная инверсионная вольтамперометрия, ртутно-графитовый электрод, контроль стабильности, контрольные карты Шухарта, цинк и марганец.

В аналитической химии уделяется большое внимание развитию современных методов исследования и анализа, позволяющих одновременно определять несколько компонентов в смеси. К таким методам относится инверсионная вольтамперометрия [1–3]. Широкое использование инверсионной вольтамперометрии в электроаналитической химии обусловлено простотой техники измерений и аппаратуры, точностью, низкими пределами обнаружения, достаточно высокой разрешающей способностью. Для проведения анализа широкого круга сложных объектов с весьма низкими пределами обнаружения, высокой разрешающей способностью и минимальными затратами труда необходимо сформулировать требования и рекомендации для выбора оптимального индикаторного электрода, обеспечить стабильность его работы, оптимизировать состав раствора и условия измерений. Это особенно актуально при определении элементов с высокими отрицательными потенциалами пиков электроосаждения, к которым относятся цинк и марганец [4]. Стабильность работы индикаторного электрода обеспечивает высокие метрологические характеристики при определении низких концентраций этих элементов при их совместном присутствии. Один из способов контроля стабильности – использование контрольных карт [5]. Оценка стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт представляет собой графический способ контроля показателей качества результатов анализа. Контрольные карты (КК) Шухарта являются визуальным средством обнаружения ди-

намики изменений показателей качества результатов измерений и могут быть использованы для визуального выявления динамики работы индикаторного электрода, а также позволяют получить достоверную оценку характеристик погрешности результатов измерений.

Цель данной работы – оптимизация условий определения цинка и марганца при их совместном присутствии (состав и концентрация фоновых электролитов, условия формирования устойчивого воспроизводимого ртутного покрытия углеситаллового электрода, потенциал и время электроосаждения и др.), оценка на основании полученной информации стабильности работы индикаторного электрода при инверсионном определении цинка в присутствии марганца с использованием контрольных карт Шухарта, а также оценка составляющих погрешностей результатов измерений (прецизионность, правильность и точность).

Экспериментальная часть

Исследование проводили на вольтамперометрическом компьютеризированном комплексе «ХАН-2» («Алтей-аналит», г. Санкт-Петербург). Применяли трехэлектродную ячейку с неразделенными анодным и катодным пространствами. Для определения металлов использовали индикаторный дисковый электрод из углеситалла ($d = 3$ мм), хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М4 и вспомогательный углеситалловый электрод. Рабочие растворы помещали в электрохимическую ячейку ($V = 20$ мл).

В качестве фонового электролита при определении цинка(II) и марганца(II) использовали растворы хлорида аммония (0,07 М) с добавлением 0,1 М соляной кислоты (до pH 3) и концентрированного аммиака (до pH 9). Для приготовления фоновых растворов применяли NH₄Cl, HCl и NH₃ квалификации «х.ч.» и «ос. ч.» соответственно. Растворы Zn(II) и Mn(II) готовили разбавлением ГСО № 7769 и 7761 (ЭАА «Экоаналитика», Москва) с концентрацией 1 мг/мл. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов дистиллированной водой. При формировании РГЭ использовали ГСО Hg(II) № 7343 (ЭАА «Экоаналитика», Москва, 1 мг/мл).

Перед началом эксперимента рабочий электрод полировали на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом. Исследуемые растворы помещали в электрохимическую ячейку. Раствор на стадии электроконцентрирования перемешивали, вращая электрод (2000 об/мин). Растворенный кислород не удаляли.

Аналитический цикл включал четыре последовательные стадии: регенерацию поверхности электрода ($E_{\text{пер.}}$, $t_{\text{пер.}}$), электроконцентрирование ($E_{\text{э.}}$, $t_{\text{э.}}$) аналитов на поверхности электрода при вращении, успокоение исследуемого раствора ($E_{\text{у.}}$, $t_{\text{у.}}$) и регистрацию кривой анодного растворения электрохимического концентрата. Измерительный цикл схематично представлен на рис. 1. Аналитические сигналы

получали, используя соответствующее программное обеспечение, созданное ранее в лаборатории электрохимических методов анализа [6]. Интерфейс программы представлен на рис. 2. Каждое измерение проводили не менее двух раз. Программное обеспечение позволяет реализовать метод квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии с автоматической обработкой сигналов (пиков тока). Для сглаживания полученных кривых использовали B-spline, менее искажающий полученные сигналы в форме пиков. Далее проводили построение и вычитание базовой линии. Программа позволяет рассчитать параметры сигнала: высоту, потенциал, площадь пика.

В работе применяли предложенную нами ранее методику градиентного формирования РГЭ [7]. Этот способ обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов измерений, чем традиционный подход формирования ртутного покрытия методом *in situ*. Для формирования РГЭ использовали следующие условия эксперимента:

$$E_{\text{пер.}} = 500 \text{ мВ}; t_{\text{пер.}} = 5 \text{ с}; E_{\text{э.}} = -950 \text{ мВ}; t_{\text{э.}} = 1 \text{ с}; E_{\text{у.}} = -850 \text{ мВ}; t_{\text{у.}} = 5 \text{ с}; v = 300 \text{ мВ/с}.$$

Фон 0,07 М NH₄Cl в 0,1 М HCl (pH 3) и 20–50 мкл ГСО Hg(II) в диапазоне рабочих концентраций ртути(II) $n \cdot 10^{-5}$ М, использовали квадратно-волновую развертку напряжения от $E_{\text{нач.}} = E_{\text{у.}}$ до $E_{\text{кон.}} = E_{\text{пер.}}$.

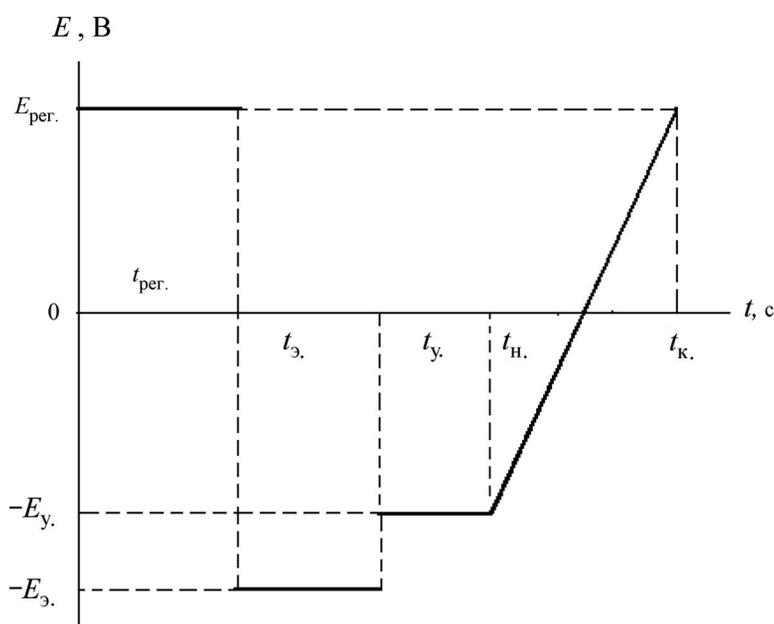


Рис. 1. Стадии вольтамперометрического цикла: регенерация поверхности электрода ($E_{\text{пер.}}$, $t_{\text{пер.}}$), электролиза при вращении электрода ($E_{\text{э.}}$, $t_{\text{э.}}$), успокоения ($E_{\text{у.}}$, $t_{\text{у.}}$) и развертки потенциала от $E_{\text{у.}}$ до $E_{\text{пер.}}$.



Рис. 2. Панель управления вольтамперометрической установкой

Для оценки стабильности работы индикаторного углеситаллового электрода с нанесенным микрокапельным покрытием в течение 1 месяца измеряли образец для контроля, содержащий 8 мкг/л ионов цинка в присутствии 10 мкг/л ионов марганца. Проведено 20 определений (каждый результат рассчитывали как средний из двух параллельных измерений).

Результаты и их обсуждение

Начальный этап работы состоял в получении стабильного ртутного покрытия углеситаллового электрода. Формирование поверхности РГЭ играет важную роль при выполнении инверсионного вольтамперометрического анализа. Изменение поверхности электрода в ходе выполнения определения может привести к нарушению воспроизводимости сигналов определяемых компонентов. Для получения надежных результатов аналитических измерений требуется сформировать воспроизводимое ртутное микрокапельное покрытие, устойчивое в исследуемом растворе и в процессе вольтамперометрического эксперимента, которое бы позволило без смены электрода проводить определения в одной или подряд в нескольких пробах, например, в течение рабочего дня. Микрокапельное ртутное покрытие формировали в указанных условиях. Ртутное покрытие

формировали перед каждым экспериментом, проводя последовательно нанесение слоев микрокапель ртути в циклическом режиме по три цикла. Для формирования РГЭ использовали диапазон концентраций ртути(II) $n \cdot 10^{-5} \text{M}$, поскольку при использовании более высоких концентраций ртути возможно слияние капель, их увеличение и последующее перемещение по поверхности электрода при его вращении вплоть до их удаления. Покрытие считали оптимальным и стабильным, если высота пика ртути оставалась неизменной. В дальнейших экспериментах потенциал регенерации смещали до 50 мВ, что обеспечивало электрохимическую очистку поверхности электрода от исследуемых аналитов без нарушения целостности ртутной пленки.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение ионов цинка и марганца при их совместном присутствии представляет довольно сложную задачу из-за достаточно отрицательных потенциалов их совместного электроосаждения [5]. По этой причине выбор фонового электролита можно считать определяющим фактором в постановке эксперимента. Для одновременного определения цинка и марганца в исследуемый раствор добавляли 2 мл хлоридно-аммонийного фонового раствора, формировали ртутное покрытие, затем доводили рН аммиаком до значе-

ний 9–10 для уменьшения выделения водорода при электроконцентрировании. Для оптимизации условий электроконцентрирования цинка и марганца варьировали потенциал электролиза от –1200 до –1800 мВ. На инверсионных вольтамперограммах наблюдали пики с максимальными значениями тока, соответствующими окислению концентратов марганца и цинка соответственно. Заметное электроконцентрирование марганца наблюдается только начиная с –1500 мВ, при этом высота пика тока растворения цинка уже стабилизируется и при дальнейшем смещении потенциала электролиза к более отрицательным значениям существенно не изменяется. Для последующего совместного определения цинка и марганца целесообразно использовать потенциал электролиза –1700 мВ (–1800 мВ), а для определения цинка в присутствии марганца потенциал электролиза не должен превышать –1400 мВ.

При варьировании времени электролиза в диапазоне 10–60 с (шаг 10 с) при $E_3 = -1700$ мВ токи пиков растворения цинка и марганца линейно растут с увеличением длительности концентрирования. Параметры уравнений регрессии

$$y = 1,31x + 30,3 \quad (R^2 = 0,9947) \text{ для цинка,}$$

$$y = 1,17x + 10,1 \quad (R^2 = 0,9891) \text{ для марганца.}$$

При увеличении времени регенерации поверхности электрода от 20 до 40 с наблюдали

небольшой рост пика тока марганца, но аналитический сигнал цинка изменялся при этом незначительно. В дальнейшем время регенерации устанавливали не более 20 с, чтобы не нарушить стабильность ртутного покрытия. Концентрационные зависимости ($E_3 = -1800$ мВ) аналитов линейны с параметрами

$$y = 15,2x + 1,5 \quad (R^2 = 1,000),$$

$$y = 4,05x + 2,5 \quad (R^2 = 0,9979)$$

для цинка и марганца соответственно.

Для оценки стабильности работы электрода, которую можно соотнести со стабильностью ртутного покрытия, провели 20 измерений раствора образца для контроля (ОК), содержащего 8,0 мкг/л ионов цинка в присутствии 10,0 мкг/л ионов марганца при потенциале электролиза –1150 мВ в течение 60 с. Потенциал регенерации составил 50 мВ при длительности 10 с и скорости развертки 0,5 В/с. Получены результаты измерений в интервале концентраций от 6,35 до 10,84 мкг/л.

Построение контрольных карт Шухарта для контроля погрешности проводили, рассчитывая среднюю линию ($K_{cp.}$), предел предупреждения ($K_{пр.}$) и предел действия ($K_{д.}$) по формулам, представленным в [6]:

$$K_{cp.} = 0; K_{пр.} = \pm 2,76 \text{ мкг/л}; K_{д.} = \pm 4,14 \text{ мкг/л.}$$

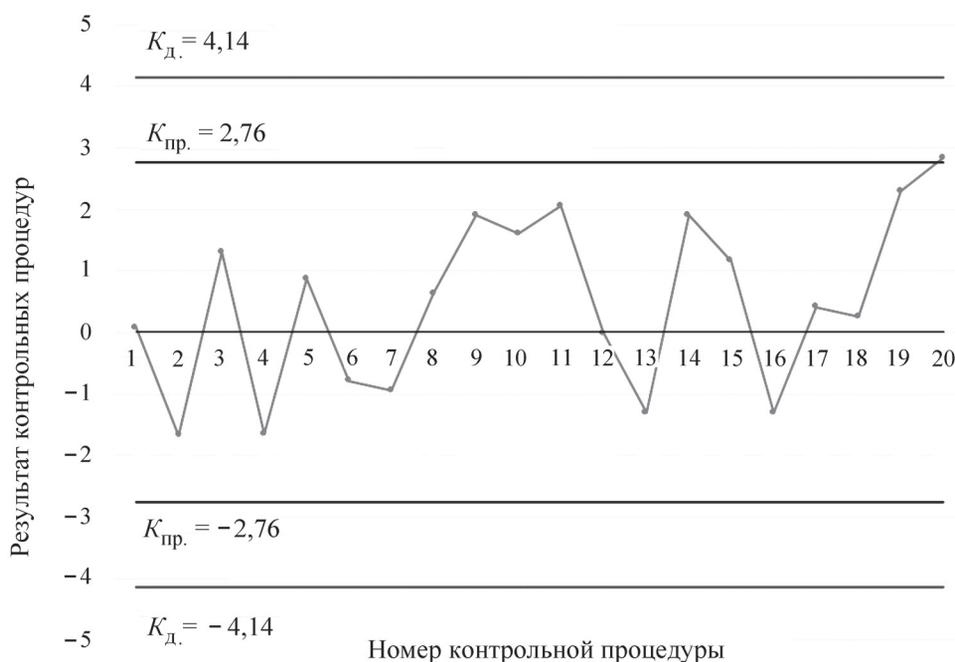


Рис. 3. Контрольная карта Шухарта. Контроль погрешности результатов измерений с использованием образца для контроля. Определение содержания цинка в присутствии марганца в модельном растворе

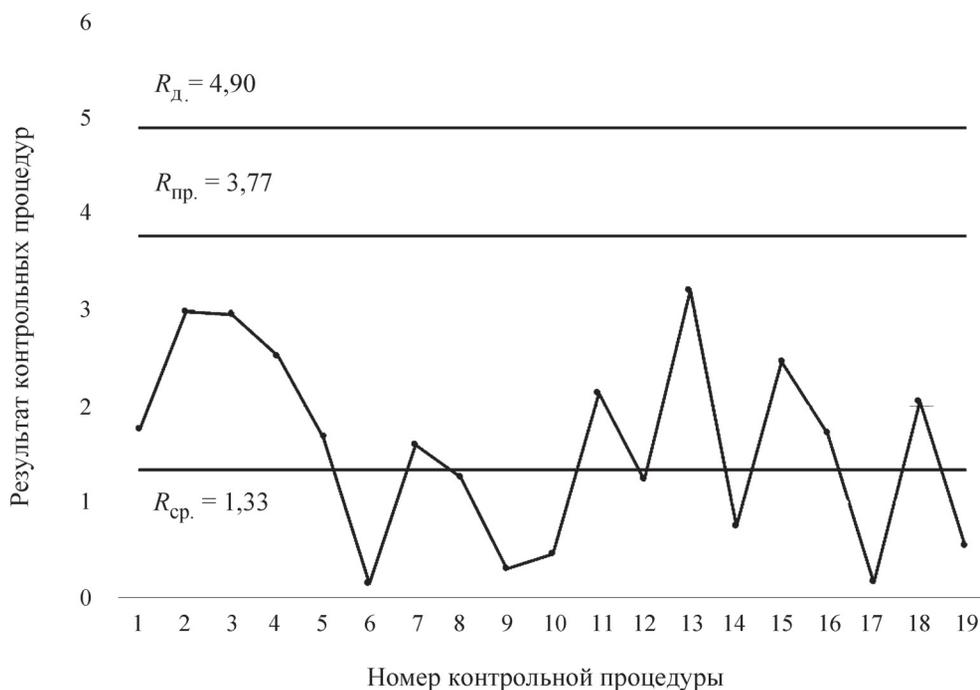


Рис. 4. Контрольная карта Шухарта. Контроль стабильности прецизионности результатов измерений с использованием образца для контроля. Определение содержания цинка в присутствии марганца в модельном растворе

По оси ординат откладывали результат контрольной процедуры (отклонение от содержания цинка в ОК), а по оси абсцисс – номер контрольной процедуры. Вид контрольной карты представлен на рис. 3, из которого следует, что только один результат лежит на линии предупреждения.

Построение контрольных карт Шухарта для контроля воспроизводимости проводили, рассчитывая среднюю линию ($R_{\text{ср.}}$), предел предупреждения ($R_{\text{пр.}}$) и предел действия ($R_{\text{д.}}$):

$$\begin{aligned} R_{\text{ср.}} &= 1,33 \text{ мкг/л;} \\ R_{\text{пр.}} &= 3,77 \text{ мкг/л;} \\ R_{\text{д.}} &= 4,90 \text{ мкг/л.} \end{aligned}$$

По оси ординат откладывали расхождение между двумя последующими измерениями, а по оси абсцисс – номер контрольной процедуры. Вид этой контрольной карты представлен на рис. 4, из которого следует, что ни один результат контрольных измерений не выходит за границы предупреждения и действия.

Анализ карт Шухарта заключается в визуальном отслеживании динамики процесса измерения, и в случае выхода результатов контрольной процедуры за пределы предупреждения выявляются возможные причины, приводящие к неста-

бильности процесса измерения. В случае выхода результатов за предел действия выявляются причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов. В нашем случае процесс измерения и работы электрода может считаться стабильным, что является гарантией получения надежных и воспроизводимых результатов.

Кроме того, контрольные карты являются средством оценки достоверных составляющих характеристик погрешности результатов измерений. Использование формул, приведенных в [6] позволило оценить математическое ожидание систематической погрешности (поправку к получаемому результату), которая оказалась незначимой, а также рассчитать систематическую погрешность ($\Delta c = 0,64$ мкг/л), среднеквадратические отклонения воспроизводимости (прецизионность, $\sigma_R = 1,32$ мкг/л) и суммарную погрешность ($\Delta = 2,71$ мкг/л). Для данного достаточно низкого содержания ионов цинка в образце рассчитанные значения вполне удовлетворительны и позволяют судить о стабильности ртутного покрытия РГЭ в условиях эксперимента, а контрольные карты считать удобным и надежным средством проверки стабильности процесса измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Хенце. Полярография и вольтаперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / пер. с нем. под ред. А.И. Каменева. М., 2008. 284 с.
2. Ghoneim M.M., Hassanein A.M., Hamman E., Beltagi A.M. // *Frezenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 367. P. 378.
3. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В. // *ЖАХ.* 2008. Т. 63. № 11. С. 1186.
4. Демин В.В., Иванов В.Н., Каменев А.И., Сульдин И.Н., Зарембо В.И. // *ЖАХ.* 2010. Т. 65. № 8. С. 866.
5. РМГ 76-2004. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. ФГУП «УНИИМ» Екатеринбург, 2004. С. 112.
6. Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А. // *High technology in Russian industry. Proc. 5-th Int. conf. Moscow, 1999.* P. 284.
7. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. // *ЖАХ.* 2009. Т. 64. № 11. С. 1169.

Поступила в редакцию 10.06.17

ASSESSMENT OF STABILITY OF A MERCURY FILM ON GLASS-CERAMIC CARBON ELECTRODE WHEN DETERMINING ZINC IN THE PRESENCE OF MANGANESE BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

I.P. Viter*, A.I. Kamenev

(*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry; *e-mail: ip_viter@mail.ru*)

The possibility of assessing the stability of a mercury film graphite electrode work in anodic stripping voltammetry is shown, using Shewhart control charts. The offered way allows to increase significantly efficiency of voltammetric determination of zinc and manganese and to take measurements of analytes in samples during the working day without replacement of a mercury film on electrode surface.

Key words: anodic stripping voltammetry, mercury film electrode, control stability, Shewhart control charts, zinc and manganese.

Сведения об авторах: Витер Ирина Петровна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (*ip_viter@mail.ru*); Каменев Анатолий Иванович – вед. инженер кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.