

ОПРЕДЕЛЕНИЕ кадмия в ПРИСУТСТВИИ S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида **МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ** **в ВОДАХ р. ПРУТ**

Исследовано электрохимическое поведение ионов кадмия в присутствии S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом. В присутствии 0,1 М хлорида калия (KCl) в качестве фонового электролита при pH 5,5 Cd(II) образует комплекс с S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом (L), который восстанавливается на ртутно-капающем электроде и дает пик при потенциале $-0,71$ В. В присутствии данного лиганда предел обнаружения кадмия при накоплении на ртутном электроде в течение 30 с достигает $1 \cdot 10^{-8}$ М. Разработан метод определения кадмия при помощи адсорбционного накопления в присутствии S-метилизотиосемикарбазона-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида в водах р. Прут. Определены метрологические параметры разработанного метода посредством накопительной вольтамперометрии совместно с атомно-абсорбционной спектроскопией.

Введение

В последние годы особое внимание уделяется физико-химическим методам обнаружения и количественного определения тяжелых металлов в различных промышленных продуктах. Аналитики разрабатывают методики, с помощью которых осуществляют строгий контроль над составом и качеством этих продуктов. Развиваются и применяются для определения токсичных металлов методы инверсионной вольтамперометрии с использованием накопления комплексов металлов с органическими лигандами [1, 2]. Нашей лабораторией осуществляется уже больше 10 лет контроль над качеством и составом различных вод и продуктов питания [3-10].

Кадмий был определен в присутствии феррона (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота), образуя волну восстановления при потенциале $-0,85$ В (насыщенный каломельный электрод, НКЭ), на

Т.А. Казак*,
кандидат химических наук,
доцент, старший научный сотрудник,
Институт химии Академии наук Республики Молдова

ртутно-капельном электроде, при pH 9,6, на фоне 0,2 М KCl. Между током восстановления комплексов и содержанием кадмия в растворе сохраняется прямолинейная зависимость в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ – $2,5 \cdot 10^{-7}$ М. С тиосемикарбазидом на фоне 0,4 М гидрофталата калия кадмий образует комплекс, который адсорбируется на ртутной капле и дает волну восстановления при потенциале $-0,65$ В (НКЭ) при pH 4. При использовании осциллополярграфического метода достигнутый предел обнаружения кадмия составил $3,6 \cdot 10^{-8}$ М.

Целью настоящей работы является изучение электрохимического поведения кадмия в присутствии S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида, определение кадмия методом катодной инверсионной вольтамперометрии с накоплением и разработка методики определения кадмия в различных продуктах.

Материалы и методы исследования

Использовали осциллографический полярограф ОР модель 3. Измерения проводили в термостатированной трехэлектрод-

Адрес для корреспонденции: cazacatiana@gmail.com

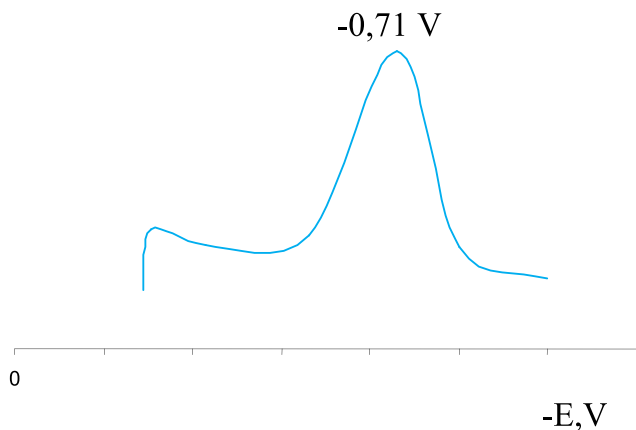


Рис. 1. Вольтамограмма комплекса Cd – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид (0,2 М KCl + 5·10⁻⁵ L + 6·10⁻⁶ Cd(II), pH 5,5).

ной ячейке (25±0,2 0C). Индикаторным электродом служил ртутный капаящий m = 1,156·10-3г/с, электрод сравнения – НКЭ, вспомогательный – ртутное дно. Накопление осуществляли на стационарном электроде SMDE-1. Кислород из растворов удаляли продуванием электролитического водорода. Стандартный раствор кадмия готовили по ГОСТ 26933-86 п. 3.6. Накопление кадмия на ртутном катоде проводили при перемешивании раствора.

Ключевые слова:

инверсионная адсорбционная вольтамперометрия, S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид, кадмий

Результаты и их обсуждение

Кадмий образует комплекс с S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом, который восстанавливается на ртутном электроде, давая пик при потенциале -0,718 В (рис. 1). Вольтамограмма комплекса, ток пика и потенциал восстановления (табл. 1) остаются почти без изменений в растворах разных электролитов – 0,1

Таблица 1

Ток пика и потенциал восстановления комплекса Cd(II) – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид в растворах разных электролитов

фоновый электролит	0,1 М KCl	0,1 М NaClO ₄	0,1 М Гидрофталат калия (ГФК)
E _p	-0,71 V	-0,75 V	-0,72 V
I _p	0,90 мкА	0,93 мкА	0,84 мкА

М KCl, 0,1 М NaClO₄ и 0,1 М гидрофталата калия.

Комплекс кадмия с S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом восстанавливается при потенциалах -0,71 В, -0,75 В и -0,72 В, соответственно. Наклон прямой в координатах lg I_p – lg V (X) равен 0,85. Данный показатель, полученный экспериментально, характеризует электрохимические процессы, которые протекают на поверхности ртутного электрода последовательно с адсорбции комплекса за счет диффузии [11, 12]. Этот факт был подтвержден и при снятии 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 0,1 М KCl и S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид, снижают период капания капилляра (кривая 3). Значительное снижение катодных ветвей кривых 2 и 3 свидетельствует о том, что S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид и его комплекс с кадмием адсорбируются в катионной форме.

Зависимости pH раствора позволяют выявлять факт, что в диапазоне pH 4-6 потенциал восстановления и высота пика комплекса не изменяются, что позволило считать pH 5,5 оптимальным для дальнейшей работы.

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

Степень покрытия электрода адсорбированными частицами $\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{макс}}$, где Γ – количество адсорбируемого вещества, приходящегося на 1 см² поверхности электрода для концентрации C, $\Gamma_{\text{макс}}$ – тот же параметр при максимальной адсорбции.

Из наклона прямой зависимости $\lg \theta / (1-\theta) \times C$ от θ , уравнения прямой $y = 1,1486 x + 2,0785$ R² = 0,989 найдено значение аттракционной постоянной $y = 2,3 \text{ tg } a/2$, равное 1,32. Положительное значение этой величины указывает на то, что между адсорбированными частицами

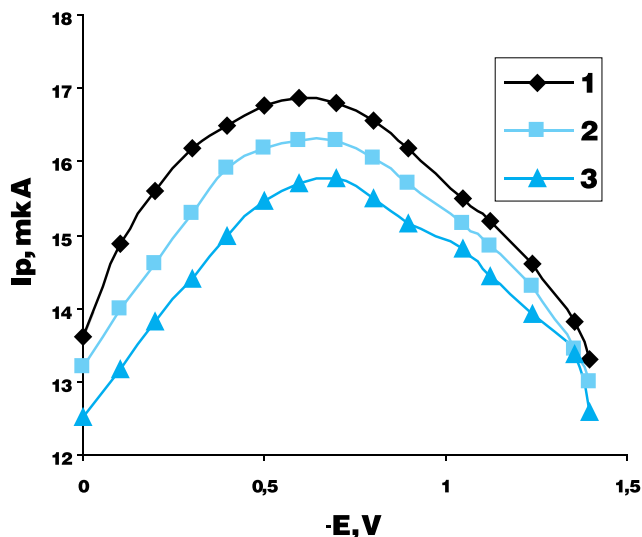


Рис. 2. Зависимости времени капания ртути из капилляра от потенциала электрода в растворах:

- 1) 0,1 М КСl
- 2) 0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-5}$ М L
- 3) 0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-5}$ М L + $5 \cdot 10^{-5}$ М Cd(II).

Таблица 2

Определение кадмия после его адсорбционного накопления в виде комплекса Cd(II) – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид на поверхности электрода в речной воде (р..Прут). Р = 0,95 и n = 5

Метод	Найдено, мкг/л
Инверсионная вольтамперометрия с накоплением	1,52±0,15
Атомно-абсорбционная спектроскопия	1,48±0,12

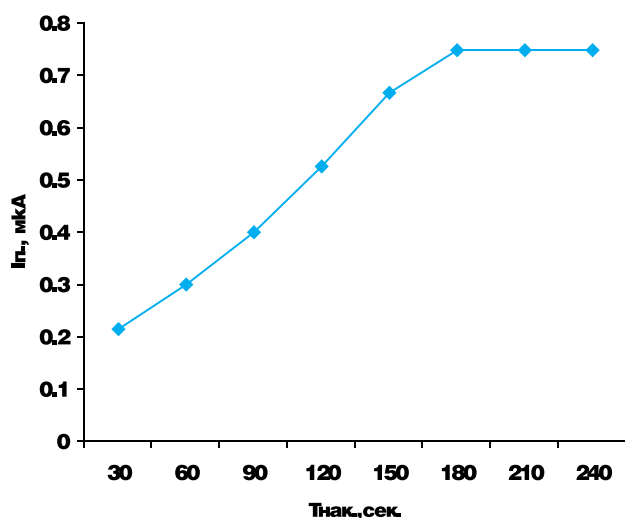


Рис. 3. Зависимость величины тока от времени накопления комплекса Cd – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид на ртутном капаящем электроде (0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-6}$ М L, $5 \cdot 10^{-7}$ М Cd(II)).

на поверхности электрода существует взаимное притяжение.

Из изотермы Фрумкина рассчитана и константа адсорбционного равновесия В, равная $1,18 \cdot 10^2$ л/моль. Исходя из площадей пиков рассчитано количество электричества (Q) для различных концентраций комплексов в растворе. Найдена максимальная поверхностная концентрация комплексов на электроде $\Gamma_{\text{макс}} = 2,57 \cdot 10^{-11}$ моль/см². Рассчитана доля поверхности электрода, приходящаяся на одну комплексную частицу $S = 589 \text{ \AA}^2$.

Свободная энергия Гиббса (ΔG), была рассчитана из уравнения $V = (1/55,5) \cdot \exp(-\Delta G/RT)$. Полученный результат $-20,48$ кДж/мол указывает на то, что данный процесс является адсорбционным. Из наклона прямой зависимости $E_p - \lg V$ было рассчитано значение αn , которое составляет 0,84.

Зависимость величины тока от времени накопления приведена на рис. 3.

Экспериментальные данные позволили

установить, что при 30 с. накопления минимально определяемая концентрация составляет $2 \cdot 10^{-8}$ М, а без накопления определяемая концентрация достигает $1 \cdot 10^{-7}$ М в присутствии этого лиганда. Оптимальное время накопления не должно превышать 3 мин. Величина тока зависит от потенциала накопления и от концентрации S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида – оптимальный потенциал накопления и концентрация лиганда составляют, соответственно, $-0,35 \div -0,40$ В и

$5 \cdot 10^{-5}$ М. Из амперометрического титрования было выявлено отношение Cd(II):лиганд, которое составляет 1:1 (рис. 4).

Для установления селективности метода изучалось влияние различных ионов металлов и некоторых анионов на макси-

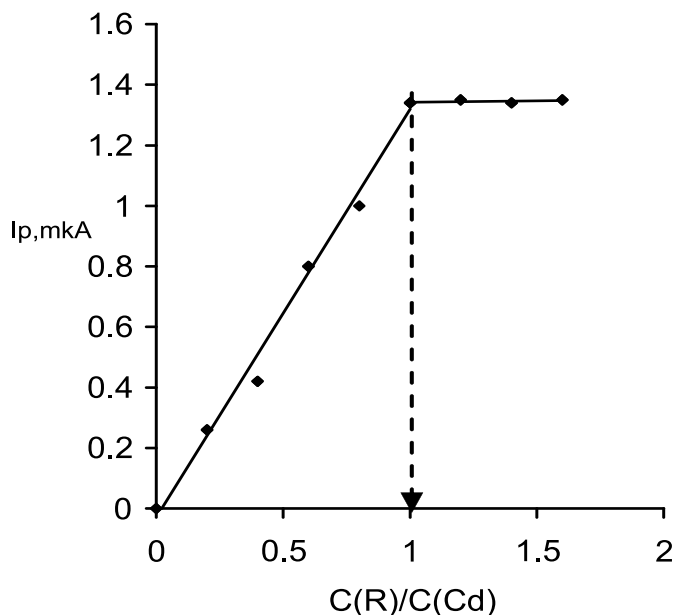


Рис. 4 Амперометрическое титрование раствора кадмия(II) с лигандом (0,1 М КСl + $5 \cdot 10^{-6}$ М Cd(II), pH 5,5; скорость подачи потенциала – 1 В/с, $t_{\text{зад}}$ – 10 с, $E_{\text{нач}}$ – 0,35 В).

мальный ток кадмия. Ионы Cu(II), Co(II), Fe(III), Pb(II) и Ni(II), взятые в молярном отношении Cd:Me от 1:1 до 1:10, не мешают определению кадмия. Ионы CH_3COO^- , I⁻, Br⁻, SCN^- , взятые в соотношении анион :Cd = 10:1, не влияют на величину тока кадмия.

На основе проведенных исследований была разработана методика определения кадмия после его адсорбционного накопления в виде комплекса с S-метилизотиосемикарбазон-

5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегидом на поверхности электрода в речной воде (р.Прут) (табл. 2).

Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с результатами, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии.

Заключение

Исследовано электрохимическое поведение кадмия в присутствии S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида при определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии.

Показано, что в системе Cd(II) – S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегид при накоплении увеличивается чувствительность аналитического сигнала и снижается предел обнаружения кадмия до 2×10^{-8} М. Разработан метод определения Cd(II) с использованием адсорбционного накопления в присутствии S-метилизотиосемикарбазон-5-терц-бутил-2-(терц-бутил-тио)бензен-1,3-диальдегида. Метрологические параметры предложенных методов оценены при использовании методов вольтамперометрии с накоплением (метод стандартных добавок и градуировочного графика) и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Автор выражает благодарность д.х.н. Лозану В. и д.х.н. Коку М. за помощь в синтезе данного лиганда.



Литература

1. Mohammad B.Gh. Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein blue / Mohammad B.Gh., Ali S., Shahriar A. // *Electroanalysis*. 2007. V. 19. № 15. P. 1609-1615.
2. Lu J. Adsorption voltametry of the vanadium-2-(5'-bromo-2'-pyridilazo)-5-diethylaminophenol / Lu J., Jin W., Wang Sh. // *Analytica Chimica Acta*. 1990. V. 238. P. 375-381.
3. Казак Т.А. Влияние 4-фенилтиосемикарбазида на высоту пика кадмия при его определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии в водах реки Прут / Т.А. Казак, Л.Г. Кирияк, М.Д. Ревенко, И.Г. Повар // *Вода: химия и экология*. 2011. № 9 С. 67-71.
4. Cazac T. The electrochemical behavior of $[Cu_2(DH)_4 \text{ g.g-bpy}]$ by cyclic and adsorptive stripping voltammetry / T. Cazac, E. Coropceanu, R. Săndulescu, L. Croitor // *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, seria Chemia*. 2011. LVI. 2. P. 29-37.
5. Povar I. Adsorptive – catalytic determination of vanadium in solutions of 2,3-dihydroxybenzaldehyde and bromate – ions / I. Povar, T. Cazac, L. Chiriac, R. Sandulescu // *J. Electroanal. Chem.*. 2011. № 661. P. 275-279.
6. Chiriac L. The influence of thiosemicarbazone 2,3-dihydroxybenzaldehyde on catalytic currents in the system molybdenum (VI) – potassium chlorate in acid sulfate solutions / L. Chiriac, T. Cazac, I. Povar, M. Revenco. // *Chem. J. Moldova*. 2011. № 6 (1). P. 52-56.
7. Казак Т. Вольтамперическое поведение меди в присутствии тиосемикарбазиддвухуксусной кислоты // *Исследования в области химии*. Институт химии АНМ, Кишинев, Наука. 2003. Т. I I. С. 209-213.
8. Казак Т. Определение свинца методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в присутствии семикарбазон кинолинальдегиды // *Известия МГУ. Раздел химико-биологических наук*. Кишинев. 2001. С. 224-226.
9. Merean V. New reagent for determination of trace amounts of copper in drinking waters by adsorptive stripping voltammetry / V. Merean, M. Revenco, T. Cazac // *Известия МГУ. Раздел химико-биологических наук*. Кишинев. 2000. P. 377- 379.
10. 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.
11. Гороховская В.И. Практикум по осциллографической полярографии / В.И. Гороховская, М. Гороховский // М.: Высшая школа, 1973. 112 с.
12. Фрумкин А.Н.. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С., Багоцкий, З.А.Июфа, Б.Н.Кабанов М.: Изд-во МГУ, 1952. 318 с.

T.A. Kazak

DETERMINATION OF CADMIUM IN THE PRESENCE OF S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY IN WATER OF THE PRUT RIVER

Voltammetric behavior of the complex of cadmium with S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd in KCl 0.1M solution (pH 5.5) has been examined. It has been demonstrated, that the electrode process was accompanied by adsorption of the ligand and formed cadmium-ligand complexes. The cadmium complex accumulation has been carried out at the potential -0.71 V (saturated calomel electrode (SCE) — a reference electrode) in a solution with pH 5.5 in the presence of $5 \cdot 10^{-5}$ M S-metilzotiosemicarbazona-5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd and 0.1M KCl. The detection limit for accumulation time of 30s is $1 \cdot 10^{-8}$ M. The proposed method has been used for determination of cadmium in water.

Key words: cathodic stripping voltametry, cadmium, S-metilzotiosemicarbazon 5-tert-butyl-2-(tert-butyl-tio) benzen-1,3-dialdehyd