

УДК 543.253

## РАЗВИТИЕ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2019 г. А. И. Каменев<sup>1</sup>, Е. А. Осипова<sup>1</sup>, \*, И. П. Витер<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
119992 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

\*E-mail: [Osipova@analyt.chem.msu.ru](mailto:Osipova@analyt.chem.msu.ru)

Поступила в редакцию 17.03.2017 г.

После доработки 09.06.2018 г.

Принята к публикации 09.06.2018 г.

Представлены результаты исследования методом инверсионной вольтамперометрии процессов формирования многоэлементных электрохимических концентратов и аналитических сигналов на модифицированных рабочих электродах, выполненного на кафедре аналитической химии МГУ после 2000 г. Полученные при разработке аппаратурного и научно-методического обеспечения инверсионно-вольтамперометрического определения ряда элементов данные, новые подходы и приемы позволили существенно повысить эффективность анализа и расширить области его применения.

**Ключевые слова:** инверсионная вольтамперометрия, “виртуальная” электрохимическая аппаратура, модифицированные электроды, электрохимические концентраты, аналитические сигналы, эффективность анализа.

**DOI:** 10.1134/S0044450219010079

Исследования кафедры аналитической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в области электроаналитической химии на рубеже тысячелетий были освещены в обзорах [1–6]. Электрохимический анализ и его инверсионные варианты (инверсионная вольтамперометрия, ИВ, и др.) занимают важное место среди других методов электроаналитической химии. Лаборатория электрохимических методов анализа кафедры аналитической химии в течение ряда лет активно участвует в развитии электроанализа, в том числе инверсионных методов [6–8].

К актуальным проблемам ИВ относятся: создание электрохимической аппаратуры, ее научно-методического и программного обеспечения; исследование процессов образования новой фазы на поверхности электрода и модифицирование этой поверхности адатомами металлов и неметаллов; изучение процессов образования электрохимических концентратов и формирования аналитических сигналов в многокомпонентных системах; разработка и совершенствование методик инверсионного анализа композиционных материалов, промышленных, экологических и медицинских объектов.

Оптимизация и повышение эффективности вольтамперометрических методов требуют использования при создании аппаратуры новых

подходов к получению, обработке и выделению аналитических сигналов (АС). Предложена концепция “открытой” системы управления компьютеризованным “виртуальным” вольтамперометрическим комплексом, основанная на использовании языков программирования высокого уровня, позволяющая дорабатывать указанную систему необходимыми пользователю процедурами, например, произвольно варьировать условия электрохимического эксперимента и создавать циклы с разным числом стадий, использовать различные варианты ИВ и др. [9]. Кроме того, в программу вольтамперометрического комплекса введены команды сохранения и чтения данных, соответствующие расчетные процедуры, включая вычисление параметров АС. Разработаны варианты программы для ЭВМ, работающих под управлением операционных систем WINDOWS 95/98/NT. При этом возможно максимальное использование ресурсов ЭВМ и прибора. Концепция реализована при разработке “виртуального” электроаналитического прибора, превосходящего по исследовательским и аналитическим возможностям традиционно используемую аппаратуру. Предложены функции, моделирующие сигнал в форме симметричного и несимметричного пиков, для нелинейного регрессионного анализа электрохимического “спектра” и критерии выбора моделирующих функций. Исследованы раз-

личные варианты цифровой регистрации АС. Разработаны алгоритмы удаления экспериментальных шумов и вычитания базовой линии. Предложен общий алгоритм первичной обработки АС, включающий Фурье-фильтрацию, ступенчатое вычитание базовой линии и дополнительное сглаживание кривой В-сплайном.

Сопоставлены методы сглаживания шумов на вольтамперограммах. Показано, что погрешность, вносимая методом вейвлет-преобразования в сигнал при фильтрации сильно зашумленных вольтамперограмм, существенно ниже, чем при использовании традиционных вольтамперометрии математических методов фильтрации помех, таких как Фурье-преобразование и метод подвижного среднего [10]. Проведен количественный анализ ряда многокомпонентных электрохимических систем с перекрывающимися АС с использованием предложенных алгоритмов. Разработан ряд способов разделения перекрывающихся АС, основанный на введении в вольтамперометрический цикл дополнительной стадии послеэлектролиза и вычитания вольтамперограмм [11, 12].

Осаждение тонких пленок при электролитическом концентрировании металлов на поверхности твердого электрода и образование электрохимического концентрата (ЭХК) тесно связаны с процессами формирования новой фазы и электрокристаллизации и во многом зависят от того, в какой степени может проявляться взаимное влияние компонентов в реальных условиях вольтамперометрического эксперимента [13]. На начальных стадиях электрокристаллизации, а также при формировании АС на стадии электрорастворения на образование ЭХК существенно влияют процессы электрохимического модифицирования поверхности электрода, играющие решающую роль не только при получении АС с высокими метрологическими характеристиками, но также определяющие саму возможность проведения инверсионного электрохимического анализа. Следует также принимать во внимание, что поверхность твердого электрода при подготовке его к измерениям и при их выполнении всегда модифицируется атомами металлов и неметаллов, находящимися в исследуемом растворе в качестве основных компонентов или микропримесей.

В дальнейшем особое внимание уделяли получению и исследованию стабильности тонкопленочного ртутно-графитового электрода при измерениях в многокомпонентных электрохимических системах [14–19]. Установлено, что один и тот же электрод в методе ИВ можно использовать в течение рабочего дня. Другое направление исследований было связано с использованием математических методов получения, моделирования и выделения АС в многокомпонентных системах из

общего вольтамперометрического контура, т.е. с проблемами селективности и разделения перекрывающихся сигналов. Показана перспективность использования для этой цели методов регуляризации и кумулянтов [20–23].

Электрохимическое модифицирование поверхности электрода, наряду с оптимизацией процессов формирования и электрорастворения ЭХК, автоматизацией измерений и моделированием сигналов, разработкой аппаратуры и программно-методического обеспечения, использованием новых электродных материалов и электродных систем в сочетании с измерениями в потоке и мембранным концентрированием, значительно улучшило селективность и метрологические характеристики анализа при определении основных и примесных компонентов в природных, промышленных и других объектах и существенно повысило эффективность электрохимического инверсионного анализа [1, 4–6, 14–24].

Для повышения эффективности электрохимического анализа предложено также сочетать разделение (концентрирование) с использованием водорастворимых полимеров с детектированием АС методом ИВ [25–27]. Данный способ позволяет получать концентрат определяемых элементов, минуя стадии реэкстракции или десорбции, что значительно сокращает продолжительность концентрирования. Мембранное концентрирование с использованием водорастворимых комплексобразующих полимеров (полиэтиленimina, поли-N-винилпирролидона, поливинилового спирта, полиакриловой кислоты и их тиомочевинных производных) проводят в специальной ячейке. Получаемые концентраты (водные растворы соответствующих полимеров и их комплексов с ионами металлов) используют для их анализа методом анодной ИВ. Разработаны способы определения ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I) и Hg(II) в присутствии водорастворимых полимеров с пределами обнаружения  $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-6}$  М, а также в концентратах после мембранного концентрирования [25, 26]. Использование водорастворимых полимерных реагентов расширяет аналитические возможности метода ИВ за счет повышения его селективности и позволяет одновременно определять ионы металлов, которые в отсутствие полимерного реагента не дают отдельных сигналов. Показана возможность определения до  $n \times 10^{-7}$  М Cu(II) и Pb(II) в водопроводной воде после мембранного концентрирования их в виде комплексов с полиэтиленимином.

Предложена новая конструкция электродной системы (датчик “3 в 1”), позволяющая без замыкания цепи заменять исследуемый раствор и проводить инверсионное определение в растворах разного состава при помощи специальной приставки к вольтамперометрическому анализа-

тору [28–32]. Использование этой техники позволило включить в инверсионный цикл дополнительные стадии (регенерации ртутно-пленочного электрода и модифицирования его медью) и определить селен(IV) методом катодной ИВ [31]. Предложенный способ рекомендован для определения селена в морской и питьевой водах, морской соли и безалкогольных напитках [30, 31].

Перспективным направлением инверсионного анализа является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) для повышения эффективности его отдельных стадий [33–36]. Использование катионных гидрофобных ПАВ – бромидов цетилтриметиламмония и цетилпиридиния – позволило повысить чувствительность определения иодида методом катодной ИВ на импрегнированном графитовом электроде. Пределы обнаружения иодида в присутствии указанных ПАВ составляют соответственно 0.3 и 0.2 мкг/л [33]. Возможен контроль содержания иода в хлебе и молочных продуктах, а также раздельное определение иодида и иодата в морской соли.

Способность ПАВ к мицеллообразованию в сочетании с приемом замены раствора без размывания цепи использована при анализе объектов, содержащих значительные количества органических соединений [34–37]. Показана возможность перевода углеводородной пробы (на примере гексана) в водорастворимое состояние путем добавления композиций на основе ПАВ с самопроизвольным формированием термодинамически равновесных микроэмульсий [36, 37]. Разработаны способы определения Рb(II) в бензине [37] и Рb(II), Cd(II), Cu(II) в образцах вин и растительных масел без предварительной минерализации пробы с использованием композиций мицеллообразующих ПАВ (Тритон Х-100 с *n*-бутанолом, *n*-пентанолом или додецилсульфатом натрия).

\* \* \*

Таким образом, полученные результаты позволили расширить область применения инверсионных методов для определения состава сложных аналитических систем, наметить пути решения некоторых проблем многоэлементного электрохимического анализа, разработать ряд высокоэффективных методик анализа композиционных материалов и экологических объектов, а также объектов промышленно-санитарной химии, медицины и здравоохранения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета / Под ред. Золотова Ю.А. М.: ЛЕНАНД, 2015. 432 с.
2. Будников Г.К., Широкова В.И. V Всероссийская конференция с участием стран СНГ “Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)” // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 11. С. 1228.
3. Золотов Ю.А. Кафедра аналитической химии Московского университета им. М.В. Ломоносова // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 546.
4. Каменев А.И., Витер И.П., Ковальский К.А., Лушов К.А., Румянцев А.Ю. Инверсионная вольтамперометрия на электрохимически модифицированных электродах / Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 100.
5. Каменев А.И., Витер И.П., Ковальский К.А., Румянцев А.Ю. Проблемы многоэлементного вольтамперометрического анализа / Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. II. С. 94.
6. Каменев А.И. Развитие методов инверсионной вольтамперометрии и хронопотенциометрии в Московском университете / Теория и практика электроаналитической химии. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. С. 151.
7. Кафедра аналитической химии Московского университета им. М.В. Ломоносова / Под ред. Золотова Ю.А., Осколка К.В. М.: ИП Лысенко А.Д. Press-Book.Ru, 2017. 278 с.
8. Каменев А.И., Осипова Е.А., Богатова Т.В. / Материалы межд. науч. конф. “К истории лабораторий: теория, практика, учебно-образовательная деятельность”. Москва, 2017. С. 95.
9. Румянцев А.Ю. Компьютеризованный многокомпонентный вольтамперометрический анализ. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. 167 с.
10. Каменев А.И., Ляхов А.Б. Сравнительный анализ математических методов фильтрации шума в инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 291.
11. Лушов К.А. Компьютеризованный многокомпонентный вольтамперометрический анализ на модифицированных ад-атомами серебра и золота электродах. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001. 161 с.
12. Ляхов А.Б. Инверсионно-вольтамперометрическое определение мышьяка(III), меди(II) и ртути(II) на электрохимически модифицированных электродах. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004. 162 с.
13. Каменев А.И., Алов Н.В., Витер И.П., Ковальский К.А., Осколок К.В. Образование тонких пленок металлов на поверхности углесталловых электродов / Молекулярная физика неравновесных систем. Иваново: Изд-во ИвГУ, 2000. С. 239.
14. Демин В.А., Каменев А.И., Абовская Н.В., Иванов П.С., Пушаровский Н.Д., Зарембо В.И. Контроль токсикантов инверсионными электрохимическими методами // Хим. промышленность. 2005. Т. 82. № 8. С. 406.
15. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В. Многоэлементный анализ в инверсионной вольт-

- амперометрии // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1186.
16. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. Особенности формирования ртутно-графитовых электродов // Электронный журнал "Исследовано в России". 2008. Т. 11. С. 924. <http://Zhurnalape/relarn.ru/articles/2008/086/pdf> (09.02.2008).
17. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. Инверсионно-вольтамперометрические сигналы на модифицированных ртутью углеродных электродах // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1169.
18. Демин В.А., Каменев А.И., Зверяк Н.П., Зарембо В.И. Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов и иодида в хлористом натрии на ртутно-графитовом электроде // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 89.
19. Демин В.А., Иванов В.Н., Каменев А.И., Сульдин И.Н., Зарембо В.И. Новые подходы к определению тяжелых металлов на ртутно-графитовых электродах в глубинных океанических водах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 866.
20. Деянов Р.З., Ищенко А.А., Каменев А.И., Лебедев А.М. Новый способ определения составляющих перекрывающихся аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 71.
21. Деянов Р.З., Ищенко А.А., Каменев А.И., Лебедев А.М. Моделирование аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // Докл. АН. 2011. Т. 411. С. 54.
22. Лебедев А.М. Многоэлементное инверсионно-вольтамперометрическое определение Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) и анионных форм As(III), Se(IV) в питьевых водах. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011. 135 с.
23. Деянов Р.З., Ищенко А.А., Каменев А.И., Лебедев А.М., Щедрин Б.М., Ягоубноур С.Х. Реализация метода регуляризации и кумулянтов при выделении и моделировании аналитических сигналов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. Вып. 31. С. 45.
24. Каменев А.И. Электрохимическое детектирование компонентов в потоке // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1104.
25. Osipova E.A., Sladkov V.E., Kamenev A.I., Shkinev V.M., Geckeler K.E. Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 404. № 2. P. 231.
26. Осипова Е.А., Сладков В.Е., Шкинев В.М. Инверсионно-вольтамперометрическое определение компонентов системы Cd(II)–Pb(II)–Cu(II) в водных растворах (полиэтиленмин)метилтиомочевины // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 844.
27. Ануров В.Л., Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М. Вольтамперометрическое определение цинка в водных растворах поли-N-винилпирролидона // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 422.
28. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Свидерский Е.Б. Возможности повышения эффективности анодной инверсионной вольтамперометрии при использовании систем с заменой раствора без размыкания цепи // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 731.
29. Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Федулов Д.М., Дедов А.Г. Исследование процессов разряда и ионизации свинца в присутствии поверхностно-активных веществ с применением системы с заменой раствора без размыкания цепи // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 6. С. 405.
30. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г. Инверсионно-вольтамперометрическое определение селена // Пищевая промышленность. 2004. № 11. С. 74.
31. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г. Определение селена(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 85.
32. Осипова Е.А., Шишмарев Д.С., Зайцев Н.К. Сравнительная характеристика двух способов концентрирования селена(IV) на ртутно-пленочном электроде с использованием автоматической системы замены растворов без размыкания цепи // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 6. С. 401.
33. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Дедов А.Г. Электрохимическое концентрирование иодида и его определение методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 5. С. 534.
34. Бакун В.А., Федулов Д.М., Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю. О механизме влияния алифатических спиртов на инверсионно-вольтамперометрическое поведение свинца и кадмия // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 75.
35. Бакун В.А., Федулов Д.М., Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю. Электрохимическое поведение свинца и кадмия в композициях неиногенного поверхностно-активного вещества и алифатических спиртов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 80.
36. Зайцев Н.К., Бакун В.А., Пашков А.А., Осипова Е.А. Методы вольтамперометрического анализа нефтесодержащих образцов без минерализации пробы // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 1. С. 48.
37. Бакун В.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в бензине марки АИ-92 без минерализации пробы. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012. 115 с.