

DETERMINATION OF THE METAL IONS CONCENTRATION IN THE SOLUTIONS, USING A VOLTAMMETRIC ANALYZER

B.Ye. Begenova¹, K.Kh. Khakimbolatova², N.V. Ostafeychuk^{1*}

¹M. Kozybayev North Kazakhstan University NLP, Petropavl, Kazakhstan

²A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Ion exchange materials are successfully used for solving a number of practical problems, such as the creation of the waste-free technology-based production processes, industrial wastewater treatment, rational natural resources and environmental protection use. The study of the physicochemical and sorption characteristics is required for the determination of the promising areas of application of ion exchangers. However, chemical research methods are laborious, and atomic absorption spectroscopy is not always available. *The goal* of this work is to find and use available methods, which do not require complex technological equipment for the determination of metal ions concentration in the solutions, finding the actual areas of practical application of the voltammetric analyzer “Ecotest BA”. *Methodology.* Stripping voltammetric determination of metal ions by the addition method has been used to determine the equilibrium concentrations of metal ions in the analyzed solutions, which participate in the reversible chemical exchange reaction until a state of dynamic equilibrium is reached. The main point of this method is that first, a polarogram of the background solution is taken, hereafter referred to as the test solution, a certain amount of the standard solution with the known concentration of the determined ion is added, and the polarogram is taken again. By determining the wave heights of the initial and final solution, the concentration of the metal ion after the sorption is calculated, using the formula. *Results and discussion.* The methods of determining the concentration of non-ferrous metal ions have been developed and used on the voltammetric analyzer “Ecotest BA”, which is a real economical alternative to the expensive methods of analysis. Stripping voltammograms of samples, which contain cadmium and copper, zinc, lead cations; vanadate ion, molybdate ion have been constructed. The ions concentrations in the equilibrium solutions after the sorption are calculated under the static conditions, polyfunctional anion exchangers in the OH form based on reactive epoxy compounds and some amines. *Conclusion.* The stripping voltammetric method is convenient for studying the complexing properties of the sorption and ion-exchange materials; it also allows one to determine several metals without their preliminary separation resorting.

Key words: voltammetric analyzer, voltammogram, electrode, background solution, addition method, metal ions concentration

Citation: B.Ye. Begenova, K.Kh. Khakimbolatova, N.V. Ostafeychuk. Determination of the metal ions concentration in the solutions, using a voltammetric analyzer. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 4(80), 79-88. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.96>

<i>Begenova Bakhyt Yestekenovna</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: bbegenova@mail.ru</i>
<i>Khakimbolatova Kamila Khakimbolatovna</i>	<i>PhD in Chemistry, associate professor, e-mail: ics_kamila@mail.ru</i>
<i>Ostafeychuk Natalya Vladimirovna</i>	<i>Master Degree in Chemistry, e-mail: nataly-2708@mail.ru</i>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Б.Е. Бегенова¹, К.Х. Хакимболатова², Н.В. Остафейчук^{1}*

¹*НАО Северо-Казахстанский университет имени М.Козыбаева, Петропавловск, Казахстан*

²*АО Институт химических наук имени А.Б. Бектұрова, Алматы, Казахстан*

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Резюме: *Введение.* Для решения актуальных практических задач создания безотходной технологии производственных процессов, очистки промышленных сточных вод, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды успешно применяются ионообменные материалы. Для определения перспективных областей использования ионитов требуется исследование их физико-химических и сорбционных характеристик, однако химические методы исследования весьма трудоемки, а атомно-абсорбционная спектроскопия не всегда доступна. *Цель.* Поиск и использование доступных, не требующих сложного технологического оборудования, экономических методов определения концентрации ионов металлов в растворах, отличающихся быстротой аналитического контроля и высокой чувствительностью, позволяющей исследовать микродозы веществ. Нахождение актуальных областей практического применения вольтамперометрического анализатора «Экотест ВА». *Методы.* Для определения равновесных концентраций ионов металлов в анализируемых растворах, то есть участвующих в обратимой химической реакции обмена до достижения состояния динамического равновесия, использовали инверсионно-вольтамперометрическое определение ионов металлов методом добавок. Суть данного метода заключается в том, что сначала снимают полярограмму фонового раствора, далее – исследуемого раствора, затем добавляют определенное количество стандартного раствора с известной концентрацией определяемого иона и вновь снимают полярограмму. Определяя высоты волн первоначального и конечного раствора, по формуле рассчитывают концентрацию иона металла после сорбции. *Результаты и обсуждение.* Отработана и использована методика определения концентрации ионов цветных металлов на анализаторе вольтамперометрическом (полярограф) «Экотест ВА», который является реальной экономичной альтернативой дорогостоящим методам анализа. Построены инверсионные вольтамперограммы модельных растворов, содержащих катионы кадмия и меди; цинка, кадмия, свинца; ванадат-ион; молибдат-ион. Рассчитаны концентрации ионов в равновесных растворах после сорбции в статических условиях полифункциональными анионитами в ОН-форме на основе реакционноспособных эпоксидных соединений и некоторых аминов. *Заключение.* Инверсионно-вольтамперометрический метод удобен при исследовании сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменных материалов, позволяет определять концентрации ионов нескольких металлов, не прибегая к предварительному их разделению.

Ключевые слова: вольтамперометрический анализатор, вольтамперограмма, электрод, фоновый раствор, метод добавок, концентрация ионов металлов.

<i>Бегенова Бахыт Естекеновна</i>	<i>доктор химических наук, доцент</i>
<i>Хақимболатова Камила Хақимболатовна</i>	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Остафейчук Наталья Владимировна</i>	<i>магистр химии</i>

1. Введение

В решении актуальных экологических проблем необходимо контролировать содержание тяжелых металлов и других вредных для здоровья соединений в объектах окружающей среды, продуктах питания и кормах. Для осуществления этих задач удобен инверсионно-вольтамперометрический метод с применением универсального анализатора «Экотест-ВА», который позволяет проводить измерения без использования жидкой ртути. Достоинством данного измерительного прибора является возможность проводить большое число измерений одновременно, обнаруживать незначительное содержание веществ (Cd , Pb – $0,05$ мкг/дм³), проводить анализ смеси без разделения на отдельные компоненты, отсутствие сложного технологического оборудования.

2. Экспериментальная часть [1-5]

В работе использовали угольный, хлорсеребряный и вспомогательный – платиновый электроды.

В работе используются растворы:

Фоновые растворы: $0,1$ М NaNO_3 ; 1 М H_2SO_4

Исходные растворы

1 Растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Cu $1,5$ г/л и CdCl_2 с концентрацией Cd 1 г/л

2 Растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Zn 1 г/л, CdCl_2 с концентрацией Cd 1 г/л и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Pb $1,5$ г/л.

3 Раствор метаванадата аммония (NH_4VO_3) с концентрацией V 3 г/л.

4 Раствор молибдата натрия (Na_2MoO_4) с концентрацией Mo 3 г/л/

Ход определения. В работе использовали полифункциональные аниониты в ОН-форме, синтезированные на основе эпоксидных соединений и некоторых аминов. Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах измеряли методом добавок. В полярографическую ячейку вносим 20 мл фонового раствора и снимаем вольтамперограмму фона. Далее снимаем вольтамперограмму исходного раствора с известной концентрацией. Затем снимаем вольтамперограмму раствора неизвестной концентрации после сорбции.

Концентрацию ионов после сорбции рассчитываем по формуле:

$$C = \frac{I_{x+\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} \cdot C_{\text{доб}}}{I_x \cdot V_{\text{доб}} + (I_x - I_{x+\text{доб}}) \cdot V} \quad (2.1)$$

I_x – высота волны (пика) на вольтамперограмме исходного раствора, мкА;

$I_{x+\text{доб}}$ – высота волны (пика) на вольтамперограмме после добавки, мкА;

$V_{\text{доб}}$ – объем добавленного раствора определяемого компонента, мл;

V – объем анализируемого раствора, включая объем фонового раствора, мл;

$C_{\text{доб}}$ – концентрация исходного раствора, г/ л.

Можно использовать упрощенный вид формулы для определения концентрации:

$$C = \frac{I_{x+\text{доб}} \cdot C_{\text{доб}}}{I_x} - C_{\text{доб}} \quad (2.2)$$

При соблюдении требований по квалификации реактивов и использовании чистой посуды и электродов в фоновом растворе должны отсутствовать пики (рисунок 1, кривые 1 и 2). Сначала снимают вольтамперограмму фона, которая не должна содержать пики. Для этого используемые растворы и химическая посуда должны быть идеально чистыми. В последующем при исследовании образцов кривая фона вычитается автоматически.

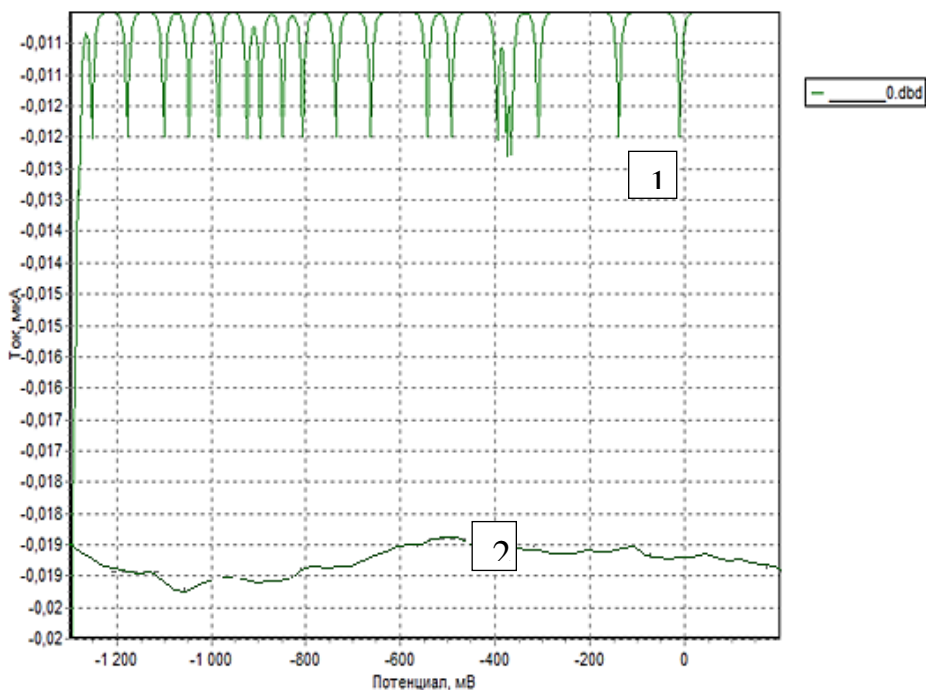


Рисунок 1 – Вольтамперограммы с неподготовленной (1) и подготовленной (2) поверхностью электрода

3. Результаты и обсуждение

Для определения концентрации цветных металлов в образцах использовали метод добавок [6]. Для этого сначала регистрируют вольтамперограмму анализируемого раствора, затем делают добавку

стандартного раствора определяемого иона с точно известной концентрацией и снимают вольтамперограмму при той же чувствительности полярографа. Определяя высоты волн первоначального и конечного растворов, легко рассчитать концентрацию исследуемого раствора, используя формулу (2.1)

А) Раствор, содержащий катионы меди и кадмия (таблица 1, рисунок 2):

$$C(Cd^{2+}) = \frac{6.39 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{9.04 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (9.04 \text{ мкА} - 6.39 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.099 \text{ г/л}$$

$$C(Cu^{2+}) = \frac{9.25 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1.5 \text{ г/л}}{10.85 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (10.85 \text{ мкА} - 9.25 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.312 \text{ г/л}$$

Таблица 1 – Концентрация металла (г/л) в растворе, содержащем Cd^{2+} и Cu^{2+}

Растворы	$CdCl_2$	$Cu(NO_3)_2$
Исходный раствор, г/л	1.000	1.500
Раствор после сорбции, г/л	0.099	0.312

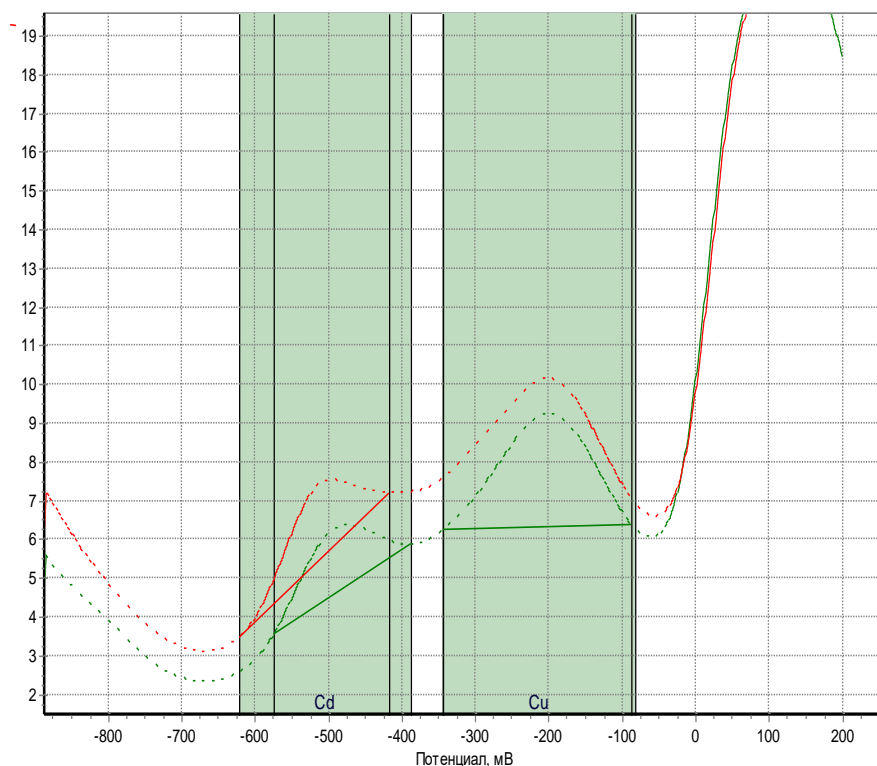


Рисунок 2 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего катионы Cd^{2+} и Cu^{2+}

Б) Раствор, содержащий катионы цинка, кадмия и свинца:

$$C(\text{Zn}^{2+}) = \frac{11.39 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{16.21 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (16.21 \text{ мкА} - 11.39 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.097 \text{ г/л}$$

$$C(\text{Cd}^{2+}) = \frac{10.55 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{11.16 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (11.16 \text{ мкА} - 10.55 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.440 \text{ г/л}$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \frac{15.53 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1.5 \text{ г/л}}{16.59 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (16.59 \text{ мкА} - 15.53 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.599 \text{ г/л}$$

Таблица 2 – Концентрация металла (г/л) в растворе, содержащем Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

Растворы	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	CdCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Исходный раствор, г/л	1.000	1.000	1.500
Раствор после сорбции, г/л	0.097	0.440	0.599

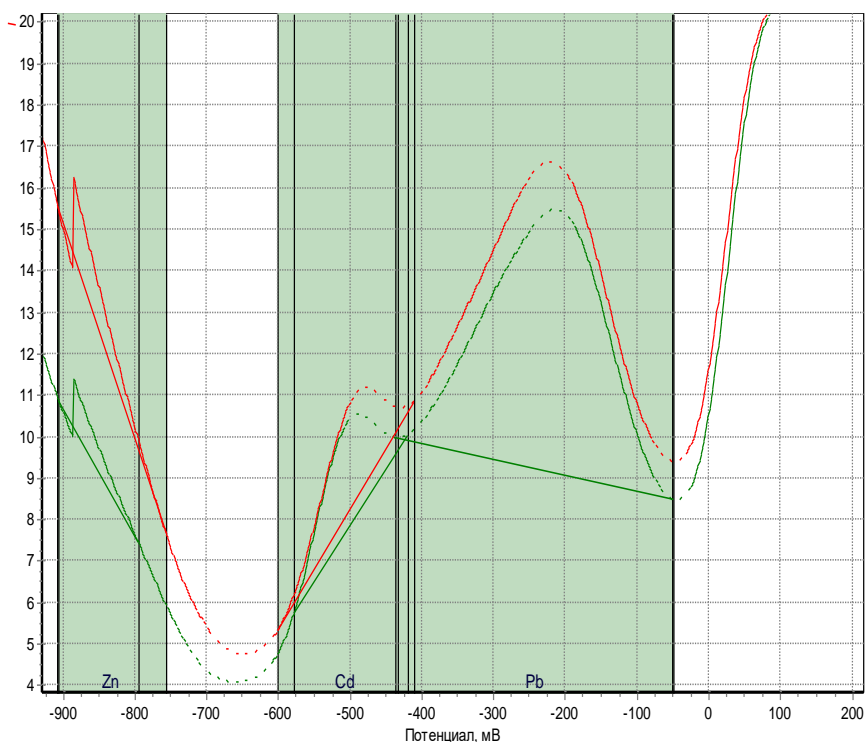


Рисунок 3 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

В) Раствор, содержащий ванадат – ионы:

$$C(V) = \frac{0.72 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 3 \text{ г/л}}{0.74 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (0.74 \text{ мкА} - 0.72 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 1.862 \text{ г/л}$$

Таблица 3 – Концентрация металла в растворе, содержащем VO₃⁻

NH ₄ VO ₃	V, г/л
Исходный раствор, г/л	3.000
Раствор после сорбции, г/л	1.862

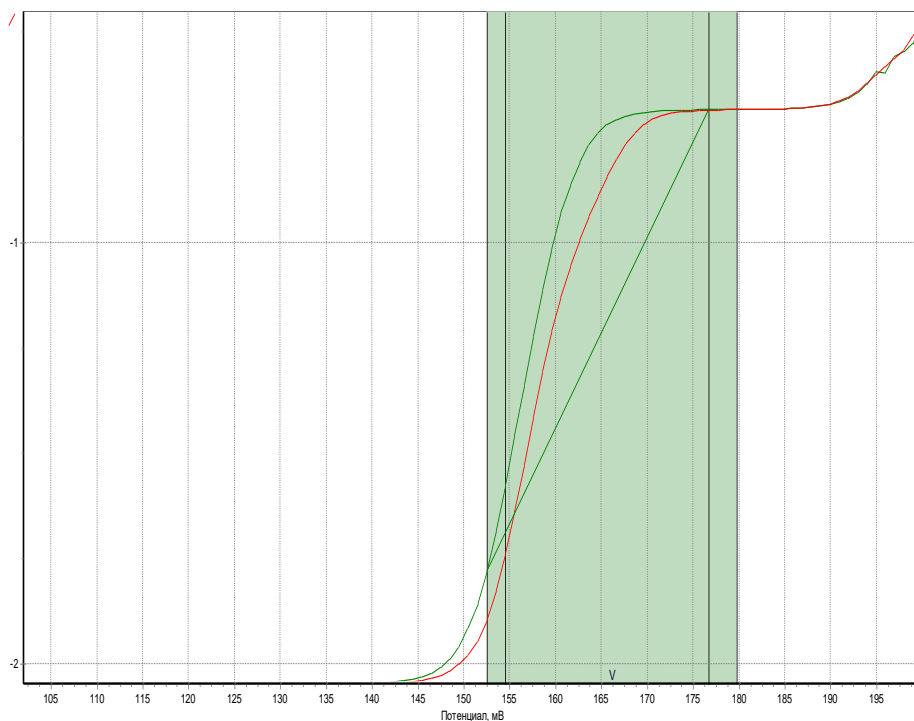


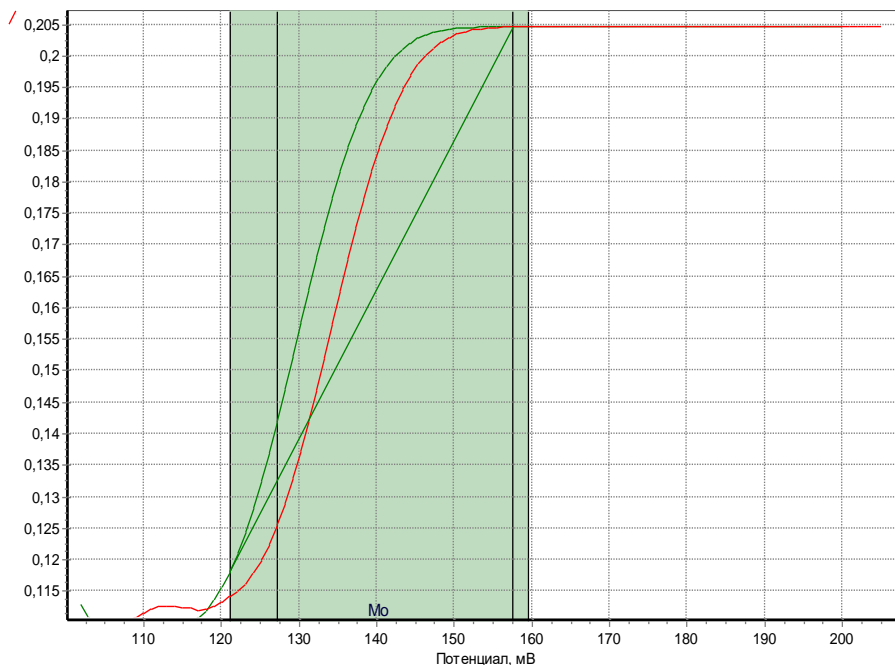
Рисунок 4 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего анионы VO₃⁻

Г) Раствор, содержащий молибдат – ионы:

$$C(Mo) = \frac{0.19 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 3 \text{ г/л}}{0.20 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (0.20 \text{ мкА} - 0.19 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 1.390 \text{ г/л}$$

Таблица 4 – Концентрация металла в растворе, содержащем MoO_4^{2-}

Na_2MoO_4	Mo, г/л
Исходный раствор, г/л	3.000
Раствор после сорбции, г/л	1.390

Рисунок 5 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего анионы MoO_4^{2-}

4. Заключение

Таким образом, для определения равновесных концентраций ионов металлов в растворах использован полярографический метод анализа [2], отличающийся быстротой и точностью, не требующий сложного технологического оборудования. Данный метод удобен при исследовании сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменных материалов, т.к. отличается быстротой аналитического определения и высокой чувствительностью, позволяющей определять малые количества исследуемых веществ. Достоинством метода инверсионной вольтамперометрии является также возможность одновременно вести определение нескольких металлов, не прибегая к предварительному их разделению [2].

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗАТОР ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН МЕТАЛЛ ИОНДАРЫ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫН АНЫҚТАУ

Б.Е. Бегенова¹, К.Х. Хакимболатова², Н.В. Остафейчук^{1*}

¹М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті КеАҚ, Петропавл, Қазақстан

²А.Б.Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Ионалмастырғыш материалдар өндірістік процестердің қалдықсыз технологиясын құру, өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану және қоршаған ортаны қорғау сияқты бірқатар өзекті практикалық мәселелерді шешу үшін табысты қолданылады. Ионалмастырғыштарды қолданудың перспективті бағыттарын анықтау үшін олардың физика-химиялық және сорбциялық сипаттамаларын зерттеу қажет, алайда химиялық зерттеу әдістері көп еңбекті қажет етеді, ал атомдық-абсорбциялық спектроскопия әрқашан қол жетімді емес. *Мақсаты.* Ерітінділердегі металл иондарының концентрациясын анықтаудың қолжетімді, күрделі технологиялық жабдықты қажет етпейтін, үнемді, аналитикалық бақылау жылдамдығымен және заттардың микродозаларын зерттеуге мүмкіндік беретін жоғары сезімталдығымен ерекшеленетін әдістерін іздеу және пайдалану. «Экотест ВА» вольтамперометриялық анализаторын практикалық қолданудың өзекті салаларын табу. *Әдістер.* Талданатын ерітінділердегі, яғни динамикалық тепе-теңдік күйіне жеткенше қайтымды химиялық алмасу реакциясына қатысатын, металдар иондарының тепе-теңдік концентрацияларын анықтау үшін қосу әдісімен инверсиялық-вольтамперометриялық анықтау қолданылды. Бұл әдістің мәні мынада: алдымен фон ерітіндісінің, содан кейін зерттелетін ерітіндінің полярограммасы алынады, содан кейін анықталатын ионның белгілі концентрациясы бар стандартты ерітіндінің белгілі бір мөлшері қосылады және қайтадан полярограмма алынады. Бастапқы және соңғы ерітіндінің толқын биіктіктерін анықтау арқылы сорбциядан кейінгі металл ионының концентрациясы формула бойынша есептеледі. *Нәтижелері мен талқылау.* «Экотест ВА» вольтамперометриялық анализаторда (полярограф) түсті металл иондарының концентрациясын анықтау әдістемесі әзірленді және пайдаланылды, ол қымбат талдау әдістеріне нақты үнемді балама болып табылады. Құрамында кадмий және мыс катиондары; мырыш, кадмий, қорғасын; ванадат-ионы; молибдат ионы бар үлгілердің инверсиялық вольтамперограммалары құрастырылды. Тепе-теңдік ерітінділеріндегі иондардың концентрациясы реакция қабілетті эпоксидті қосылыстар мен кейбір аминдер негізіндегі ОН-түріндегі полифункционалды анионалмастырғыштармен статикалық жағдайда сорбциядан кейін есептелінді. *Қорытынды.* Инверсиялық-вольтамперометриялық әдіс ионалмастырғыш материалдардың сорбциялық және кешентүзу қасиеттерін зерттеуде ынғайлы, сонымен қатар бірнеше металдарды алдын ала бөлмей-ақ анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: вольтамперометриялық анализатор, вольтамперограмма, электрод, фондық ерітінді, қосу әдістері, металл иондары концентрациялары

Бегенова Бахыт Естекенқызы	химия ғылымдарының докторы, доцент
Хакимболатова Камила Хакимболатқызы	химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор
Остафейчук Наталья Владимировна	химия магистрі

Список литературы:

1. Будников Г. К., Майстренко В.Н., Вяселев М. Р. Электрохимические методы анализа. - М.: Бином, 2003. С. 370–378. <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=BOOK1-54/Б%2090-567979>
2. Выдра Ф.И., Штулик К.П., Юлакова Э.А. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир, 2000. – 265 с. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001007945>
3. Crow D. R. Principles and Applications of Electrochemistry // *S. Acad. Prof.* – 2004. 4th. - P. 124 – 129. <https://doi.org/10.1201/9780203742211>
4. Wang, B. Zhang, J. Cheng, G. Dong. Amperometric enzyme electrode for the determination of hydrogen peroxide based on sol-gel/hydrogel composite film // *S. Anal. Chim. Acta.* - 2000. - Vol. 407. - P. 111-118. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00778-3
5. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика - 2-е изд. - М.: БИНОМ., 2014.- 398 с.
<https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015093.html>
6. Ярышев Н.Г., Панкратов Д.А., Токарев М.И., Камкин Н.Н., Родякина С.Н. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе. - М.: Прометей, 2012.- 420 с. <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785990613461.html>

References

1. Budnikov G. K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R. Electrochemical methods of analysis, *Binom*, 2003, 370–378, (in Russ) <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=BOOK1-54/Б%2090-567979>
2. Vydra F.I., Shtulik K.P., Yulakova E.A. stripping voltammetry. - М.: Mir, 2000. - 265, (in Russ) <https://search.rsl.ru/ru/record/01001007945>
3. Crow D. R. Principles and Applications of Electrochemistry // *S. Acad. Prof.* – 2004. 4th., 24 – 129, (in Eng) <https://doi.org/10.1201/9780203742211>
4. Wang, B. Zhang, J. Cheng, G. Dong. Amperometric enzyme electrode for the determination of hydrogen peroxide based on sol-gel/hydrogel composite film // *S. Anal. Chim. Acta.* - 2000. - Vol. 407., 111-118, (in Eng.) DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00778-3
5. Henze G. Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice. 2nd ed. М.: *Binom*, 2014. 398, (in Russ) <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015093.html>
6. Yaryshev N.G., Pankratov D.A., Tokarev M.I., Kamkin N.N., Rodyakina S.N. Physical research methods and their practical application in chemical analysis. - М.: *Prometheus*, 2012.- 420, (in Russ) <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785990613461.html>