

УДК 543.552

И. К. УСКОВА,
П. Д. ХАЛФИНА**ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кемеровский государственный университет»,
Кемерово, Россия*

Проведен выбор электродов и методов их предварительной обработки для вольтамперометрического (ВА) определения аскорбиновой кислоты в присутствии тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}). Найдены параметры (область линейности и уравнение прямой) ВА-определения аскорбиновой кислоты на углеродсодержащих электродах различной структуры. Показана целесообразность использования для ВА-определения аскорбиновой кислоты с концентрацией на уровне 10^{-5} моль/дм³ сажевого электрода или СУЭ после их электрохимической обработки в водном 0,1 М растворе КОН с добавлением ацетона. Установлено, что наличие ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) с концентрациями $10^{-6} \div 10^{-5}$ моль/дм³ приводит к смещению потенциала полуволны АК в положительную область ($\sim 0,05$ В) и незначительно влияет на величину аналитического сигнала АК (уменьшение не более 7 %).

The electrodes and methods of their treatment have been selected for voltammetric analysis (VA) of ascorbic acid (AA) in the presence of heavy metals. The parameters of VA analysis such as the region of linearity and the straight line equation were revealed. The practicability to use the carbon or glassy carbon electrodes electrochemically treated in 0.1 M KOH solution with the addition of acetone has been shown for VA-determination of AA in the region of its concentrations about 10^{-5} mol/dm³. It was established that the presence of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ions in concentrations $10^{-6} \div 10^{-5}$ mol/dm³ adduces to a shift of a half-wave potential of AA to the positive region (~ 0.05 V) and insignificantly affects the magnitude of the analytical AA signal (the diminishing is less than 7 %).

Ключевые слова: вольтамперометрическое определение, аскорбиновая кислота, тяжелые металлы, потенциал полуволны.

Key words: voltammetric analysis, ascorbic acid, heavy metals, half-wave potential.

Аскорбиновая кислота (АК) широко используется как антиоксидант в пищевой промышленности и в фармакологии. Под влиянием высоких температур, кислорода, хинонов, некоторых антибиотиков и особенно в присутствии тяжелых металлов АК легко разрушается [1]. Химические и физико-химические методы анализа (титриметрический, фотометрический, хроматографи-

ческий) определяют АК на уровне 10^{-3} – 10^{-2} моль/дм³, однако оценить изменение ее концентрации в присутствии тяжелых металлов (~ 10 мг/дм³) этими методами невозможно.

Вольтамперометрия (ВА) позволяет определять АК в требуемом диапазоне концентраций по ее окислению на твердых электродах, электроаналитические свойства которых существенно зависят от способа их предварительной подготовки (природа и количество активных центров, образующихся на поверхности электрода) [2]. Перспективным методом для обработки (модификации) поверхности электрода является электрохимическая обработка (ЭХО) с использованием внешнего источника тока и электролита определенного состава [3].

Цель данной работы заключалась в подборе электродов и методов их предварительной обработки для вольтамперометрического определения АК в присутствии тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Количественное определение аскорбиновой кислоты методом прямой ВА проводили на «Анализаторе вольтамперометрическом ТА-4», представляющем собой комплекс из вольтамперометрического прибора и IBM – совместного персонального компьютера с установленным пакетом программ «ТА-4». Для ВА-исследований применяли трехэлектродную ячейку: индикаторный – торцевой стеклоуглеродный (СУЭ) с площадью видимой поверхности $S_{\text{вид}} = 3,1 \text{ мм}^2$, графитовый (ГЭ) с $S_{\text{вид}} = 13,2 \text{ мм}^2$ или сажевый (СажЭ) с $S_{\text{вид}} = 12,6 \text{ мм}^2$ электроды; электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный; вспомогательный – СУЭ. Фоновый электролит – 0,1 М раствор HCl.

Перед каждым измерением графитовый электрод полировали на сухом фильтре или модифицировали электрохимически в водном 0,1 М растворе КОН с добавлением ацетона.

Для подготовки сажевого электрода проводили многократное (не менее 15 ч) анодно-катодное циклирование в фоновом электролите в исследуемом интервале потенциалов от $-0,1$ до $-1,2$ В.

Поверхность торцевого СУЭ активировали путем механической обработки (МО) или ЭХО. Механическая обработка заключалась в полировании торца электрода суспензией $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ до зеркальной поверхности. Электрохимическую обработку СУЭ проводили стабилизированным током от внешнего источника в водных 0,1 М растворах КОН или HCl с добавлением ацетона и последующим промыванием электрода в воде для удаления оксидной пленки с поверхности электрода [3].

Стандартные растворы аскорбиновой кислоты готовили непосредственно перед проведением экспериментов растворением точной навески реактива. Стандартные растворы тяжелых металлов готовили из ГСО: 7252-96 (Pb^{2+}); 7255-96 (Cu^{2+}); 7472-98 (Cd^{2+}); 7470-98 (Zn^{2+}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция электрохимического окисления АК является одной из наиболее чувствительных к состоянию поверхности индикаторного электрода [6], что сказывается на форме ВА-кривой, положении и высоте волны. ВА-кривые, иллюстрирующие поведение в растворе АК различным образом подготовленных углеродсодержащих электродов, представлены на рис. 1.

В табл. 1 приведены экспериментально найденные параметры (область линейности и уравнение прямой) ВА-определения аскорбиновой кислоты на различных углеродсодержащих электродах. Данные свидетельствуют, что природа и способ предварительной обработки индикаторного электрода влияют на вольтамперометрическое поведение АК.

Исходя из вида ВА-кривых и близких значений потенциалов полуволны АК можно предположить, что поверхности электродов одинаково модифицируются в процессе ЭХО, несмотря на различие в структуре углеродных материалов. Смещение потенциала в катодную область ($\sim 0,1$ В) свидетельствует о более быстром электроокислении АК на электрохимически модифицированном электроде. При использовании для анализа АК механически обработанного СУЭ в области малых концентраций кислоты ($< 10^{-5}$ моль/дм³) наблюдается появление аналитического сигнала, однако он практически не зависит от концентрации АК в определенном интервале ее значений. Данный факт свидетельствует о невозможности количественного анализа аскорбиновой кислоты при ее содержании в растворе менее $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Электрохимическая модификация СУЭ в растворе HCl + ацетон обеспечивает достижение максимальной чувствительности, однако при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты до 10^{-4} моль/дм³ ВА-кривые усложняются дополнительными сигналами, что затрудняет корректное измерение аналитического сигнала АК.

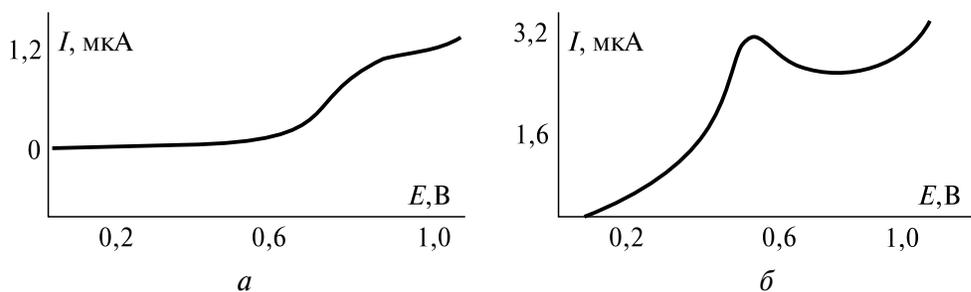


Рис. 1. ВА-кривые системы аскорбиновая кислота в 0,1 М растворе HCl – индикаторный углеродсодержащий электрод, обработанный:
а – механически (*S*-образная форма кривой);
б – электрохимически (пикообразная форма)

Таблица 1

**Параметры вольтамперометрического определения АК
на углеродсодержащих электродах**

Электрод (подготовка)	Вид ВА-кривой	Потенциал (полуволны/ пика), В	Область линейности $c \cdot 10^{-5}$, моль/дм ³	$I = ac + b$
ГЭ (МО)	s-образная	0,80 ± 0,05		$I = 0,230c + 0,104$
ГЭ (ЭХО в КОН + ацетон)	пикообразная	0,55 ± 0,05		$I = 1,145c + 0,555$
СажЭ	s-образная	1,00 ± 0,05	0,65 – 41,0	$I = 0,747c + 0,046$
СУ (МО)	пикообразная	0,76 ± 0,05	1) 0,43 – 6,17 2) 6,17 – 39,10	$I = 0,126c + 0,112$ $I = 0,251c - 0,063$
СУ (ЭХО в КОН + ацетон)	пикообразная	0,68 ± 0,05	0,74 – 38,0	$I = 0,277c + 0,075$
СУ (ЭХО в HCl + ацетон)	пикообразная	0,61 ± 0,05	1) 0,52 – 1,64 2) 1,64 – 41,0	$I = 3,978c - 0,134$ $I = 0,560c + 0,495$

Исходя из характеристик ВА-определения АК на различных углеродсодержащих электродах для аналитических целей предпочтительно использование сажевого электрода, несмотря на сложность предварительной подготовки электрода к работе, или СУЭ после ЭХО в растворе КОН с ацетоном, так как при их использовании наблюдается один линейный участок на калибровочной зависимости. Однако следует отметить, что на сажевом электроде нечетко выражен конец волны АК, что может привести к искажению результатов. Дальнейшие исследования проводили на СУЭ, электрохимически модифицированном в водном 0,1М растворе КОН с добавлением ацетона.

Для изучения влияния на вольтамперометрическое поведение аскорбиновой кислоты тяжелых металлов, в присутствии которых АК окисляется или связывается в прочные комплексы [3, 4], в фоновый раствор, содержащий АК, вводили стандартный раствор смеси ионов металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} . Экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние тяжелых металлов на параметры аналитического сигнала АК

$c(Pb^{2+})$	$c(Cu^{2+})$	$c(Cd^{2+})$	$c(Zn^{2+})$	$c(АК) \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³	Потенциал полуволны АК, $E_{1/2} \pm C$, В	Ток волны АК $I \pm C$, мкА
$c \cdot 10^6$, моль/дм ³						
0,5	0,2	1,0	0,2	9,80	0,542 ± 0,018	0,444 ± 0,011
1,0	0,4	2,0	0,4	9,71	0,552 ± 0,014	0,412 ± 0,014
1,5	0,6	3,0	0,6	9,62	0,543 ± 0,011	0,420 ± 0,023
2,0	0,8	4,0	0,8	9,52	0,555 ± 0,010	0,420 ± 0
2,5	1,0	5,0	1,0	9,43	0,560 ± 0	0,415 ± 0,016
3,0	1,2	6,0	1,2	9,35	0,555 ± 0,016	0,385 ± 0,016

Окончание табл. 2

$c(\text{Pb}^{2+})$	$c(\text{Cu}^{2+})$	$c(\text{Cd}^{2+})$	$c(\text{Zn}^{2+})$	$c(\text{АК}) \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³	Потенциал полу- волны АК, $E_{1/2} \pm C$, В	Ток волны АК $I \pm C$, мкА
$c \cdot 10^6$, моль/дм ³						
3,5	1,4	7,0	1,4	9,26	$0,562 \pm 0,006$	$0,420 \pm 0$
4,0	1,6	8,0	1,6	9,17	$0,572 \pm 0,010$	$0,428 \pm 0,028$
4,5	1,8	9,0	1,8	9,10	$0,576 \pm 0,010$	$0,416 \pm 0,011$
5,0	2,0	10,0	2,0	9,00	$0,578 \pm 0,010$	$0,416 \pm 0,011$

Из полученных экспериментальных результатов следует, что наличие тяжелых металлов в интервале изучаемых концентраций, практически не влияет на процесс электрохимического окисления АК, так как смещение положения потенциала полуволны в положительную область составляет $\sim 0,04$ В, а уменьшение величины аналитического сигнала АК составляет не более 7 %.

Согласно литературным данным наиболее существенное влияние на аналитический сигнал АК оказывают ионы меди [3, 6]. В связи с этим детально изучено влияние ионов меди(II) на ВА-поведение АК. Экспериментальные результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что увеличение концентрации ионов меди(II) практически не влияет на ВА-поведение АК: наблюдается незначительное смещение потенциала в анодную область, при этом величина волны АК практически не изменяется (уменьшение составляет не более 10 %, что связано с уменьшением концентрации аскорбиновой кислоты за счет разбавления раствора).

Таблица 3

Влияние ионов меди на параметры аналитического сигнала АК
($c(\text{АК}) = 5 \cdot 10^{-4}$ М)

Соотношение концентраций $c(\text{Cu}) : c(\text{АК})$	Потенциал полуволны АК, $E_{1/2} \pm C$, В	Ток волны АК $I \pm C$, мкА
1 : 25	$0,666 \pm 0,005$	$2,000 \pm 0,005$
1 : 5	$0,668 \pm 0,010$	$1,977 \pm 0,011$
1 : 3	$0,696 \pm 0,009$	$1,963 \pm 0,008$
1 : 2	$0,700 \pm 0,010$	$1,918 \pm 0,010$
1 : 1	$0,708 \pm 0,014$	$1,804 \pm 0,010$

ВЫВОДЫ

1. Для ВА-определения аскорбиновой кислоты с концентрацией на уровне 10^{-5} моль/дм³ предлагается использование сажевого электрода или СУЭ после их электрохимической обработки в 0,1 М водном растворе КОН с добавлением ацетона.

2. Наличие ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) с концентрациями $10^{-6} \div 10^{-5}$ моль/дм³ приводит к смещению потенциала полуволны АК в положительную область ($\sim 0,05$ В) и незначительно влияет на величину аналитического сигнала АК (уменьшение не более 7 %). При соотношении концентрации $c(Cu) : c(АК)$ от 1 : 25 до 1 : 1 положение потенциала полуволны и величина аналитического сигнала аскорбиновой кислоты не изменяются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Вадова В. А., Меньшиков В. Н., Янишевская М. В.* Об изменчивости химического состава шиповника : в кн. : Витамины в теории и практике. Т. 3, вып. 1, сб. 2. М.–Л., Пищепромиздат, 1941.
2. *Chen P., McCreery R. L.* // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 3958–3965.
3. *Невоструев В. А., Килина И. К., Булгакова О. Н.* [и др.] // *Журн. аналит. хим.* 2000. Т. 55, № 1. С. 1–5.
4. *Голубицкий Г. Б., Будко Е. В., Басова Е. М.* [и др.] // *Журн. аналит. хим.* 2007. Т. 62, № 8. С. 823–828.
5. *Фарайзаде М. А., Нагизаде С.* // *Журн. аналит. хим.* 2003. Т. 58, № 10. С. 1037–1043.
6. *Скворцова Л. И., Александрова Т. П., Тарасова В. А.* [и др.] // *Журн. аналит. хим.* 2005. Т. 60, № 12. С. 1284–1295.

Поступила в редакцию 09.04.2012.