

# ВЛИЯНИЕ 4-фенилтиосемикарбазида НА ВЫСОТУ ПИКА КАДМИЯ при его определении МЕТОДОМ **КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ** ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**Исследовано электрохимическое поведение ионов кадмия в присутствии 4-фенилтиосемикарбазида (4-PhTSC). В присутствии бифталата калия (КНФт) в качестве фонового электролита при pH 4  $Cd^{2+}$  образует комплекс с 4-PhTSC, который восстанавливается на ртутно-капающем электроде и дает пик при потенциале -0,68 В. Включение фенильного радикала в состав молекулы тиосемикарбазида увеличивает чувствительность аналитического сигнала и понижает предел обнаружения кадмия до  $4 \cdot 10^{-9}$  М. Разработан метод определения кадмия при помощи адсорбционного накопления в присутствии 4-PhTSC в водах р. Прут. Определены метрологические параметры разработанного метода посредством накопительной вольтамперометрии совместно с атомно-адсорбционной спектроскопией.**

## Введение

**М**етод катодной инверсионной вольтамперометрии используется при определении тяжелых металлов в промышленных объектах [1, 2].

Кадмий был определен в морских водах в присутствии 8-оксихинолина на висящей ртутной капле методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии. Накопление проводилось в условиях конвективной диффузии в области, pH 7,5-8,0. Предел обнаружения кадмия этим методом  $2 \cdot 10^{-9}$  М при 60 с накопления [3]. В присутствии феррона (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота) кадмий образует волну восстановления при потенциале -0,85В (vs. ECS) на ртутном капельном электроде при pH 9,60 на фоне 0,2 М КСl. Между током восстановления комплексов и содержанием кадмия в растворе сохраняется прямолинейная зависимость в диапазоне  $5 \cdot 10^{-8}$ –

$2,5 \cdot 10^{-7}$  М [4]. С тиосемикарбазидом (ТСК) на фоне 0,4 М гидрофталата калия кадмий образует комплекс, который адсорбируется на ртутной капле и дает волну восстановления при потенциале -0,65 В (vs. ECS) при pH 4. Используя осциллополярграфический метод, предел обнаружения кадмия  $3,6 \cdot 10^{-8}$  М [5]. Хронокулоно-метрическим методом с использованием ТСК для определения никеля (II) на фоне гидрофталата калия пик восстановления был зарегистрирован при -0,7 В (vs. Ag/AgCl), pH 4 и предел обнаружения никеля составлял  $1 \cdot 10^{-8}$  М [6]. Были исследованы комплексы кадмия с 2-меркапто-5-фенил-амино-1,3,4-тиадиазолом. Предел обнаружения кадмия при использовании дифференциальной импульсной полярографии в присутствии этого лиганда был зарегистрирован на уровне  $4,67 \cdot 10^{-10}$  М [7].

Целью настоящей работы является изучение электрохимического влияния 4-фенилтиосемикарбазида на высоту пика кадмия при определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии, а также разработка методики определения кадмия в различных объектах.

**Т.А. Казак,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии Академии наук Республики Молдова

**Л.Г. Кирияк,**

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии Академии наук Республики Молдова

## Материалы и методы исследования

**И**спользовали осциллографический полярограф ЦЛА модель 3. Измерения проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке ( $25 \pm 0,2$  °С). Индикаторным электродом служил ртутный капающий  $m = 1,156 \cdot 10^{-3}$  г/с, электрод сравнения – насыщенный каломельный, вспомогательный – ртутное дно. Накопление было осуществлено на стационарном электроде SMDE-1. Кислород из растворов удаляли продуванием электролитического водорода.

Стандартный раствор кадмия готовили по ГОСТ 26933-86 п. 3.6, стр.4. Для поддержания постоянного pH раствора использовали бифталатный буферный раствор (КНPhт) с pH 4,01. Накопление кадмия на ртутном катоде проводили при перемешивании раствора.

## Результаты и их обсуждение

На фоне КНPhт (pH 4) комплекс кадмия с ТСК адсорбируется на ртутном электроде и восстанавливается при потенциале -0,65 В [8]. 4-ФТСК является более гидрофобным реагентом, чем ТСК, и можно было ожидать, что адсорбционные свойства на ртутном капельном электроде будут более выражены. Кадмий образует комплекс с 4-ФТСК, который восстанавливается на ртутном электроде, давая пик при потенциале -0,68 В. (рис. 1, кривая 3).

Для наглядности кривые сдвинуты по оси у. Наклон прямой в координатах  $\lg I_p - \lg V$  (X) равен 0,98, уравнение прямой  $y = 0,9302x + 0,1467$   $R^2 = 0,9796$ , что подтверждает адсорбционную природу пика.

Отношение  $I_p(a) / I_p(k)$  равно 0,93, что указывает на квазиобратимость данного процесса.

В области pH 2,5-4,0 величины тока и потенциала не изменяются от концентрации ионов  $[H^+]$ , т.е. в электродном процессе не участвуют ионы водорода. В случае pH больше 5 регистрируется дополнительный пик при потенциале -0,59 В, который присутствует и в растворах, не содержащих кадмий, что сви-

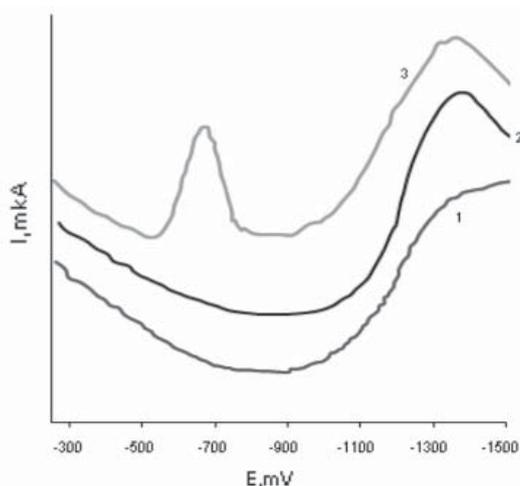


Рис. 1. Вольтамперограммы растворов.

1) 0,05 М КНPhт; 2) 0,05 М КНPhт +  $3 \cdot 10^{-3}$  М 4-ФТСК; 3) 0,05 М КНPhт +  $3 \cdot 10^{-3}$  М 4-ФТСК +  $6 \cdot 10^{-6}$  М Cd(II). Скорость подачи напряжения 1 В/с, период задержки 10 с, pH 4,0.

**М.Д. Ревенко,**  
доктор химических наук, профессор,  
Государственный университет  
Республики Молдова

**И.Г. Повар\*,**  
доктор химических наук, заведующий лабораторией,  
Институт химии Академии наук  
Республики Молдова

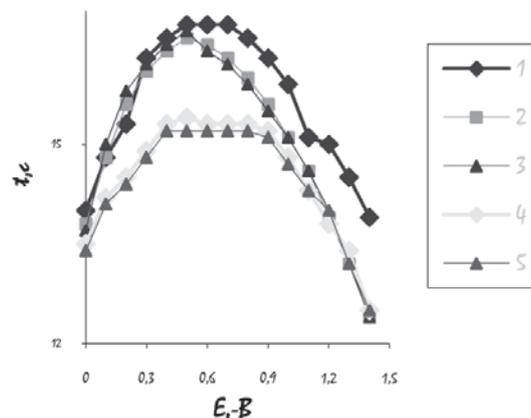


Рис. 2. Зависимость периода капания капилляра от приложенного напряжения в растворах.

1) 0,2 М NaClO<sub>4</sub>; 2) NaClO<sub>4</sub> + Cd(II) + ТСК; 3) ТСК + КНPhт + Cd(II); 4) NaClO<sub>4</sub> + 4-ФТСК + Cd(II), 5) 4-ФТСК + КНPhт + Cd(II),  $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-6}$  М, СТСК =  $5 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{4-ФТСК} = 5 \cdot 10^{-3}$  М.

детельствует о том, что сам лиганд при pH > 5 адсорбируется на электроде.

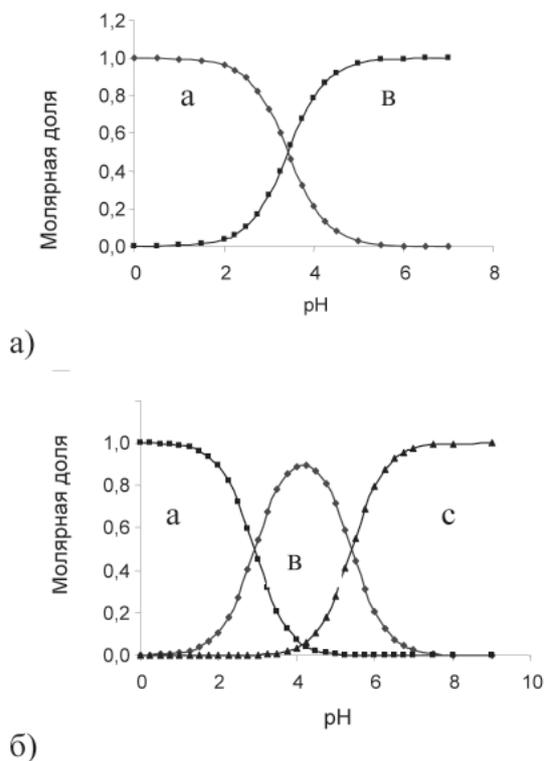
Для выяснения роли адсорбции были сняты зависимости времени капания ртути из капилляра от потенциала электрода в растворах различного состава (рис. 2).

Приведенные зависимости указывают, что добавление ионов кадмия к растворам, содержащим ТСК или 4-ФТСК, снижает период капания капилляра (кривые 2 и 4). Кривая 2 показывает, что ТСК и его комплекс с кадмием адсорбируются в катионной форме, т.к. значительно снижается катодная ветвь кривой.

При pH 4 только 21,3 % ТСК находятся в протонированной форме (рис. 3 (a)). Введение в раствор гидрофталата не изменяет потенциал максимума, но увеличивает адсорбцию. Это связано, вероятно, с тем, что в этих условиях адсорбируются нейтральные частицы. Возможно, это молекулярная форма фталевой кислоты.

При этом значении pH 7,43 % фталевой кислоты находится в молекулярной форме (рис. 3 (b)), что вполне достаточно для покрытия поверхности ртутной капли. Однако если в растворе находится только фталевая кислота, то не наблюдается изменения периода капания капилляра в зависимости от потенциала электрода. Вполне вероятно образование ионных ассоциатов иона ТСК или комплекса кадмия с ТСК с анионом НPhт<sup>-</sup>, которые и адсорбируются на поверхности

\* Адрес для корреспонденции: ipovar@yahoo.ca



**Рис. 3.** а) Диаграмма распределения протонированной и молекулярной форм в растворе ТСК (а, в); б) Диаграмма распределения форм ( $H_2Pht$  (а);  $HPht^-$  (в) и  $Pht^{2-}$  (с) в растворах фталевой кислоты.

ртутной капли. В случае 4-ФТСК период капания капилляра уменьшается уже при введении реагента в раствор. Форма кривой (рис. 3, кривые 4 и 5) указывает, что адсорбируется, преимущественно, реагент в молекулярной форме. В этом случае введение фталевой кислоты в раствор практически не изменяет форму кривой. И только в присутствии  $Cd(II)$  наблюдается уменьшение периода капания капилляра. Это указывает на то, что в этих условиях на поверхности ртутной капли адсорбируется комплекс  $Cd(II)$  с 4-ФТСК, который восстанавливается при потенциале  $-0.68$  В.

Из приведенных данных видно, что адсорбция 4-х замещенного реактива и его комплекса с  $Cd(II)$  значительно больше, чем незамещенного реагента, что ведет к более радикальным изменениям изученной системы.

Адсорбционный процесс характеризуется изотермой Фрумкина [9]:  $V = \{\theta / [(1-\theta) \cdot C]\} \exp(-2\gamma\theta)$ , где  $V$  – константа адсорбционного равновесия;  $\theta$  – степень покрытия электрода адсорбированными частицами;  $C$  – концентрация вещества в растворе,  $\gamma$  – аттракционная постоянная, которая характеризует взаимодействие адсорбированных частиц.

Степень покрытия электрода адсорбированными частицами  $\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$ , где  $\Gamma$  – количество адсорбируемого вещества, приходящего

ся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода для концентрации  $C$ ,  $\Gamma_{\max}$  – тот же параметр при максимальной адсорбции [10].

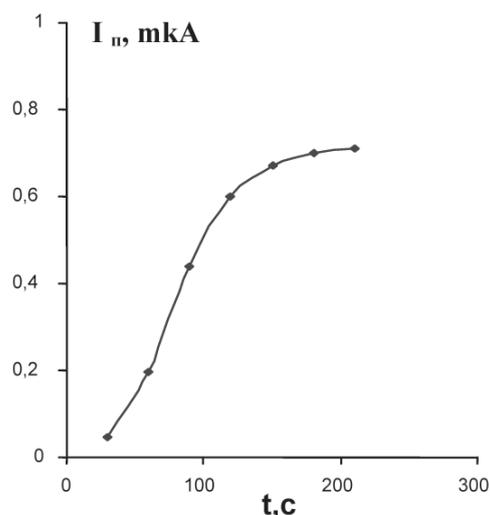
Из наклона прямой зависимости  $\lg \theta / (1-\theta) \cdot C$  от  $\theta$  рассчитано значение аттракционной постоянной  $\gamma$  равное 1,23. Положительное значение этой величины указывает на то, что между адсорбированными частицами на поверхности электрода существует взаимное притяжение.

Из изотермы Фрумкина рассчитана и константа адсорбционного равновесия  $V$ , равная  $1.24 \cdot 10^2$  л/моль. Исходя из площадей пиков рассчитано количество электричества ( $Q$ ) для различных концентраций комплексов в растворе. Найдена максимальная поверхностная концентрация комплексов на электроде  $\Gamma_{\max} = 2.63 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>. Рассчитана доля поверхности электрода, приходящаяся на одну комплексную частицу  $S = 631 \text{ \AA}^2$ .

Из уравнения  $V = (1/55.5) \cdot \exp(-\Delta G/RT)$  [10] была рассчитана свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), равная  $-21.87$  кДж/мол, что указывает на то, что данный процесс является адсорбционным. Из наклона прямой зависимости  $E_n - \lg V$  было рассчитано значение  $\alpha n$  [11], равное 0.92.

На основании проведенных исследований была разработана высокочувствительная методика определения кадмия после его адсорбционного накопления в виде комплекса с 4-ФТСК на поверхности электрода. Зависимость величины тока от времени накопления приведена на рис. 4.

Уже при 30 с накопления минимально определяемая концентрация составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  М. Оптимальное время накопления не должно превышать 3 мин. С увеличением времени накопления до 3 мин метод позволяет опре-



**Рис. 4.** Зависимость величины тока от времени накопления в растворе:  $8 \cdot 10^{-8}$  М  $Cd(II)$  + 0.05 М  $KHPht$  +  $5 \cdot 10^{-4}$  М 4-ФТСК, pH 4.

делять до  $4 \cdot 10^{-9}$  М Cd(II). Величина тока зависит от потенциала накопления и от концентрации 4-ФТСК – оптимальный потенциал накопления и концентрация лиганда составляют, соответственно,  $-0.24 \div -0.25$  В,  $3 \cdot 10^{-3}$  М.

Для установления селективности метода изучалось влияние различных ионов металлов и некоторых анионов на максимальный ток кадмия. Ионы Cu(II), Co(II), Fe(III), взятые в молярном отношении Cd:Me от 1:1 до 1:20 не мешают определению кадмия. Присутствие ионов Pb(II) и Ni(II) приводит к появлению новых пиков при  $-0.34$  В и  $-0.78$  В, однако они не мешают определению кадмия. Ионы  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ , взятые в соотношении A:Cd = 10:1, не влияют на величину тока кадмия.

Разработана методика определения кадмия в присутствии 4-ФТСК в речной воде (р. Прут) с предварительным накоплением (табл. 1).

**Таблица 1**

Определение кадмия в воде р. Прут.  $P=0,95$  и  $n=4$

Метод	Найдено, мкг/л
Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) без накопления	$1,38 \pm 0,1$
ИВА с накоплением	$1,46 \pm 0,11$
Атомно-адсорбционная спектроскопия (ААС)	$1,40 \pm 0,10$

Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с результатами, полученными методом ААС.

**Ключевые слова:**

инверсионная вольтамперометрия, адсорбционное накопление, тиосемикарбазоны, кадмий

**Заключение**

Исследовано электрохимическое влияние 4-фенилтиосемикарбазида на высоту пика кадмия при определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии.

Показано, что в системе Cd(II)–4-ФТСК кислый фталат калия играет роль не только буферного раствора, но способствует образованию и стабилизации электроактивных частиц. Введение фенильного радикала в молекулу ТСК увеличивает чувствительность аналитического сигнала и позволяет снизить предел определения кадмия до  $4 \cdot 10^{-9}$  М. Разработаны методы определения Cd(II) с использованием адсорбционного накопления в присутствии 4-ФТСК. Метрологические параметры предложенных методов оценены при использовании методов вольтамперометрии с накоплением (метод стандартных добавок и градуировочного графика) и атомно-адсорбционной спектроскопии.

**Литература**

1. Нейман Е.Я. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия / Е.Я. Нейман, Л.В. Драчева // Журн. аналит. хим. 1990. Т. 45, № 2. С. 222-236.
2. Kalvoda R. Adsorptive Stripping Voltammetry in trace analysis / R. Kalvoda, M. Kopanica // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61, № 1. P. 97-112.
3. Van den Berg C.M.G. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. // J. Electroanal. Chem. 1986. № 215. P. 111-125.



4. Меряну В.Т. Определение кадмия в присутствии феррона методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии // *Bul. Acad. St. RM. St. Biol. si Chim.* 1992. № 3. P. 55-59.
5. Hu N. Studies on the adsorptive-complex wave of cadmium(II) with thiosemicarbazide / N. Hu, Q. Li, S. Lin // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* 1986. V. 7, № 12. P. 1085-1089.
6. Hu N. Studies on adsorptive voltammetry for the nickel(II)-thiosemicarbazide system/ N. Hu, Q. Li // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* 1989. V. 10, №. 8. P. 796-799.
7. Suci P. Determination of cadmium by differential pulse adsorbtive stripping voltammetry / P. Suci, M. Vega, L. Roman // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2000. № 23. P. 99-106.
8. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, Э.А. Иофа, Б.Н. Кабанов. М.: МГУ, 1952. 318 с.
9. Гороховская В.И.. Практикум по осциллографической полярографии / В.И. Гороховская, М. Гороховский. М.: Высшая школа, 1973. 112 с.



10. Дамаскин Б.Б Адсорбция органических соединений на электроде / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.Б. Батраков. М.: Наука, 1968. 62 с.
11. Laviron E. Influence de l'adsorption du depolarisant ou d'un produit de la reaction electrochimique sur les courants polarographiques. // *Bull. Soc. Chem. France.* 1968. № 5. P. 2256-2261.



T.A. Kazak, L.G. Kiriya, M.D. Revenko, I.G. Povar

## 4- PHENILTHIOSEMICARBAZIDE EFFECT ON CADMIUM PEAK HEIGHT IN STRIPPING CATHODIC VOLTAMMETRY

The electrochemical behaviour of cadmium ions in the presence of 4-phenylthiosemicarbazide (4-PhTSC) has been investigated. In the presence of potassium hydrogen phthalate as a background electrolyte (pH 4)  $Cd^{2+}$  forms a complex with 4-PhTSC that is reduced at the dropping-mercury electrode giving a peak at the potential of 0.68 V. The involvement of

phenyl radical in the molecule of thiosemicarbazide increases the sensitivity of the analytical signal and reduces the limit of cadmium determination to  $4 \cdot 10^{-9}$  M. The method of cadmium determination by using the adsorptive accumulation in the presence of 4-PhTSC in the Prut river waters has been developed. Metrological parameters of the

developed method have been evaluated by means of the accumulation voltammetry and with the atomic absorption spectroscopy.

**Key words:** stripping cathodic voltammetry, adsorption accumulation, cadmium, phenilthiosemicarbazide