

нормирования труда. При этом необходимо учитывать, что с уменьшением затрат труда снижаются затраты и на оборудование, энергоносители, рабочую силу и т.д.

Литература

1. Локтев, В.Г. Нормирование труда: состояние, проблемы, перспективы / В.Г. Локтев. — Минск: БГЭУ, 2000. — 232 с.
2. Организация труда / под общ. ред. А.С. Головачева. — Минск, 2004. — 275 с.

Н.П. Матвейко,

доктор химических наук, профессор;

А.М. Брайкова,

кандидат химических наук, доцент;

А.В. Бусел,

доктор технических наук, профессор

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Представлены результаты исследований совместного определения Pb, Cd, Cu, Zn методом инверсионной вольтамперометрии в зависимости от содержания в фоновом электролите ортофосфорной кислоты и нитрата калия, потенциала и времени концентрирования металлов. Показано, что определение Pb, Cd, Cu, Zn в одной пробе возможно в фоновом электролите, содержащем 0,0005 моль/дм³ ортофосфорной кислоты и 0,05 моль/дм³ нитрата калия, при потенциале концентрирования 1350 мВ и скорости развертки потенциала 400 мВ/с. Обработкой результатов исследований с помощью метода математической статистики установлено, что разработанная методика позволяет определять при одновременном присутствии Pb, Cd, Cu, Zn в интервале концентраций от 3 до 120 мкг/дм³ с относительной погрешностью, не превышающей 12 %, стандартным отклонением не более 0,62 и доверительным интервалом в пределах $\pm 0,77$ мкг/дм³.

Предисловие

Одним из важнейших показателей безопасности продукции является содержание токсичных элементов. Среди наиболее распространенных и значимых токсичных элементов следует назвать свинец, кадмий, медь и цинк (Pb, Cd, Cu и Zn). Содержание указанных металлов в обязательном порядке нормируется техническими нормативными правовыми актами (ТНПА) и контролируется в пищевой и многих видах промышленной продукции [1, 2].

Для определения содержания свинца, кадмия, меди и цинка применяют метод атомно-абсорбционной спектроскопии либо метод инверсионной вольтамперометрии [3—5]. Метод инверсионной вольтамперометрии имеет ряд преимуществ перед методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Прежде всего, это на порядок более низкая стоимость оборудования, существенно меньшие затраты времени на проведение анализа, более низкая стоимость, простота выполнения анализа, возможность одновременного определения нескольких элементов в одной пробе [4, 5].

Для определения содержания в продукции свинца, кадмия, меди и цинка методом инверсионной вольтамперометрии применяют вольтамперометрические комплексы

марки АВА-2 (АВА-3) и ТА-4, которые серийно производятся НПО «Люмэкс» (г. Санкт-Петербург) и НПП «Томьаналит» (г. Томск) соответственно. Аттестованные методики одновременного определения свинца, кадмия, меди и цинка в одной пробе с помощью анализаторов ТА-4 и АВА-3 основаны на использовании водных растворов фоновых электролитов, содержащих уксусную или хлороводородную кислоту [6, 7]. Низкое значение рН таких электролитов затрудняет электрохимическое концентрирование цинка из-за протекания конкурирующего процесса выделения водорода. Это не позволяет получать воспроизводимые и надежные результаты анализа и часто приводит к существенной относительной погрешности определения цинка (около 50 %). Использование нейтральных или щелочных растворов фонового электролита невозможно, поскольку электрохимическое накопление металлов в таких условиях не происходит. В этой связи поиск необходимых составов фоновых электролитов и разработка на их основе методик совместного определения свинца, кадмия, меди и цинка являются актуальными и представляют научный интерес.

Методика исследований

Все исследования проводились с применением анализатора вольтамперметрического марки АВА-2, сопряженного с компьютером и оснащенного углесталловым индикаторным электродом. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный полуэлемент, вспомогательного — платиновую проволоку. Растворы электролитов готовили на дважды перегнанной воде (бидистилляте) из реактивов марки «ХЧ». Анализ растворов во всех исследованиях проводили методом добавок.

Определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперметрии требует оптимизации качественного и количественного состава фонового электролита, потенциала и продолжительности накопления определяемого металла, скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой.

Исследования, выполненные нами ранее, показали, что совместное определение цинка и кадмия целесообразно проводить с использованием фонового электролита, содержащего ортофосфорную кислоту и нитрат калия. Поэтому в настоящей работе с целью выбора состава электролита были исследованы водные растворы, содержащие указанные выше вещества в различных соотношениях. Составы фоновых электролитов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы фоновых электролитов для совместного определения цинка, кадмия, свинца и меди

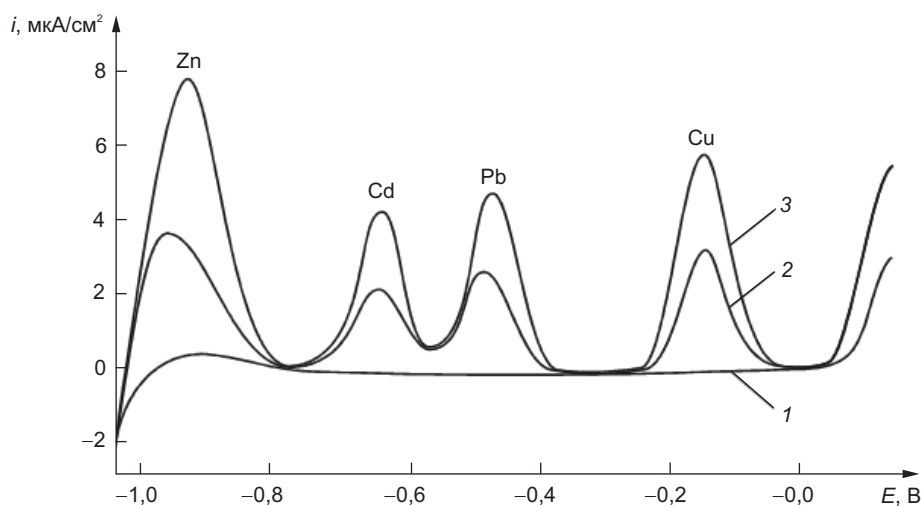
Номер электролита	Содержание ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), моль/дм ³	Содержание нитрата калия (KNO_3), моль/дм ³	Номер электролита	Содержание ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), моль/дм ³	Содержание нитрата калия (KNO_3), моль/дм ³
1	0,01	0,1	7	0,01	0,05
2	0,005	0,1	8	0,005	0,05
3	0,001	0,1	9	0,001	0,05
4	0,0005	0,1	10	0,0005	0,05
5	0,0001	0,1	11	0,0001	0,05
6	0,00005	0,1	12	0,00005	0,05

При выборе фонового электролита были использованы стандартные образцы растворов, содержащие по 27 мкг/дм³ каждого из определяемых элементов.

Результаты исследований и их обсуждение

Для всех составов фоновых электролитов были зарегистрированы вольтамперные кривые фона, пробы и пробы с добавкой при потенциалах накопления (минус) 1270, 1280, 1290, 1300, 1310, 1320, 1350, 1360, 1400 мВ. Анализ полученных результатов показал, что в фоновых электролитах № 1—3, 7—9 при любых потенциалах накопления на анодных вольтамперных кривых имеется лишь три максимума тока окисления, отвечающие меди, свинцу и кадмию. Концентрирование цинка не происходит, и его определение невозможно. В фоновых электролитах № 4, 5, 10, 11 на вольтамперных кривых имеются четыре максимума тока, если концентрирование металлов проводить при потенциалах минус 1360 — минус 1280 мВ. При этом установлено, что в фоновых электролитах № 4, 5, 11 относительная погрешность определения металлов достаточно велика и составляет 50 % и более (для цинка). Также наблюдается низкая воспроизводимость результатов анализа. Наилучшие результаты были получены в фоновом электролите № 10 при потенциале концентрирования металлов минус 1350 мВ. При потенциалах положительнее минус 1280 мВ концентрирование цинка не происходит, а при потенциалах отрицательнее минус 1350 наблюдаются значительные искажения вольтамперных кривых, обусловленные выделением водорода, вызывающим снижение накопления металлов. Поэтому в указанных условиях совместное определение свинца, кадмия, меди и цинка становится невозможным. В фоновом электролите № 6 практически не происходит концентрирование металлов, о чем свидетельствует отсутствие на вольтамперных кривых максимумов тока окисления, которые были бы пригодны для определения содержания металлов в растворе. В электролите № 12 затруднена регистрация вольтамперных кривых из-за низкой электропроводности фонового раствора. Использование электролитов, содержащих нитрат калия в количествах, превышающих 0,5 моль/дм³, нецелесообразно, поскольку приводит лишь к дополнительному расходу соли.

На рисунке в качестве примера приведены вольтамперные кривые, зарегистрированные в электролите, содержащем 0,0005 моль/дм³ ортофосфорной кислоты и 0,05 моль/дм³ нитрата калия. Видно, что на вольтамперных кривых, зарегистрированных в электро-



Анодные вольтамперные кривые углесталлового индикаторного электрода при скорости развертки потенциала 400 мВ/с:

1 — кривая фона; 2 — кривая пробы; 3 — кривая пробы с добавкой

литах, содержащих определяемые металлы, четко проявляются четыре максимума тока при потенциалах (мВ) –920, –650, –470, –140, которые указывают на анодное растворение предварительно концентрированных на индикаторном электроде цинка, свинца, кадмия, меди соответственно.

Отдельными исследованиями установлено, что оптимальной скоростью развертки потенциала при регистрации вольтамперных кривых является скорость, равная 400 мВ/с. При меньших скоростях развертки потенциала наблюдается снижение максимумов тока окисления металлов на вольтамперных кривых, что уменьшает чувствительность методики. Увеличение скорости развертки потенциала более 400 мВ/с затрудняет регистрацию вольтамперных кривых, вызывает их искажение, что не позволяет определять содержание металлов.

Таким образом, полученные результаты показывают, что оптимальным для совместного определения свинца, кадмия, меди и цинка является фоновый электролит, содержащий 0,05 моль/дм³ нитрата калия (KNO₃) и 0,0005 моль/дм³ ортофосфорной кислоты (H₃PO₄). При этом концентрирование металлов следует проводить при потенциале минус 1350 мВ.

При инверсионно-вольтамперметрическом определении веществ необходимо установить длительность стадии концентрирования, которая зависит, при прочих равных условиях, от содержания компонентов в растворе электролита. Нами проведены исследования влияния времени концентрирования металлов при их совместном присутствии в электролите в различном количестве.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2. Интервалы времени концентрирования металлов на индикаторном электроде при их совместном определении

Номер опыта	Концентрация каждого из определяемых металлов, мкг/дм ³	Оптимальный интервал времени концентрирования металлов, с	Максимальная относительная погрешность определения металлов, %
1	4,5 ± 0,3	90—180	12
2	9,8 ± 0,4	80—150	10
3	20,2 ± 0,5	60—120	8
4	60,1 ± 0,5	40—90	6
5	100,0 ± 0,5	20—60	5

Установлено, что для каждой концентрации металлов имеется свой интервал времени, в течение которого концентрирование достаточно для определения элементов. Так, например, для небольших концентраций металлов: 4,5; 9,8 мкг/дм³ интервал времени концентрирования составляет 90—180 и 80—150 с соответственно. В случае более высоких концентраций металлов: 60; 100 мкг/дм³ интервал времени концентрирования становится меньше и составляет 40—90 и 20—60 с.

Таким образом, для каждой концентрации металлов имеется свой оптимальный интервал времени накопления, при котором возможно совместное определение свинца, кадмия, меди и цинка с небольшой относительной погрешностью. Концентрирование металлов в течение времени, менее указанного в таблице, не позволяет регистрировать сигналы тока анодного растворения, а значит, и определять металлы. Концентрирование металлов в течение времени, более указанного в таблице, вызывает искажение формы вольтамперной кривой, затрудняет обработку результатов, что приводит к возрастанию относительной погрешности определения металлов до 40—50 %.

С целью определения интервала концентраций металлов, которые можно определить разработанной методикой, были зарегистрированы вольтамперные кривые при различном содержании свинца, кадмия, меди и цинка в растворе. Установлено, что совместное определение свинца, кадмия, меди и цинка возможно в интервале концентраций $3 \pm 0,2$ — $120 \pm 0,5$ мкг/дм³. Более низкие концентрации металлов не позволили провести их концентрирование на индикаторном электроде и, прежде всего, цинка, более высокие — приводят к значительным искажениям вольтамперных кривых и определению содержания металлов с погрешностью, превышающей 50 %.

Для расчета основных погрешностей анализа растворов на содержание в них свинца, кадмия, меди и цинка с применением разработанной методики был использован метод «введено-найденно». С этой целью исследованы стандартные растворы, содержащие по 13,30 и 26,67 мкг/дм³ каждого из определяемых металлов. В качестве фонового электролита использовали водный раствор, содержащий 0,05 моль/дм³ KNO₃ и 0,0005 моль/дм³ H₃PO₄. Для каждого стандартного раствора определение металлов проводили 5 раз. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты анализа стандартных растворов

Элемент	Введено x , мкг/дм ³	Найдено x_i , мкг/дм ³	Введено x , мкг/дм ³	Найдено x_i , мкг/дм ³
Zn	13,30	12,45	26,67	27,15
		13,76		26,94
		12,95		27,42
		14,23		27,34
		13,45		26,89
Cd	13,30	13,89	26,67	25,63
		14,12		26,81
		12,99		26,39
		13,86		25,99
		12,86		26,77
Pb	13,30	13,84	26,67	27,32
		12,91		26,61
		12,73		27,13
		13,13		26,90
		12,65		25,75
Cu	13,30	12,88	26,67	26,41
		13,57		26,98
		13,93		27,11
		13,16		27,32
		12,76		27,49

Анализ данных табл. 3 показывает, что найденное экспериментально с помощью разработанной нами методики инверсионно-вольтамперметрического определения свинца, кадмия, меди и цинка в одной пробе количество указанных металлов во всех стандартных растворах близко к введенному количеству.

Результаты анализа были обработаны методом математической статистики [8, 9]. Рассчитаны среднее арифметическое значение содержания металлов, дисперсия, стан-

дартное отклонение и доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95 (табл. 4).

Таблица 4. Результаты математической обработки анализа стандартных растворов

Элемент	Среднее арифметическое значение x_{cp} , мкг/дм ³	Дисперсия V	Стандартное отклонение S	Доверительный интервал, мкг/дм ³
Zn	13,37	0,39	0,62	±0,77
	27,15	0,27	0,52	±0,65
Cd	13,54	0,32	0,57	±0,71
	26,32	0,33	0,57	±0,72
Pb	13,05	0,61	0,49	±0,61
	26,74	0,31	0,55	±0,69
Cu	13,26	0,19	0,44	±0,54
	27,06	0,29	0,54	±0,67

Из табл. 4 видно, что разработанная методика имеет высокую точность и воспроизводимость результатов анализа: стандартное отклонение не превышает 0,62, а доверительный интервал — ±0,77 мкг/дм³.

Апробацию разработанной методики совместного определения проводили на образцах талой воды, полученной из снега различных участков автомагистрали Минск—Брест. Были исследованы 200 образцов талой воды. Установлено, что во всех образцах в том или ином количестве содержатся цинк, свинец и медь. При этом чем дальше от автомагистрали был взят образец талой воды, тем меньше содержалось в нем тяжелых металлов. На расстоянии более 350 м от автомагистрали определяются лишь следовые количества цинка, свинца и меди. Важно отметить, что во всех образцах содержание тяжелых металлов не превышало допустимых норм.

Результаты анализа талой воды на содержание цинка, свинца, кадмия и меди переданы в РУП «БелдорНИИ» (г. Минск).

Выводы

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- совместное определение свинца, кадмия, меди и цинка методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить в фоновом электролите, содержащем 0,0005 моль/дм³ ортофосфорной кислоты и 0,05 моль/дм³ нитрата калия при потенциале концентрирования –1350 мВ и скорости развертки потенциала 400 мВ/с;
- разработанная методика позволяет определять при одновременном присутствии свинец, кадмий, медь и цинк в интервале концентраций от 3 до 120 мкг/дм³ с относительной погрешностью, не превышающей 12 %, и стандартным отклонением не более 0,62.

Литература

1. О качестве и безопасности продовольственного сырья и пищевой продукции для жизни и здоровья человека: СанПиН РБ 23-10. — Минск, 1999. — 218 с.
2. Санитарные нормы. Допустимые миграции химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, и методы их определения: СанПиН РБ 13-3-01. — Минск, 2001. — 219 с.