

УДК 543.253:546

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА КАК ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2008 Г. А. Бабич<sup>1</sup>, А. Б. Бланк<sup>1</sup>, Е. П. Кисиль<sup>1</sup>, Л. И. Филиппович<sup>1</sup>

Изучены условия вольтамперометрического определения свинца, не требующие его отделения от основных компонентов некоторых функциональных материалов. Показана возможность использования постоянно- и переменноточковой вольтамперометрии с медленнокапающим ртутным электродом для надежного определения свинца как основного компонента из малых навесок иодида свинца, интеркаллированного молекулами органических соединений, пленок Ленгмюра на основе стеарата свинца и оксидных гранатов сложного состава. Показано, что результаты анализа не отягощены систематическими погрешностями, а случайные погрешности характеризуются значениями относительного стандартного отклонения 0.01–0.05.

Функциональные материалы (ФМ) являются основой электронной, лазерной, скинтилляционной, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной науки и техники [1-3]. В связи с тем, что электрические, магнитные, скинтилляционные и другие параметры некоторых ФМ существенным образом зависят от содержания свинца как основного компонента [4], для его контроля необходимо располагать высокочувствительными и надежными методами определения. При этом чаще всего используют классические методы количественного анализа: гравиметрию и титриметрию [5], обладающие наиболее высокой точностью определения. Однако эти методы довольно трудоемки, длительны и в некоторых случаях малоселективны.

Известно, что свинец легко определяется полярографическим методом в интервале средних концентраций [6]. В литературе представлены многочисленные работы, посвященные использованию постоянно- и переменноточковой вольтамперометрии (ВА) для определения свинца в различных рудах, сплавах, полупроводниках и др. материалах [7-11]. Большинство предложенных методик предполагают ионообменное или экстракционное отделение свинца от мешающих компонентов. Гораздо реже для определения основных компонентов используются вольтамперометрические методы [12]. Проведенные ранее нами исследования показали возможность определения с достаточной точностью In и Tl в таблетках светосостава NaI:Tl:InI<sub>3</sub> [13], S в высокотемпературной сверхпроводящей керамике YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>x</sub>O<sub>7-δ-x</sub> [14] W в нестехиометрическом оксиде вольфрама (VI) WO<sub>x</sub> [15] и Tl в отходах производства монокристаллов NaI(Tl) [16].

Целью данной работы является поиск вариантов ВА и условий определения макроколичеств свинца, не требующих его предварительного отделения от других основных компонентов ряда ФМ при использовании их малых навесок.

### Экспериментальная часть

В первом случае регистрацию вольтамперных кривых восстановления ионов свинца на классическом ртутном капающем электроде (РКЭ – период капания  $\tau_k=3$  с) проводили в постоянно-токовом режиме в двухэлектродной ячейке с насыщенным каломельным электродом (н. к. э.) сравнения. Во втором – вольтамперные кривые токов окисления свинца на медленнокапающем ртутном электроде (МКРЭ –  $\tau_k=10-15$  с) [17], полученные в течение жизни одной ртутной капли при естественном ее отрыве, регистрировали на универсальном полярографе ПУ-1 в переменноточковом (с прямоугольной формой поляризующего напряжения) режиме в трехэлектродной ячейке, где электродом сравнения служил хлоридсеребряный типа ЭВЛ-1М4, а вспомогательным – насыщенный каломельный электрод.

Все использованные в работе реагенты были квалификации “ос. ч.” или “х. ч.”.

<sup>1</sup> Государственное научное учреждение "Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины; пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина



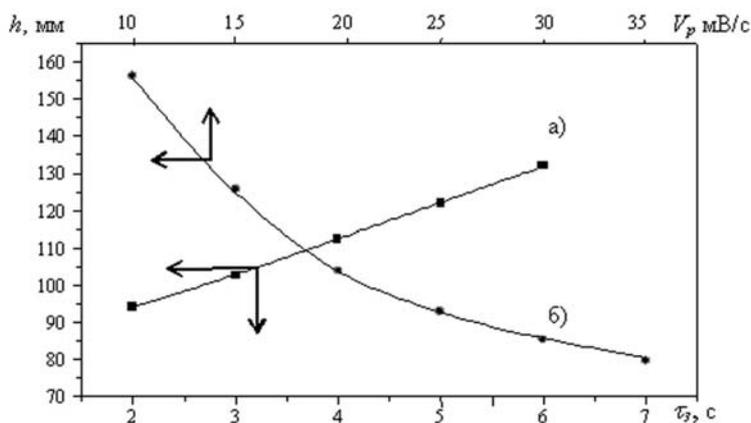
### Результаты и их обсуждение

Полярнографическое определение свинца как основного компонента из малых навесок ФМ. Известно, что свинец полярнографически активен в кислых, нейтральных и щелочных растворах. При этом классический полярнографический метод обеспечивает определение свинца в интервале концентраций  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, что соответствует  $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  мас. % свинца в исследуемом материале.

Объектами исследования были функциональные материалы, сильно различающиеся по своему химическому составу. Это искусственно полученные оксидные гранаты, нашедшие применение в технике сверхвысоких частот (галлий-гадолиниевый, железо-иттриевый, железо-кальций-ванадий-висмутовый и др.); сверхпроводящие кристаллы иодида свинца, интеркалированного молекулами органических веществ, содержащих аминогруппы; пленки Ленгмюра на основе стеарата свинца; состав которых приведен в табл. 1–2.

В зависимости от химического состава образца для его вскрытия применялось: (1) сплавление со смесью карбоната и тетрабората натрия ( $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$  и  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ); (2) разложение кислотными окисляющими смесями ( $PbI_2$ , анилин,  $PbI_2$  – пиперидин,  $PbI_2$  – хинолин,  $Pb(C_{18}H_{36}O_2)_2$ ); (3) растворение в хлороводородной кислоте ( $Ca_xV_yBi_zFe_2(FeO_4)_3$  и  $(Ca_xCd_yPb_z)_nMn_2Ge_3O_{12}$ ).

Мешающее влияние элементов матрицы устраняли с помощью различных аналитических приемов. Так, при анализе галлий-гадолиниевого граната использован в качестве фонового электролита раствор хлороводородной кислоты, в котором ионы галлия и тем более гадолиния не мешают определению свинца, т.к. восстанавливаются в более отрицательной области потенциалов ( $E_{1/2} = -1.2$  В и  $E_{1/2} = -1.9$  В, соответственно  $Ga^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ ); для маскирования иных мешающих электроактивных элементов, как в случае анализа кальций-ванадий-висмутового феррограната использован фоновый электролит, содержащий комплексообразователи (ацетат- и тартрат-ионы); влияние  $Fe^{3+}$ -ионов устранялось путем их восстановления карбонильным железом до двухвалентного состояния при анализе железо-иттриевых гранатов.



**Рис.** Зависимость высоты пика свинца от времени задержки (а) и скорости развертки напряжения (б).  $C_{Pb} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $E_0 = -0.60$  В,  $\Delta E = +0.2$  В; а)  $V_p = 20$  мВ/с; б)  $\tau_z = 3$  с.

При определении свинца по току восстановления его ионов на РКЭ в фоновых электролитах оптимального состава (см. табл. 1) в интервале потенциалов  $-0.30$ – $0.80$  В (отн. н. к. э.) получены хорошо выраженные и воспроизводимые волны, сходимость высот которых ( $H_{pб}$ ) характеризовалась (при  $n=5$ ) относительными стандартными отклонениями  $S_r$ , равными  $0.005$ – $0.008$  для концентраций  $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Градуировочные графики  $H_{pб} = f(C_{Pb})$  были линейными (коэффициент корреляции  $r=0.9996$ ) в указанном интервале концентраций и описывались уравнением:  $H_{pб}, мм = (10.21 \pm 0.03) C_{Pb} \times 10^5$  (моль/дм<sup>3</sup>), рассчитанным по МНК при числе опытов  $N=5$  (результат каждого опыта получен из пяти параллельных измерений), свободный член незначимо отличался от нуля.

Вольтамперометрическое определение свинца как основного компонента из малых навесок ФМ и пленок. В случае анализа более сложных многокомпонентных систем типа  $(Ca_xCd_yPb_z)_nMn_2Ge_3O_{12}$  (см. табл. 2), содержащих определяемые элементы с близкими потенциалами полуволн ( $E_{1/2}$  свинца и кадмия равны  $-0.45$  и  $-0.60$  В отн. н. к. э., соответственно) нами был применен метод переменноточковой ВА [18] с МКРЭ, обеспечивающий лучшую разрешающую способность и более высокую чувствительность определения, чем постоянно-

При определении свинца по току восстановления его ионов на РКЭ в фоновых электролитах оптимального состава (см. табл. 1) в интервале потенциалов  $-0.30$ – $0.80$  В (отн. н. к. э.) получены хорошо выраженные и воспроизводимые волны, сходимость высот которых ( $H_{pб}$ ) характеризовалась (при  $n=5$ ) относительными стандартными отклонениями  $S_r$ , равными  $0.005$ – $0.008$  для концентраций  $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Градуировочные графики  $H_{pб} = f(C_{Pb})$  были линейными (коэффициент корреляции  $r=0.9996$ ) в указанном интервале концентраций и описывались уравнением:  $H_{pб}, мм = (10.21 \pm 0.03) C_{Pb} \times 10^5$  (моль/дм<sup>3</sup>), рассчитанным по МНК при числе опытов  $N=5$  (результат каждого опыта получен из пяти параллельных измерений), свободный член незначимо отличался от нуля.

вый вариант, особенно в случае использования обратимых электродных процессов. Кроме того, применение МКРЭ и быстрой развертки напряжения, позволяющие снимать вольтамперограммы на каждой ртутной капле, дало возможность в течение одной минуты записывать 4-5 кривых и тем самым перевести метод в разряд экспрессных.

При выборе оптимальных условий поляризации электрода и регистрации ВА-кривых варьировали значение начального напряжения ( $E_0$ , В), амплитуды ( $\Delta E$ , В), направления и скорости ( $V_p$ , мВ/с) развертки напряжения, время задержки ( $\tau_3$ , с). С увеличением времени задержки высота пика тока свинца ( $h_{Pb}$ ) возрастала (рис., кр. а). Противоположный эффект наблюдался при увеличении скорости развертки напряжения (рис., кр. б). Аналогичные зависимости были получены и для кадмия. В оптимальном варианте скорость развертки должна быть такой, чтобы выполнялось соотношение:  $\tau_k \leq \tau_3 + (\Delta E/V_p)$ , где  $\tau_k$  – период капания, с. Это обеспечило высокую сходимость высот пиков тока определяемых элементов ( $S_r=0.03, 0.01, 0.008$  (при  $n=5$ ) для концентраций  $1 \cdot 10^{-7}, 1 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, соответственно). Линейность градуировочных графиков сохранялась в интервале трех-четырех порядков величин концентраций свинца и кадмия ( $n \cdot 10^{-7} - m \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), что дало возможность использовать метод добавок для расчета массовой доли определяемых элементов в исследованных ФМ и определять микрограммовые количества свинца в пленках Ленгмюра, масса которых была на уровне погрешности взвешивания. Случайные погрешности определения свинца в указанных материалах характеризовались значениями  $S_r$ , равными 0.01–0.05.

**Таблица 3.** Результаты вольтамперометрического определения Pb и Cd в гранатах  $(Ca_xCd_yPb_z)_nMn_2Ge_3O_{12}$  ( $P=0.95$ )

| № образца | Элемент | Содержание элемента, % |           | $n$ | $S_r$ | $t_n$ | $t_{табл}$ |
|-----------|---------|------------------------|-----------|-----|-------|-------|------------|
|           |         | Введено                | Найдено   |     |       |       |            |
| 1         | Pb      | -                      | 5.5±0.2   | 4   | 0.02  | -     | -          |
|           |         | 3.0                    | 8.5±0.3   | 4   | 0.03  | 0.46  | 3.18       |
|           |         | 5.9                    | 11.6±0.04 | 4   | 0.02  | 0.75  | 3.18       |
|           | Cd      | -                      | 9.4±0.2   | 6   | 0.02  | -     | -          |
|           |         | 5.0                    | 14.4±0.2  | 6   | 0.02  | 0.41  | 2.57       |
|           |         | 9.9                    | 19.4±0.3  | 6   | 0.02  | 0.82  | 2.57       |
| 2         | Pb      | -                      | 11.9±0.4  | 4   | 0.02  | -     | -          |
|           |         | 3.9                    | 15.8±0.4  | 4   | 0.02  | 0.52  | 3.18       |
|           |         | 7.9                    | 19.8±0.6  | 4   | 0.02  | 1.18  | 3.18       |
|           | Cd      | -                      | 10.0±0.4  | 4   | 0.03  | -     | -          |
|           |         | 5.9                    | 16.0±0.5  | 4   | 0.02  | 0.38  | 3.18       |
|           |         | 11.8                   | 21.7±0.7  | 4   | 0.01  | 0.74  | 3.18       |
| 3         | Pb      | -                      | 0.53±0.01 | 6   | 0.02  | -     | -          |
|           |         | 0.33                   | 0.85±0.01 | 6   | 0.02  | 0.59  | 2.57       |
|           |         | 0.65                   | 1.18±0.01 | 6   | 0.01  | 1.28  | 2.57       |
|           | Cd      | -                      | 7.2±0.7   | 4   | 0.07  | -     | -          |
|           |         | 5.4                    | 12.6±0.8  | 4   | 0.04  | 0.27  | 3.18       |
|           |         | 10.9                   | 18.0±0.9  | 4   | 0.05  | 0.20  | 3.18       |

Проверку правильности результатов определения осуществляли тремя способами: использование твердых искусственных смесей с известной массовой долей свинца для галлий-гадолиниевого и ферро-ферри-гранатов сложного состава; сопоставление с результатами независимого гравиметрического метода (в качестве гравиметрической формы использовали  $PbSO_4$ ) для интеркалированного  $PbI_2$ ; схема "введено-найдено" (известное количество определяемых элементов вводили в навеску анализируемого вещества до ее разложения) для сложных оксидных гранатов. Результаты проверки, проведенной на образцах оксидных гранатов, различающихся по уровню содержания в них определяемых элементов, представлены в табл. 3. Эти

данные свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности, рассчитанной по  $t$ -критерию.

В результате проведенных исследований было установлено, что при анализе всех изученных нами материалов систематические погрешности при определении свинца в указанном в табл. 1-2 интервале содержаний незначимы.

Таким образом, исследование метрологических характеристик сходимости и точности определения свинца подтвердило возможность применения постоянноточковой полярографии и рассмотренного варианта переменноточковой ВА для надежного контроля его содержания как основного компонента из малых навесок, что существенно при анализе дефицитных и дорогостоящих ФМ, особенно пленок.

### Литература

1. Функциональные материалы для науки и техники / Под ред. В.П. Семиноженко. Харьков: «Институт монокристаллов», 2001. 624 с.
2. Глобус М.Б., Гринев Б.В. Неорганические скнтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: Акта, 2001. 602 с.
3. Гринев Б.В., Дубовик М.Ф., Толмачев А.В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Харьков: «Институт монокристаллов», 2002. 250 с.
4. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов», 2005. 352 с.
5. Полянский Н.Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
6. Крюкова Т.А., Сняжкова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959. 772 с.
7. Сентарова З.С., Савичев С.Е., Могилева М.Г. // Заводск. лаборатория. 1966. Т. 33. № 12. С. 1458 – 1462.
8. Sobkowska A. // Chem. Anal. 1979. V. 24. № 1. P. 109 – 117.
9. Расщепкина Н.А., Слепушкин В.В., Коврига Ю.П. // Химия и химич. технология. 1980. Т. 23. № 3. С. 303 – 305.
10. Шибалко Г.В., Степина Н.И. // Заводск. лаборатория. 1986. Т.53. № 7. С. 8–10.
11. Fano V., Zanotti L.. // Microchemical Journal. 1973.V. 18. № 1. P. 1 – 7.
12. Babich G.A., Blank A.B., Kisil E.P., Salikhdzanova R.M.-F. // Functional Materials. 2001.V. 8. № 2. P. 369 – 376.
13. Бабич Г.А., Джурка Г.Ф., Кожушко Г.М., Кравцова К.Ф., Магда В.И. // Заводск. лаборатория. 1984. Т. 50. № 8. С. 8 – 10.
14. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Салихджанова Р.М.-Ф. // Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях. М.: ЦРДЗ, 1991. С. 119 – 121.
15. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Салихджанова Р.М.-Ф. // Заводск. лаборатория. 1994. Т. 60. № 4. С. 1 - 4.
16. Babich G.A., Kisil E.P., Philippovich L.I.. // Functional Materials. 2005. V. 12. №1. P. 162 – 166.
17. Салихджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.И. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. М.: Химия, 1988. 186 с.
18. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003. 592 с.

*Поступила в редакцию 15 апреля 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). G. A. Babich, A. B. Blank, E. P. Kisil, L. I. Philippovich. Voltammetric determination of lead as main component from the small weights of some functional materials.

The conditions of voltammetric determination of lead without it separation from the main components of some functional materials are studied. Possibility of the use of d.c. polarography and of a.c. voltammetry at a slowly dropping mercury electrode is shown for reliable determination of lead as main component from the small weights of lead iodide, intercalated by the molecules of organic compounds, Langmuir films based on lead stearate and oxide garnets of multiple composition. The analysis results are shown not to contain systematic errors. The random errors are characterized by the relative standard deviation Sr values 0.01–0.05.

**Таблица 1.** Характеристики разработанных полярографических методик определения свинца\*

| Исследуемый объект  | Фоновый электролит                       | Пробоподготовка  | Диапазон определяемых содержаний, мас. % | $S_r$ (C, мас. %)       |
|---|--|--|--|-------------------------|
| Гранаты:<br>Gd <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> (GaO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>            | 2 М НСl                                  | Сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , растворение в НСl | 0.01...2.0                               | 0.04...0.01 (0.5...1.7) |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (FeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                         | 3 М НСl                                  | Та же, добавление Fe   | 0.05...10.0                              | 0.02 (2.5)              |
| PbI <sub>2</sub> – анилин<br>PbI <sub>2</sub> – пиперидин<br>PbI <sub>2</sub> – хинолин | 0.2 М NH <sub>4</sub> AcO,<br>0.2 М HAcO | Обработка смесями НСl:HNO <sub>3</sub> =3:1,<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : HNO <sub>3</sub> =1:1            | 25...35                                  | 0.02...0.03 (35...25)   |

\* – здесь и далее NH<sub>4</sub>AcO, HAcO – ацетат аммония, уксусная кислота;  $S_r$  – относительное стандартное отклонение единичного результата; C, мас. % – содержание свинца выражено массовой долей в %.

**Таблица 2.** Характеристики разработанных вольтамперометрических методик определения свинца

| Исследуемый объект  | Фоновый электролит  | Пробоподготовка   | Диапазон определяемых содержаний            | $S_r$ (C <sub>эл</sub> )                                |
|---|---|---|---|---|
| Гранаты: Ca <sub>x</sub> V <sub>y</sub> Bi <sub>z</sub> Fe <sub>2</sub> (FeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>        | 0.5 М NaAcO,<br>0.01 М H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | Растворение в НСl (1:1)   | 0.05...2.0 мас. %                           | 0.03 (1.0 мас. %)                                       |
| (Ca <sub>x</sub> Cd <sub>y</sub> Pb <sub>z</sub> ) <sub>n</sub> Mn <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | 1 М НСl   | То же   | 0.5...9.5 мас. % Cd<br>0.5...12.0 мас. % Pb | 0.06 (9.5 мас. %)<br>0.02...0.05<br>(0.5...12.0 мас. %) |
| Пленки Ленгмюра: Pb(C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                               | Тот же  | Растворение в HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , НСl | 5...300 мкг                                 | 0.03...0.01<br>(25...300 мкг)                           |