

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

## АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 543.552.054.1

А. И. КУЛАК<sup>1</sup>, Н. П. МАТВЕЙКО<sup>2</sup>ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: kulak@igic.bas-net.by,<sup>2</sup>Белорусский государственный экономический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: matveiko\_np@mail.ru

Показана возможность определения концентрации алюминия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии. Метод основан на электрохимическом катодном концентрировании алюминия на вибрирующем ртутном пленочном электроде с последующей регистрацией анодного тока на потенциодинамической вольтамперограмме. В отличие от известных электрохимических методик косвенного определения алюминия, основанных на анализе адсорбированных комплексов алюминия с красителями, предложенный подход позволяет осуществлять прямое определение алюминия без связывания его в комплексные соединения. Метод базируется на обнаруженном авторами обратимом процессе восстановления–окисления алюминия при pH 3,0–4,5 в водно-диметилсульфоксидном электролите, содержащем хлорид кальция, и характеризуется относительным стандартным отклонением 1,8–2,4 % в интервале концентраций алюминия от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>.

*Ключевые слова:* инверсионная вольтамперометрия, определение алюминия, пленочный ртутный электрод.

A. I. KULAK<sup>1</sup>, N. P. MATVEIKO<sup>2</sup>

## DETERMINATION OF ALUMINUM IN WATER SOLUTIONS BY STRIPPING VOLTAMMETRY

<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: kulak@igic.bas-net.by,<sup>2</sup>Belarusian State Economic University, Minsk, Belarus,  
e-mail: matveiko\_np@mail.ru

The possibility for determining the concentration of aluminum in aqueous solutions by stripping voltammetry has been demonstrated. The method is based on electrochemical cathodic aluminum accumulation on a vibrating mercury film electrode with subsequent registration of anodic current on the potentiodynamic voltammogram. Unlike conventional electrochemical methods of indirect determination of aluminum, based on the analysis of the adsorbed complexes of aluminum with dyes, the proposed approach allows to realize the direct determination of aluminum without binding it into coordination compounds. The method is based on the process of reversible reduction and oxidation of aluminum at pH 3,0–4,5 in aqueous dimethyl sulfoxide electrolyte containing calcium chloride, discovered by the authors, and has relative standard deviation of 1,8–2,4% in the aluminum concentration range from  $10^{-4}$  to  $10^{-5}$  g/dm<sup>3</sup>.

*Keywords:* stripping voltammetry, determination of aluminum, mercury film electrode.

**Введение.** В большинстве методик инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения алюминия лежит связывание ионов алюминия в комплекс с органическими лигандами – купференом [1, 2], солохромом фиолетовым RS [3], ализарином [4], пирогалловым красным [5], 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфоновой кислотой [6, 7], с последующим регистрацией пика катодного тока методами потенциодинамической, дифференциально-импульсной, либо квадратно-волновой вольтамперометрии [8]. В качестве индикаторного электрода используется ртутно-капельный [2–6], пленочный ртутный [7] либо висмутовый [1] электрод. В частности, определение алюминия в присутствии 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфоновой кислоты с использованием

ртутного пленочного электрода осуществляется по пику тока при  $-1,15$  В и характеризуется порогом чувствительности  $1$  мкмоль/дм<sup>3</sup> [7].

Такое определение алюминия является косвенным, поскольку в ИВА анализе участвуют не ионы  $Al^{3+}$ , а комплексные соединения алюминия, адсорбированные на поверхность индикаторного электрода. Использование адсорбционной стадии не только усложняет процесс анализа, но и является источником погрешностей, поскольку при наличии мешающих компонентов в анализируемом растворе они могут конкурировать с комплексными соединениями алюминия за адсорбционные места на поверхности электрода [1]. Кроме того, образование комплексных соединений алюминия с индикаторными красителями может вносить неопределенность в результаты анализа, поскольку, как правило, алюминий с этими лигандами образует соединения переменного состава [9].

Цель настоящего исследования – разработка метода прямого ИВА определения алюминия путем электрохимического концентрирования алюминия, а не его комплексов с органическими лигандами, на поверхности ртутного пленочного электрода, с последующей регистрацией пика анодного тока окисления на потенциодинамической поляризационной кривой.

**Методика эксперимента.** Анализ осуществляли в кварцевой ячейке емкостью  $20$  мл, содержащей  $10$  мл фонового водного раствора хлорида кальция  $CaCl_2$  квалификации «х.ч.» и диметилсульфоксида (ДМСО) квалификации «х.ч.». Алюминий вводили в виде  $Al_2(SO_4)_3$  с использованием стандартного образца состава раствора ионов алюминия (III) ГСО 7758-2000. Раствор деаэрировали продуванием азота с содержанием кислорода менее  $0,0001$  %. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку с рабочей площадью  $0,23$  см<sup>2</sup>; в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – насыщенный хлоридсеребряный электрод; значения потенциалов представлены относительно данного электрода сравнения. Электрохимическую очистку индикаторного электрода проводили в течение  $20$  с при потенциале  $-0,6$  В. Для осуществления ИВА процессов применяли вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ТомьАналит, РФ) с двухэлектродной электрохимической ячейкой и вибрирующим электродом. Расчет количества алюминия выполняли с помощью программы «VALabTx»; относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) и интервальное значение с доверительной вероятностью  $95\%$  ( $\pm\Delta x$ ) рассчитывали с использованием программы OriginPro 7.0.

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что при катодной поляризации ртутного пленочного электрода в водных растворах, содержащих добавки ДМСО и  $CaCl_2$ , на электродной поверхности происходит восстановление ионов  $Al^{3+}$ , характеризующееся пиком катодного тока на поляризационной потенциодинамической кривой (рис. 1, кривая 2). Процесс катодного восстановления ионов  $Al^{3+}$  начинается с потенциалов около  $-1,7$  В; максимальные значения тока достигаются при  $-1,83 \div -1,85$  В. При более высокой катодной поляризации, начиная с  $-1,95 \div -2,0$  В катодный ток обусловлен преимущественно выделением водорода. В частности, при потенциалах ниже  $-2,1$  В

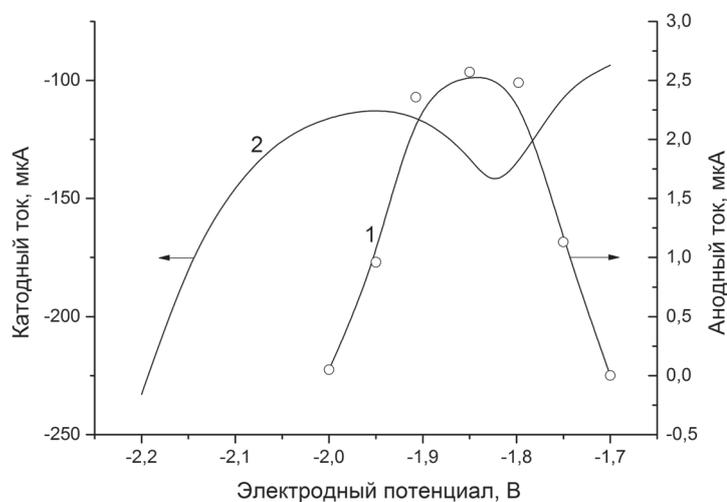


Рис. 1. Зависимость анодного тока окисления алюминия, аккумулированного ртутным пленочным электродом за  $50$  с катодной поляризации в растворе, содержащем  $0,05$  мг/дм<sup>3</sup> алюминия (1) и катодная поляризационная потенциодинамическая кривая, полученная при скорости развертки потенциала  $20$  мВ/с в растворе, содержащем  $73$  мг/дм<sup>3</sup> алюминия (2); фоновый раствор  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $CaCl_2$  +  $0,28$  моль/дм<sup>3</sup> ДМСО +  $HCl$  (рН 3,7)

ток выделения водорода становится преобладающим над током восстановления алюминия даже при достаточно высокой его концентрации ( $73 \text{ мг/дм}^3$ ). Следует отметить, что принципиальная возможность восстановления ионов  $\text{Al}^{3+}$  до  $\text{Al}^0$  ранее была показана в экспериментах по полярографическому определению алюминия [10, 11].

Осаждающийся  $\text{Al}^0$  может стабилизироваться в результате образования амальгамы, которая способна содержать до 0,015 ат. %  $\text{Al}$  [12], и впоследствии может быть окислена в ходе анодной поляризации. Поэтому процесс катодного восстановления ионов  $\text{Al}^{3+}$  в данных условиях может быть использован для концентрирования алюминия на пленочном ртутном электроде применительно к методу инверсионной вольтамперометрии.

Как видно из кривой 1 на рис. 1, потенциал накопления  $E_n$  алюминия располагается в достаточно узком диапазоне от  $-1,9$  до  $-1,8$  В. На данном рисунке приведены значения пикового тока анодного окисления накопленного алюминия, характеризующие количество накопленного алюминия в зависимости от потенциала накопления. При  $E_n > -1,8$  В концентрирование алюминия на индикаторном электроде не происходит ввиду отсутствия необходимых условий его катодного восстановления (рис. 1, кривая 2). При  $E_n < -1,9$  В процесс концентрирования затрудняется вследствие существенного роста скорости паразитного процесса катодного выделения водорода.

На поляризационных потенциодинамических кривых анодного окисления осажденного алюминия регистрируется пик анодного тока в интервале потенциалов  $-1,2 \div -0,8$  В при скорости линейной развертки потенциала  $100\text{--}200$  мВ/с. На рис. 2, а приведены типичные вольтамперограммы, полученные в растворе  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ CaCl}_2 + 0,28 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМСО}$  при pH 4,5, и характеризующие как фоновый ток (кривая 3), так и ток на электроде с алюминием, осажденным из электролита, содержащего  $2 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$  (кривая 2) и  $4 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$  (кривая 1) в пересчете на 100% алюминия. Вычитание фонового тока позволяет выделить пик тока окисления алюминия (рис. 2, б), высота которого является функцией количества алюминия, аккумулированного ртутным пленочным электродом в процессе катодной поляризации.

Следует отметить, что существенную роль в процессе катодного накопления алюминия на ртутном электроде играет наличие добавки ДМСО в рабочем электролите. Снижение концентрации ДМСО до уровня ниже  $0,14 \text{ моль/дм}^3$  приводит к уменьшению тока анодного окисления алюминия (табл. 1) вплоть до практически полной неразличимости его от уровня фона при концентрации  $\text{Al}$  ниже  $0,10 \text{ моль/дм}^3$ . В этих условиях в процессе электрохимического концентриро-

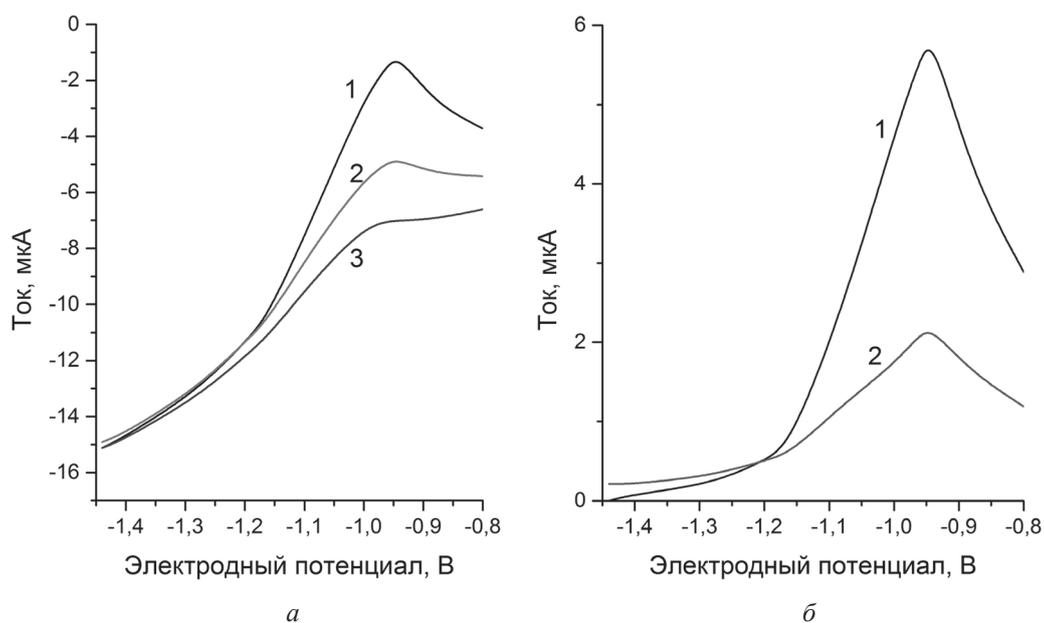


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые, исходные (а) и с вычетом фонового тока (б), полученные при скорости развертки потенциала  $200 \text{ мВ/с}$  на ртутном пленочном электроде в фоновом растворе (3), содержащем алюминий в концентрации  $2 \cdot 10^{-5}$  (2) и  $4 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$  (1); состав фона:  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ CaCl}_2 + 0,28 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМСО} + \text{HCl}$  (pH 3,7). Накопление производилось при  $-1,9$  В в течение 50 с

вания алюминия на индикаторном электроде становится преобладающим конкурентный процесс катодного выделения водорода. Однако повышение концентрации ДМСО в фоновом электролите выше 0,28 моль/дм<sup>3</sup> также нецелесообразно, поскольку это не приводит ни к увеличению аналитического сигнала, ни к повышению точности определения концентрации алюминия.

Т а б л и ц а 1. Зависимость величины тока окисления алюминия и его относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) от содержания алюминия ( $C_{Al}$ ), диметилсульфоксида ( $C_{ДМСО}$ ) и от величины рН в фоновом электролите для варьируемых значений потенциала  $E_{нак}$  и времени  $t_{нак}$  процесса накопления

$C_{ДМСО}$ , моль/л	рН	$C_{Al}$ , г/дм <sup>3</sup>	$E_{нак}$ , В / $t_{нак}$ , с	Анодный ток, мкА	$S_r$ , %
0,28	4,0	$1 \cdot 10^{-4}$	-1,90 / 40	4,89	2,4
0,28	4,0	$1 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 40	0,53	1,8
0,11	3,5	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	0,21	6,3
0,14	3,5	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	1,64	2,1
0,20	3,5	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	2,53	2,3
0,30	3,5	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	2,40	1,5
0,28	3,1	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	1,95	6,0
0,28	3,5	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	2,36	3,7
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	2,43	2,4
0,28	4,4	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	2,33	2,2
0,28	4,6	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,90 / 60	1,92	7,1
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,75 / 50	1,13	2,6
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,80 / 50	2,48	1,7
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,85 / 50	2,57	1,6
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-1,95 / 50	0,96	2,8
0,28	4,0	$5 \cdot 10^{-5}$	-2,00 / 50	0,05	18,1

Диапазон рН, приемлемый для определения алюминия, обусловлен как необходимостью воспрепятствовать процессу гидролиза ионов  $Al^{3+}$ , так и минимизацией различного рода побочных процессов как на стадии катодного накопления алюминия, так и при его анодном окислении. Установлено, что наилучшие результаты (наибольшие значения анодных токов окисления алюминия) получаются в интервале рН от 3,5 до 4,5 (табл. 1). При понижении рН ток окисления алюминия существенно падает, вплоть до нуля при рН 2,5. Это, вероятно, связано с затруднениями в концентрировании алюминия на электроде из-за интенсивного выделения водорода и химического растворения осаждающегося алюминия. Снижение тока окисления алюминия при повышении рН > 4,5 обусловлено предположительно усилением процесса гидролиза ионов алюминия с образованием основных солей (аквагидрокомплексов), которые не способны участвовать в образовании амальгамы и затрудняющих катодное восстановление алюминия на поверхности электрода.

Немаловажным для обеспечения высокой чувствительности метода является поддержание концентрации  $CaCl_2$  в фоновом растворе в пределах 0,1–0,2 моль/дм<sup>3</sup>. При меньших концентрациях  $CaCl_2$  электрическая проводимость электролита становится недостаточной для регистрации воспроизводимых вольтамперных кривых, а при концентрациях заметно выше 0,2 моль/дм<sup>3</sup> происходит искажение формы вольтамперной кривой, затрудняющее однозначную идентификацию аналитического сигнала окисления алюминия.

Таким образом, электрохимическое накопление алюминия на ртутном пленочном электроде, обеспечивающее последующую регистрацию пика тока анодного окисления алюминия, целесообразно проводить в растворе (0,1–0,2) моль/дм<sup>3</sup>  $CaCl_2$  + (0,15–0,28) моль/дм<sup>3</sup> ДМСО; необходимое значение рН 3,5–4,5 можно поддерживать добавлением хлористоводородной кислоты.

Время накопления алюминия определяется его исходной концентрацией в анализируемом растворе. Экспериментально установлено, что наилучшие результаты в интервале содержания алюминия  $10^{-5} \div 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> достигаются за 40–100 с. При времени накопления менее 40 с чувствительность метода снижается обратно пропорционально количеству накопленного алюминия, а при продолжительности выше 100 с происходит заметное искажение формы вольтамперной кривой и увеличивается погрешность определения алюминия.

В итоге при времени накопления 40–100 с и регистрации анодных потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью развертки потенциала 100–200 мВ/с в интервале потенциалов от –1,2 до –0,8 В зависимость аналитического сигнала (величины тока анодного пика) от концентрации алюминия оказывается пропорциональной концентрации ионов алюминия в интервале  $10^{-5} \div 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>. Соответствующая аналитическая функция имеет вид:

$$y = a + bx,$$

где  $a = 0,291 \pm 0,121$  мкА,  $b = 0,0474 \pm 0,019$  мкА дм<sup>3</sup> мкг<sup>-1</sup>.

Для проверки правильности результатов предложенного инверсионно-вольтамперометрического определения алюминия способом «введено–найдено» в 9 мл деаэрированного фонового раствора, содержащего 0,1 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> и 0,28 моль/дм<sup>3</sup> ДМСО (рН 4,0), при перемешивании провели электрохимическую очистку вибрирующего индикаторного электрода в течение 20 с при потенциале –0,6 В. Затем электрод поляризовали катодно при потенциале –1,90 В в течение 100 с. Регистрацию анодной вольтамперной кривой проводили в интервале –1,5 ÷ –0,8 В при скорости линейной развертки потенциала 200 мВ/с. На вольтамперной кривой пики тока отсутствовали, что свидетельствовало о чистоте фона. Затем в фоновый электролит добавили 1 мл стандартного раствора алюминия в концентрации  $10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> и снова провели электрохимическую очистку индикаторного электрода с последующим электрохимическим концентрированием и регистрацией анодной вольтамперной кривой. В присутствии добавки алюминия в диапазоне потенциалов от –1,2 до –0,8 В регистрируется пик анодного растворения алюминия. По разности вольтамперных кривых, полученных в фоновом растворе и при добавлении  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> алюминия, было рассчитано его содержание в растворе с высокой точностью, соответствующее введенной концентрации. Достаточно высокая точность имеет место и при снижении количества вводимого алюминия на порядок – относительные стандартные отклонения составляют единицы процентов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Результаты проверки правильности прямого инверсионно-вольтамперометрического определения алюминия способом «введено–найдено»

Введено алюминия, г/дм <sup>3</sup>	Найдено алюминия, г/дм <sup>3</sup>	Среднее количество алюминия в растворе, г/дм <sup>3</sup>	Относительное стандартное отклонение, $S_r$ , %	Доверительный интервал (при доверительной вероятности 0,95), г/дм <sup>3</sup>
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	2,38	$\pm 0,08 \cdot 10^{-5}$
	$0,97 \cdot 10^{-5}$			
	$1,01 \cdot 10^{-5}$			
	$1,02 \cdot 10^{-5}$			
$10,00 \cdot 10^{-5}$	$10,14 \cdot 10^{-5}$	$9,99 \cdot 10^{-5}$	1,79	$\pm 0,57 \cdot 10^{-5}$
	$10,15 \cdot 10^{-5}$			
	$9,84 \cdot 10^{-5}$			
	$9,83 \cdot 10^{-5}$			

Селективность метода обеспечивается преимущественно тем, что анодные вольтамперные кривые регистрируются в интервале потенциалов –1,5 ÷ –0,8 В. При этом катионы, характеризующиеся окислительно-восстановительными потенциалами меньшими, чем у ионов алюминия, на индикаторном электроде не концентрируются. В принципе мешающим элементом мог быть цинк, который в условиях определения алюминия способен накапливаться на электроде при по-

тенциалах  $-1,9 \div -1,8$  В. Поэтому перед регистрацией каждой кривой целесообразно проведение очистки индикаторного электрода при потенциале  $-0,6$  В, соответствующем потенциалу пика тока окисления цинка. Экспериментально установлено, что при проведении анализа раствора, содержащего совместно ионы алюминия и цинка, на анодной вольтамперной кривой максимум тока окисления алюминия расположен при потенциале  $-0,95$  В, в то время как максимум тока окисления цинка – при потенциале  $-0,60$  В. Поскольку пики тока отстоят друг от друга на величину, превышающую их полуширину, наложение их не происходит и не наблюдается искажений формы пика окисления алюминия. Влияние катионов, характеризующихся более высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала, чем цинк, исключается, так как окисление их восстановленных форм возможно лишь при значениях электродного потенциала, превышающих  $-0,3$  В.

Резюмируя рассмотренные выше результаты, следует отметить, что предлагаемый способ прямого инверсионно-вольтамперметрического определения алюминия достаточно прост, экспрессен, не требует применения дефицитных реагентов, в частности индикаторных и комплексообразующих добавок. Он может быть применен для разработки методик анализа объектов окружающей среды, контроля качества сырья, пищевых продуктов и фармакопейных препаратов.

### Список использованной литературы

1. *Kefala, G.* Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth-film electrode in the presence of cupferron / G. Kefala, A. Economou, M. Sofoniou // *Talanta*. – 2006. – Vol. 68, N 3. – P. 1013–1019.
2. *Qiong, L.* Determination of trace aluminum in foods by stripping voltammetry / L. Qiing [et al.] // *Food Chem.* – 2006. – Vol. 97, N 1. – P. 176–180.
3. *Downard, A. J.* Modification of the solvochrome violet RS method for the cathodic stripping voltammetric determination of aluminium / A. J. Downard, H. U. J. Powell, S. Xu // *Anal. Chim. Acta.* – 1992. – Vol. 262, N 2. – P. 339–343.
4. *Opydo, J.* Determination of aluminium in tree samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry / J. Opydo // *Talanta*. – 1997. – Vol. 44, N 6. – P. 1081–1086.
5. *Arancibia, V.* Determination of aluminium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red and a quaternary ammonium salt / V. Arancibia, C. Munoz // *Talanta*. – 2007. – Vol. 73, N 3. – P. 546–552.
6. *Carvalho, L. M.* Determination of aluminum as contaminant in dialysis concentrates by adsorptive cathodic stripping voltammetry / L. M. Carvalho [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 546, N 1. – P. 79–84.
7. *Thomas, S. D.* Determination of aluminum by adsorptive cathodic stripping voltammetry with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid (DASA): effect of thin mercury film electrode / S. D. Thomas // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol. 18, N 22. – P. 2257–2262.
8. *Van den Berg, C. M. G.* Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters / C. M. G. Van den Berg // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 250. – P. 265–276
9. *Тихонов, В. Н.* Аналитическая химия алюминия / В. Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 266 с.
10. *Talenick, I.* The direct polarography of aluminium / I. Talenick, J. A. Page // *Talanta*. – 1963. – Vol. 10, N 10. – P. 1055–1062.
11. *Reynolds, G. F.* The polarographic determination of aluminium V. The oscillographic polarography of aluminium in calcium chloride solution / G. F. Reynolds, T. J. Weber // *Anal. Chim. Acta.* – 1958. – Vol. 19. – P. 293–298.
12. *McAlister, A. J.* The Al-Hg (Aluminum-Mercury) system / A. J. McAlister // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1985. – Vol. 6, N 3. – P. 219–221.

Поступила в редакцию 29.03.2016