

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Woltamperometryczna metoda oznaczania platynowców na stałej elektrodzie bizmutowej

Voltammetric method of platinum- group metals determination on the bismuth electrode

Dominika Hołowiak, Bogusław Baś, Krystian Węgiel

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W pracy zaprezentowano nowatorski opis woltamperometrycznej procedury oznaczania jednego z metali z grupy platynowców, Pd(II), przy użyciu pierścieniowej elektrody bizmutowej (R_{Bi}ABE) z elektrochemicznie aktywowaną powierzchnią. Praca dotyczy niezwykle istotnych zagadnień związanych z oznaczaniem śladowych ilości platynowców w próbkach środowiskowych. Badanie przeprowadzono przy wykorzystaniu katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej CAdSV. W opracowaniu zawarto niezbędne informacje o źródłach zanieczyszczenia środowiska związkami palladu i platyny, a także opisano inne metody analityczne stosowane do oznaczania śladowych zawartości Pd(II) i Pt(II). Analiza obejmowała oznaczenie jonów Pd(II) w dotowanych próbkach wód (z rzeki Rudawa oraz wody wodociągowej), dokładność metody potwierdzono przez badanie odzysku. Uwagę skupiono na doborze najkorzystniejszych parametrów instrumentalnych rejestracji woltamogramów oraz optymalizacji składu elektrolitu podstawowego. W optymalnych warunkach pomiaru, dla proponowanej procedury oznaczania Pd(II) uzyskano limit detekcji LoD = $3 \cdot 10^{-3}$ µg/L, liniową odpowiedź w zakresie 2 - 180 µg/L i powtarzalność w granicach od 0,1 do 7,7%. W celu oceny zakresu liniowości metody sporządzono krzywą kalibracji, dla której uzyskano współczynnik korelacji $r = 0,9997$. Stwierdzono, iż przedłożona procedura analityczna pozwala na precyzyjne i dokładne oznaczenie jonów Pd(II) w próbkach wód rzecznych. Stąd wniosek, że metoda może znaleźć zastosowanie w rutynowych oznaczeniach jonów palladu w wodach.

ABSTRACT: This work describes application a novel type of renewable bismuth bulk annular band working electrode (R_{Bi}ABE) for adsorptive stripping voltammetric (AdSV) determination ions of platinum group metals - Pd (II). Measurements were performed using catalytic-adsorptive stripping voltammetry (CAdSV). The usefulness of the electrode R_{Bi}ABE in environmental analysis was demonstrated by studying the recovery of Pd(II) from spiked tap and river water samples (Rudawa - Kraków, Poland). Considerable attention is focused on the selection of instrumental parameters (composition of the electrolyte, pH, time and potential). The proposed method was successfully applied in determination of the ion Pd (II), the limit of detection was LoD = $3 \cdot 10^{-3}$ mg / L, a linear response in the range of 2 - 180 mg / L and repeatability in the range of 0.1 to 7.7% . The effectiveness of the procedure was tested by studying the linearity of the method ($r = 0.9997$). The analytical procedure allows for precise and accurate determination of Pd (II) ions in the samples of river water. Therefore, it can successfully be used in routine assays of palladium ions in water samples.

Słowa kluczowe: woltamperometria strippingowa, platynowce, elektrody stałe, elektroda bizmutowa, pallad, analiza wód

1. Wstęp

W ostatnim czasie na świecie odnotowano znaczny wzrost zainteresowania metalami szlachetnymi, z pośród których szczególną popularnością cieszą się metale z grupy platynowców (PMG). Ze względu na wyjątkowe właściwości metale te znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Weźmy za przykład pallad – w przypadku którego, blisko połowa rocznej produkcji jest wykorzystywana w sektorze przemysłu motoryzacyjnego, głównie do wytwarzania katalizatorów palladowych (58%), pozostała część znajduje zastosowanie w innych gałęziach przemysłu takich jak:

elektronika, jubilerstwo, stomatologia i medycyna [1] [2]. Specyficzne właściwości palladu zostały również wykorzystane w próbach przeprowadzenia „zimnej fuzji” [3]. Innym przykładem platynowca, który cieszy się dużym zainteresowaniem w wielu dziedzinach przemysłu jest platyna i jej stopy z innymi metalami PMG. Ze względu na swoje specyficzne właściwości, platynowce znajdują zastosowanie w medycynie, w szczególności w chirurgii, ortopedii, kardiologii czy onkologii. Stopy platyny z osmem lub rodem wykorzystywane są do produkcji styków elektrycznych, oporników, rozmaitych czujników pracujących w wysokich temperaturach (do 2173°C). Zwiększenie wykorzystania platynowców na rynku motoryzacyjnym i pozostałych gałęziach przemysłu, a także szkodliwy wpływ na przyrodę i zdrowie człowieka stanowi wystarczający powód przemawiający za koniecznością monitoringu stężenia platynowców w środowisku naturalnym.

W ostatnich latach ukazało się niewiele prac naukowych poświęconych oznaczaniu pierwiastków z grupy platynowców. Głównym celem badania było opracowanie metody oznaczania metali z grupy platynowców, Pt(II) oraz Pd(II), przy użyciu pierścieniowej elektrody bizmutowej (R_{Bi}ABE). Dotychczas większość wykonywanych analiz, przeprowadzano przy pomocy metod spektroskopowych [1][4][5] oraz technik woltamperometrycznych m.in.: AdSV z elektrodą HMDE [6], AdSV z elektrodą srebrową z odnawialnym filmem amalgamatu srebra (Hg(Ag)FE) [7], AdSV z bizmutową elektrodą błonkową (BiFE) [8]. W przypadku oznaczania śladów palladu jako elektrodę pracującą najczęściej stosowano elektrodę rtęciową, jednak ze względu na toksyczność par rtęci stopniowo odstępuje się od zastosowania urządzeń zawierających ten metal w analizach rutynowych.

2. Część eksperymentalna

2.1. Technika DP AdSV

Szybką i precyzyjną metodą analityczną, zapewniającą wysoką dokładność i odtwarzalność w oznaczaniu śladowych zawartości metali, jest technika adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej (AdSV). Najistotniejszą cechą tej techniki, która wyróżnia ją na tle pozostałych metod instrumentalnych, jest możliwość zwiększenia zakresu pomiaru śladowych ilości pierwiastków. Ta stosunkowo nowa strategia polega na wykorzystaniu powierzchniowo czynnych właściwości związków organicznych, odpowiadających za możliwość adsorbowania się na granicy faz oraz właściwości kompleksujących w stosunku do niektórych jonów metali. Proces oznaczania polega na utworzeniu oznaczanego kompleksu metalu w obecności odpowiedniego związku chelatującego, adsorpcji na powierzchni elektrody pracującej, a następnie jego elektrolitycznej redukcji [9][10][11][12].

2.1.1. Elektroda bizmutowa

W eksperymentach woltamperometrycznych zastosowano układ trzech elektrod, w którym kluczowy element stanowi elektroda pracująca, będąca elektrodą polaryzowalną. Na tego typu elektrodzie zachodzą procesy stanowiące podstawę pomiaru. Spośród wielu materiałów metalicznych znajdujących zastosowanie w konstrukcji stałych elektrod pracujących, na wyróżnienie zasługuje bizmut, charakteryzujący się podobnymi właściwościami elektrochemicznymi jak rtęć, ale jest od niej zdecydowanie mniej toksyczny. Bizmutowa elektroda pracująca, charakteryzuje się niską reaktywnością oraz znacznie niższą ceną w stosunku do pozostałych metali półszlachetnych i szlachetnych stosowanych w elektrochemii, natomiast dzięki szerokiemu zakresowi polaryzacji możliwe jest oznaczanie pierwiastków przy dodatnim potencjale.



Rys. 1. Stała elektroda pracująca -metaliczna elektroda pierścieniowej R(Bi)ABE.

2.2. Warunki pomiaru

Analizę przeprowadzono przy wykorzystaniu techniki DP AdSV, procedura badawcza obejmowała kilka etapów. Przygotowanie powierzchni elektrody pracującej R(Bi)ABE, poprzez jej oczyszczanie i aktywację, bezpośrednio przed wykonaniem pomiaru. W tym celu przykładano do elektrody silnie ujemny potencjał -2000 mV na czas 5 sekund przed każdym pomiarem. Optymalizację składu i stężenia elektrolitu podstawowego i jego pH [13][14][15]. Optymalizowano stężenie oraz pH wybranych roztworów, w efekcie ustalono odpowiednie środowisko pomiaru to: bufor octanowy ($\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CONa}$) o stężeniu 1 mol/dm^3 i pH 4.0, dimetyloglioksym (DMG) o stężeniu 10^{-3} mol/L , woda dejonizowana. Kompleksowa optymalizacja parametrów instrumentalnych, umożliwiającą uzyskanie jak najlepszego stosunku sygnału do szumu, a tym samym lepszą jakość wyników. Za optymalne parametry przyjęto: zakres potencjału $E_p = -400 \text{ mV}$ do $E_k = -800 \text{ mV}$, potencjał schodka $E_s = 3 \text{ mV}$, amplitudę impulsu $dE = 30 \text{ mV}$, potencjał i czas zateżenia kolejno $E_{acc} = -400 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$, czas wyczekiwania i zateżenia $t_w = t_p = 10 \text{ ms}$ (Tab.1.).

Tab. 1. Optymalizacja parametrów instrumentalnych.

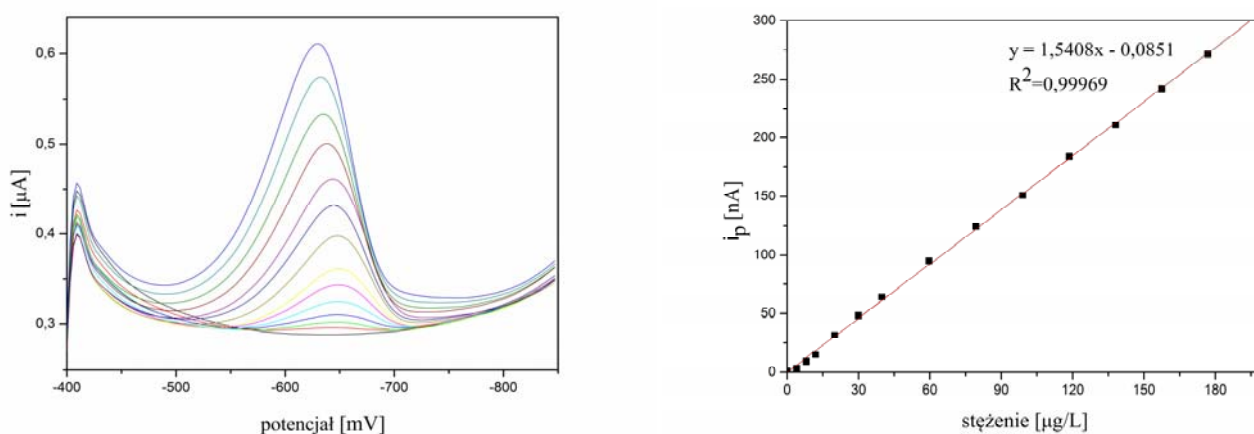
Optymalizowany parametr	Badany przedział	Wybrana wielkość
potencjał zateżenia (E_{zat})	-300 do -500 [mV]	-400 [mV]
czas zateżenia (t_{zat})	5- 120 [ms]	40 [s]
potencjał schodka (E_s)	1-6 [mV]	3 [mV]
amplituda impulsu (dE)	<50,-50> [mV]	30 [mV]
czas impulsu	10-60 [ms]	20 [ms]

Charakterystyka metrologiczna elektrody R(Bi)ABE, dla procedury oznaczania jonów Pd(II), polegała na sporządzeniu krzywej kalibracji. Analizę przeprowadzono dla zoptymalizowanych parametrów pomiarowych, w roztworze: 4,87 ml wody dejonizowanej, 100 μl buforu octanowego o stężeniu 1 mol/dm^3 , 30 μl DMG o stężeniu 10^{-3} mol/L , zawierającego kolejne dodatki wzorca: 4, 8, 12, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 $\mu\text{g/L}$ Pd(II). Ostatni element obejmował oznaczania próbek przy wykorzystaniu metody dodatku wzorca. Pomiar dotyczył dowiedzenia poprawności opracowanej procedury analitycznej, w związku z czym przeprowadzono oznaczenie jonów Pd(II) w dotowanych próbkach wód. Archiwizacji oraz interpretacji wszystkich uzyskanych krzywych wykonano za pomocą oprogramowania EAlab wersja 2.1 dla analizatora 8KCA.

3. Wyniki

Zastosowanie R(Bi)ABE w analizie próbek rzeczywistych wiązało się z koniecznością cyklicznego oczyszczenia i aktywacji powierzchni elektrody, bezpośrednio przed wykonaniem pomiaru. W tym

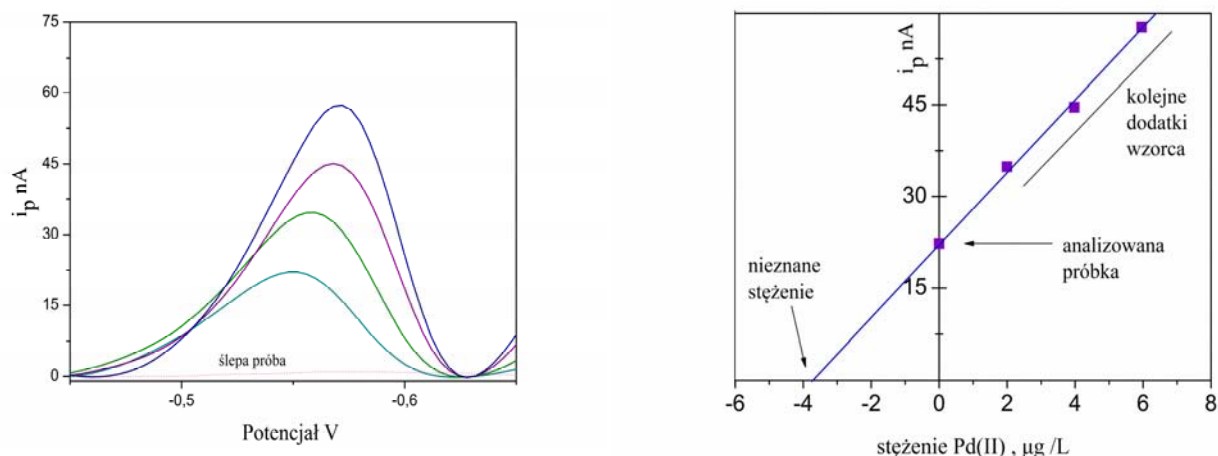
celu zastosowano jeden ze sposobów polegający na przyłożeniu do elektrody silnie ujemnego potencjału -2000 mV na czas 5 sekund przed pomiarem. Pozwoliło to na usunięcie zaadsorbowanych zanieczyszczeń oraz redukcji tlenków bizmutu zgromadzonych na powierzchni elektrody. Dużą uwagę skupiono na doborze najkorzystniejszych parametrów instrumentalnych rejestracji woltamogramów oraz na optymalizacji składu elektrolitu podstawowego. W optymalnych warunkach pomiarowych, zastosowano procedurę oznaczania jonów Pd(II) uzyskując limit detekcji $LoD = 3 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g/L}$, liniową odpowiedź w zakresie 2 - 180 $\mu\text{g/L}$ oraz powtarzalność w granicach od 0,1 do 7,7%. W celu oceny zakresu liniowości metody sporządzono krzywą kalibracji, dla której uzyskano wysoki współczynnik korelacji $r = 0,9997$. Uzyskana krzywa kalibracji posłużyła do wyznaczenia współczynnika proporcjonalności, określającego czułość metody analitycznej, który dla t_{z} = 40 s wyniósł: $1,54 \pm 0,01 \mu\text{A}/(\mu\text{g/L})$.



Rys 2. a) Krzywe DP CAdSV redukcji kompleksu Pd(II) zarejestrowane dla kolejnych dodatków wzorca: 0, 4, 8, 12, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 $\mu\text{g/L}$ Pd(II). b) Krzywa kalibracji w zakresie 4-180 $\mu\text{g/L}$ Pd(II).

Analizując powyższe wyniki możemy stwierdzić, iż zastosowanie elektrody RBiABE do oznaczania jonów Pd(II) techniką CAdSV stanowi dobrą alternatywę dla elektrod rtęciowych. Świadczy o tym między innymi wysoka czułość, szeroki zakres liniowości, niskie granice wykrywalności i oznaczalności.

Oznaczenie jonów Pd(II) w dotowanych próbkach wód zrealizowano za pomocą metody 3-krotnego dodatku wzorca. Zgodność między wartością rzeczywistą stężenia, a wartością uzyskaną w wyniku pomiaru, określono przy pomocy parametru jakim jest dokładność, którą można oszacować badając odzysk (tab.2).



Rys 3. a) Krzywe DP CADSV zarejestrowane podczas oznaczania jonów Pd(II) w wodzie z rzeki Rudawa. Krzywe przedstawiają odpowiednio: ślepa próbka, 1 ml próbki wody, 2, 4, 6 µg/L Pd (II). Krzywe uzyskane po korekcji linii bazowej. b) Zależność prądu pikowego od stężenia, graficzny sposób wyznaczenia stężenia Pd(II) metodą 3-krotnego dodatku wzorca.

Zestawione w tabeli 1 wyniki świadczą, że metoda spełnia wymagania walidacyjne. Wartości uzyskanych odzysków mieszczą się w kryterium akceptacji (dla składnika głównego na poziomie śladowym) wynoszącym 80-120%.

Tab. 2. Tabela przedstawiająca wyniki oznaczeń -badanie odzysku (n=5).

Rodzaj próbki	Ilość dodana Pd(II) [µg/L]	Ilość oznaczona Pd(II) $\bar{x} \pm s$ [µg/L]	Odzysk [%]
woda wodociągowa	0	0	-
	10	9,5±0,4	95
	20	19,5±0,3	97,5
woda z rzeki Rudawa	0	0	-
	10	9,3±0,6	93
	20	19,4±0,7	97

4. Podsumowanie

Nowatorskie podejście, jakim było zastosowanie pierścieniowej elektrody bizmutowej z elektrochemicznie aktywowaną powierzchnią (RBiABE) i techniki adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej (DP AdSV) do oznaczania metali z grupy platynowców należy uznać za sukces konstrukcyjny i analityczny. Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniono, że odnawialna elektroda bizmutowa (RBiABE) stanowi doskonałą alternatywę dla elektrod rtęciowych, przynajmniej w przypadku oznaczania śladów palladu. Uzyskane wyniki wykazały, że elektroda RBiABE ma korzystne właściwości metrologiczne jest nietoksyczna i może być z powodzeniem stosowana do oznaczania śladowych ilości jonów palladu, zarówno w próbkach syntetycznych, jak i środowiskowych.

Literatura

- [1] Platynowce, zastosowanie i metody oznaczania. Pod red. B Godlewskiej-Żyłkiewicz i K. Pyrzyńskiej, Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa 2012.
- [2] F. Zereini, F. Alt, Palladium Emission in the Environment, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006 1.
- [3] Ch. Hall, Zimna fuzja, Nauka bez Tajemnic 1 (2015) 58.
- [4] G. Asimellis, N. Michos, I. Fasaki, M. Kompitsas, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 1338.
- [5] M. Balcerzak, Anal. Sci. 18 (2002) 737.
- [6] M. Georgieva, B. Pihlar Fresenius, J. Anal. Chem. 357 (1997) 874.
- [7] A. Economou, P. R. Fielden, A.J. Packham, Anal. Lett. 30 (1997) 2595.
- [8] A. Królicka, A. Bobrowski, Electrochem. Commun. 6(2) (2004) 99.
- [9] W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wyd. II, Wyd. Nauk. PWN, W-wa 1997.
- [10] J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna Tom I, Wyd. 6, Wyd. Nauk. PWN, W-wa 1997.
- [11] A. Economou, P. R. Fielden, A. J. Packham, Anal. Lett. 30 (1997) 2595.
- [12] V. Stará, M. Kopanica, Anal. Chim. Acta 208 (1988) 231.
- [13] B. Baś, K. Węgiel, K. Jedlińska, Electrochim. Acta 178 (2015) 665.
- [14] A. Bobrowski, M. Gawlicki, P. Kapturski, V. Mirceski, F. Spasovski, J. Zarębski; Electroanalysis 21 (2009) 36.
- [15] M. Georgieva, B. Pihlar, Electroanalysis 8 (1996) 1155.