BEZPOŚREDNIA ANALIZA ŚLADOWYCH STĘŻEŃ WANADU METODĄ ADSORPCYJNEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ Z UŻYCIEM RÓŻNYCH ELEKTROD PRACUJĄCYCH



Edyta Wlazłowska, Marzena Adamczyk, Małgorzata Grabarczyk

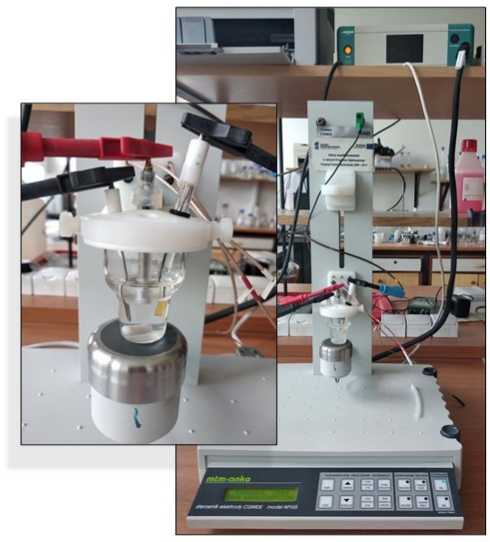
Katedra Chemii Analitycznej, Instytut Nauk Chemicznych,
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

V
23
vanadium

Wanad jest pierwiastkiem przejściowym, przyjmującym wszystkie stopnie utleniania z przedziału od -1 do +5, przy czym związki, w których wanad przyjmuje wartościowość +5 są jednocześnie najtrwalsze i najbardziej szkodliwe. Ekspozycja na podwyższone stężenia tych związków wywołuje objawy zatrucia ostrego lub przewlekłego w zależności od drogi, dawki i czasu ekspozycji. Toteż koniecznym jest oznaczanie śladowych ilości wanadu(V) w próbkach pochodzących ze środowiska. Analizę taką można przeprowadzić z wykorzystaniem adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej (AdSV) będącej jedną z elektrochemicznych technik bezpośredniego oznaczania jonów metali w próbkach wód środowiskowych. W literaturze można odnaleźć szereg procedur woltamperometrycznego oznaczania V(V). Procedury te opierają się na wykorzystaniu takich elektrod pracujących jak: wisząca kroplowa elektroda rtęciowa [1], filmowa elektroda rtęciowa [2], elektroda z odnawialnym filmem amalgamatu srebra [3], złota mikroelektroda z powłoką rtęciową [4], błonkowa elektroda bizmutowa [5], elektroda z czarnej pasty acetylenowej [6] oraz błonkowa elektroda ołowiowa [7]. Poniżej zaprezentowano najnowszą procedurę oznaczania V(V) opartą na wykorzystaniu błonkowej elektrody ołowiowej.

Adsorpcyjna woltamperometria stripingowa

- pomiar oparty jest na adsorpcyjnym nagromadzeniu kompleksów V(V)-kupferron na otrzymywanej *in situ* elektrodzie ołowiowej
  - niska granica wykrywalności $3{,}2 \times 10^{-10}$ M dla całkowitego czasu pomiaru poniżej 1 minuty
    - liniowość w zakresie stężeń od 1×10^{-9} do 7×10^{-8} M



Procedura pomiarowa

Pomiary metodą AdSV prowadzono w nieodtlenionym roztworze zawierającym 0,3 M bufor octanowy o pH = 5,6; 3×10^{-4} M Pb(II) i 7×10^{-4} M kupferron. Na pojedynczy pomiar woltamperometryczny składają się następujące etapy:

tworzenie filmu ołowiu na powierzchni elektrody z węgla szklistego przy potencjale -1,1 V przez 20 s

nagromadzanie na drodze adsorpcji kompleksu Mo(VI)-kupferron na elektrodę pokrytą filmem ołowiu przy potencjale -0,6 V przez 30 s

rejestracja sygnału analitycznego w wyniku zmiany potencjału od -0,6 do -0,9 V

Aparatura pomiarowa:

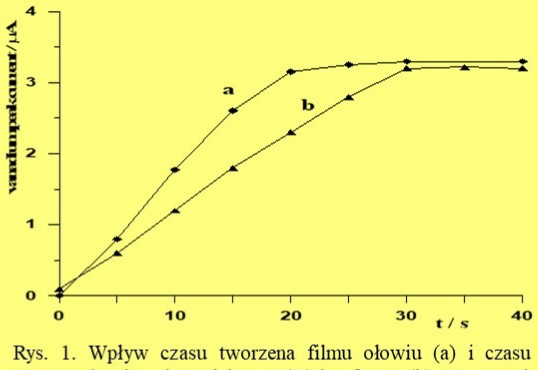
- Analizator µAutolab (Utrecht, Holandia)
- Układ trójelektrodowy, w skład którego wchodzą:
  - elektroda z węgla szklistego w trakcie pomiaru pokrywana filmem Pb (elektroda pracująca)
  - elektroda platynowa (elektroda pomocnicza)
  - elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl (elektroda odniesienia)

Optymalizacja parametrów procedury

Stężenie kupferronu - Badanie wpływu stężenia kupferronu na wysokość piku wanadu przeprowadzono w zakresie stężeń od 5×10^{-6} do 1×10^{-3} M. Pik wanadu pojawia się przy stężeniu kupferronu 1×10^{-5} M, a następnie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kupferronu do 7×10^{-4} M. Dalszy wzrost stężenia kupferronu nie wpływa na sygnał V(V).

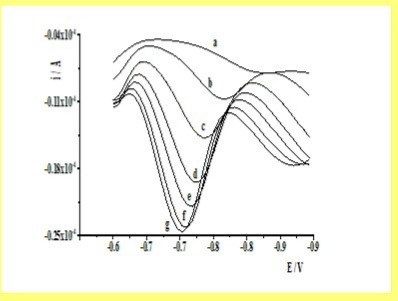
Warunki nagromadzania filmu Pb i adsorpcji kompleksu V(V)-kupferron - Wpływ potencjału tworzenia błonki ołowiu na sygnał wanadu badano w zakresie od -1,3 do -0,8 V. Najwyższy sygnał V(V) uzyskano przy potencjale -1,1 V, który wybrano jako optymalny. Kolejno zbadano, w jaki sposób czas nagromadzania filmu ołowiu wpływa na wysokość piku wanadu. Wyniki wskazują, że prąd piku V(V) wzrasta wraz z wydłużaniem czasu do 20 s, a przy dłuższym czasie pik wanadu pozostaje stały.

Następnie dokonano optymalizacji potencjału adsorpcji kompleksu V(V)-kupferron poprzez zmianę w zakresie od -0,75 do -0,5 V. Największy sygnał wanadu uzyskano przy potencjale -0,6 V i wybrano go jako optymalny. Analizując wpływ czasu nagromadzania, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, stwierdzono, że prąd piku wanadu wzrasta wraz z wydłużaniem czasu nagromadzania do 30 s, podczas gdy dla dłuższego czasu nagromadzania sygnał V(V) pozostaje stały.



Rys. 1. Wpływ czasu tworzena filmu ołowiu (a) i czasu nagromadzania kompleksu V(V)-kupferon (b) na sygnał wanadu o stężeniu 1×10^{-8} M.

Stężenie Pb(II) - Minimalne stężenie ołowiu, przy którym możliwe było uzyskanie sygnału wanadu to 1×10^{-4} M, przy czym sygnał V(V) rośnie wraz ze wzrostem stężenia ołowiu w roztworze do 3×10^{-4} M, a dalszy wzrost stężenia jonów Pb(II) w roztworze nie ma wpływu na sygnał wanadu, który ustala się na stałym poziomie. Dodatkowo, w miarę wzrostu stężenia ołowiu, sygnał wanadu przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych.



Rys. 2. Woltamperogramy przedstawiające wpływ stężenia Pb(II) na sygnał wanadu o stężeniu 5×10^{-8} M. Stężenia Pb(II) wynoszą: (a) 5×10^{-5} M; (b) 1×10^{-4} M; (c) $1{,}5 \times 10^{-4}$ M; (d) 2×10^{-4} M; (e) $2{,}5 \times 10^{-4}$ M; (f) 3×10^{-4} M; (g) $3{,}5 \times 10^{-4}$ M.

pH i stężenie elektrolitu podstawowego - Wpływ pH buforu badano w zakresie pH od 3,7 do 5,6 i stwierdzono, że wraz ze wzrostem kwasowości roztworu sygnał wanadu maleje, dlatego też pH 5,6 wybrano jako optymalne. Następnie zbadano jak stężenie buforu octanowego o pH = 5,6 wpływa na sygnał V(V). Pomiary prowadzono w zakresie stężeń buforu octanowego od 0,05 do 0,3 M. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia buforu sygnał wanadu nieznacznie wzrósł. Biorąc pod uwagę, że im wyższe stężenie buforu, tym lepsza stabilizacja pH podczas analizy próbki rzeczywistej, jako optymalne zaproponowano stężenie 0,3 M.

Literatura:

[1] S. Abassi, H. Khani, R. Sahraei, Food Anal. Methods, 5 (2012) 272.
[2] G.M. Greenway, G. Wolfbauer, Anal. Chim. Acta , 312 (1995) 15.
[3] R. Piech, B. Baś, B. Paczosa-Bator, W.W. Kubiak, J. Electroanal. Chem., 633 (2009) 333.
[4] R. Dansby-Sparks, J.Q. Chambers, Z.L. Xue, Anal. Chim. Acta, 643 (2009) 19.
[5] J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, Y. Lin, O.A. Sadik, Talanta, 69 (2006) 914.
[6] P. Deng, J.J. Fei, Y.I. Feng, J. Electroanal. Chem., 648 (2010) 85.
[7] M. Grabarczyk, M. Adamczyk, IEEE SENSORS JOURNAL, 19 (2019) 14.