

УДК 544.636

**ЕКСПРЕС-ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ
У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ВДОСКОНАЛЕНИМ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

І.В. Сеник, В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков,

Київський національний університет технологій та дизайну,

Л.А. Яцюк

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Запропонований протокол експрес-визначення мікроконцентрацій іонів важких металів (кадмій, мідь, свинець) у водних розчинах з використанням методу інверсійної вольтамперометрії. Показано, що при застосуванні обертового дискового індикативного електроду, модифікації поверхні скловуглецевого електроду та деяких інших вдосконалень межа визначення іонів вказаних металів може досягати 0,01-0,05 ррт при використанні стандартного вимірювального обладнання.

Ключові слова: важкі метали, мікроконцентрації, інверсійна вольтамперометрія, вдосконалення, чутливість.

Вирішення численних технологічних, екологічних, природоохоронних завдань у багатьох випадках практично неможливе без застосування високочутливих методів аналізу. Сьогодні дуже актуальною є екологічна проблема, пов'язана з необхідністю експрес-контролю ступеню забруднення навколишнього середовища сполуками важких металів. Іони важких металів мають високу токсичність, здатні накопичуватися як у живих організмах, так і в навколишньому природному середовищі. Допустимий вміст іонів важких металів у природних водах звичайно не повинен перевищувати 0,001 %, тому для їх надійного визначення потрібно, як правило, застосувати високочутливі аналітичні методи, такі як атомно-адсорбційна спектроскопія, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою та ін. Суттєвим недоліком таких аналітичних методів є значна складність та вартість необхідного спеціального обладнання, невисока швидкість аналізу, необхідність використання токсичних та вибухо-небезпечних газів (оксонітриду азота, ацетилену та ін.).

У зв'язку з цим, актуальним завданням є розробка альтернативних високочутливих, експресних, відносно недорогих та цілком безпечних методів аналізу, які зможуть знайти широке практичне розповсюдження. Нами було висловлено припущення, що доступний метод аналізу вмісту іонів важких металів для контролю навколишнього середовища із переліченим комплексом властивостей може бути побудований на основі такого електрохімічного методу, як інверсійна вольтамперометрія (ІВА) [1]. По чутливості вимірювань та границях виявлення ряду

елементів метод ІВА може бути конкурентоспроможним з такими аналітичними методами аналізу як атомно-абсорбційна спектроскопія у різних варіантах та мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою [2]. Важливими перевагами ІВА є цілкова безпечність та простота, а також можливість одночасного визначення декількох елементів в різних ступенях окиснення. Тому подальше вдосконалення існуючого методу ІВА та його практичне застосування для контролю іонів важких металів є досить актуальним завданням для вирішення екологічних проблем.

Постановка завдання

Основними недоліками існуючого методу ІВА, які принципово можуть обмежувати ефективність задачі визначення іонів важких металів, є наступні:

- 1) необхідність видалення кисню з розчину, що досліджується;
- 2) підбір оптимального складу розчину щодо аналізованого металу;
- 3) відносно мала швидкість розгортки потенціалу (<2 мВ/с);
- 4) тривалий час концентрування (понад 10 хв);
- 5) використання порівняно вузьких діапазонів потенціалів під час аналізу.

Мета цієї роботи полягала у розробці з використанням ІВА високочутливого методу визначення мікроконцентрацій іонів важких металів (таких як кадмій, мідь та свинець) у водних розчинах електроліту. Нами запропоновано використання загально-доступного універсального фонового електроліту, такого як КСІ. Обов'язковою умовою метода, що пропонується, повинна бути висока швидкість проведення аналізу, яка може бути досягнена як за рахунок мінімізації часу концентрування металу, так і за рахунок використання високої (20 мВ/с) швидкості розгортки потенціалу. Одночасно метод, що пропонується, обмежується мінімальним значенням струму до 10 мкА. Прийнятні обмеження по струму та швидкості розгортки потенціалу дозволяють використовувати відносно недорогі електронні прилади для апаратного оснащення.

Таким чином, можуть бути створені принципові передумови для нівелювання перелічених недоліків існуючого методу ІВА для вирішення практичної задачі аналізу вмісту іонів важких металів у водних розчинах.

Об'єкти та методи дослідження

Метод ІВА вважається відносно новим методом аналізу, який все частіше використовується в електро- та аналітичній хімії [1, 2]. ІВА – визначення вмісту металів у водних розчинах електролітів включає декілька стадій, основними з яких є концентрування досліджуваної речовини на робочому електроді та подальше

розчинення концентрату. Метод ІВА – вимірювань заснований на здатності елементів електрохімічно осаджуватися на індикаторному електроді з розчину при заданому значенні граничного дифузійного струму, а потім розчинятися в процесі анодної поляризації при визначеному потенціалі, характерному для кожного елемента.

Аналіз проводили за допомогою стандартного електрохімічного модуля ЕМ-04 російського виробництва, який містив обертовий дисковий електрод з робочою поверхнею $0,07 \text{ см}^2$. У роботі використовували трьохелектродну електрохімічну комірку, яка була виготовлена із скловуглецю. Корпус комірки слугував в якості допоміжного електрода. Всі дослідження проведені з використанням хлор-срібного електрода порівняння. Швидкість обертання індикаторного електрода становила 1000 об/хв. Електрохімічні вимірювання проведені з використанням стандартного потенціостату.

Результати та їх обговорення

У роботі був запропонований протокол для ІВА-вимірювань, який схематично представлений на рис. 1.

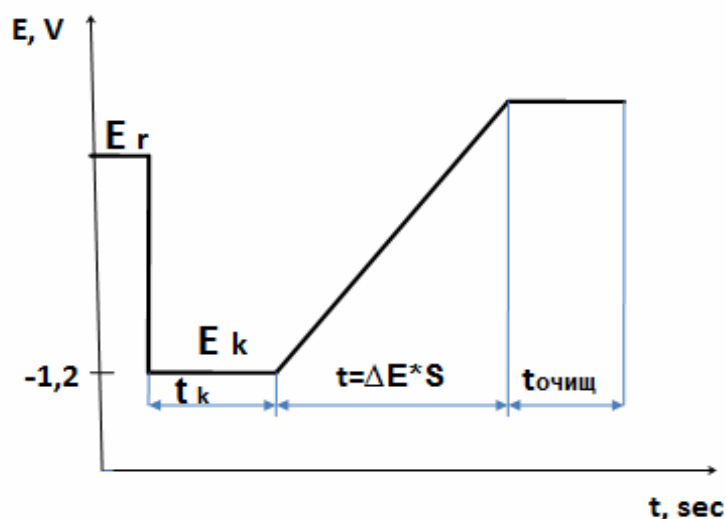


Рис. 1. Схема зміни електродного потенціалу індикативного електрода при ІВА – визначенні вмісту важких металів у водних розчинах

Процес електроосадження елементів на індикаторному електроді проходить при заданому потенціалі (E_k) протягом заданого часу електролізу (t_k). Електрохімічне розчинення елементів з поверхні електрода відбувається в режимі лінійної зміни потенціалу при заданій швидкості розгортки потенціалу (S). Після електрохімічного

розчинення мікроосадів металів електроди були електрохімічно очищені при заданому потенціалі (E_0) протягом заданого часу електролізу ($t_{\text{очищ}}$).

В проведених нами експериментах по анодному розчиненню кадмію, свинцю, міді та ртуті були встановлені наступні оптимальні умови вимірів, які забезпечують чіткий поділ піків на вольт-амперних кривих: фоновий електроліт – 0,4 М розчин КСІ, $E_k = -1,20$ В, $E_0 = 0,45$ В, $S = 20$ мВ/с, $t_k = 60-180$ с, $t_{\text{очищ}} = 60$ с. Обрані значення тривалості накопичення (t_k) та швидкості розгортки потенціалу (S) дозволили проводити тривалу експлуатацію модифікованого ртуттю склографітового електрода без його додаткового калібрування. У роботі була детально визначена гранична концентрація іонів таких важких металів, як кадмій, мідь та свинець у розчині фонового електроліту. Встановлено, що чутливість методу ІВА суттєво покращується при використанні обертового дискового електрода.

На рис. 2 наведена вольтамперограма анодного розчинення металів (Cd, Pb та Cu) на нерухомому (крива 1) та обертовому індикативному електроді (крива 2).

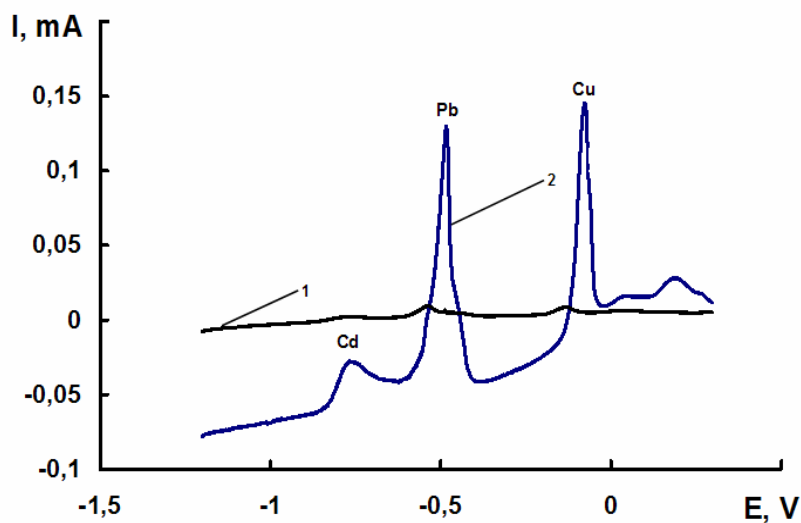


Рис. 2. Вольтамперограма анодного розчинення металів у 0,4М розчині КСІ, що містить 0,1 ppm іонів Cd, Pb та Cu: крива 1 – нерухомий індикативний електрод; крива 2 – електрод, що обертається (швидкість - 1000 об/хв.)

Згідно з експериментальними даними (рис. 2), при застосуванні обертового дискового електрода чутливість методу зростає на декілька порядків. Слід зазначити, що час осадження є найбільш впливовим фактор впливу на точність визначення важких металів у водному розчині методом ІВА. На рис. 3 наведена зміна анодного струму ІВА, одержаних при різному часі осадження металу.

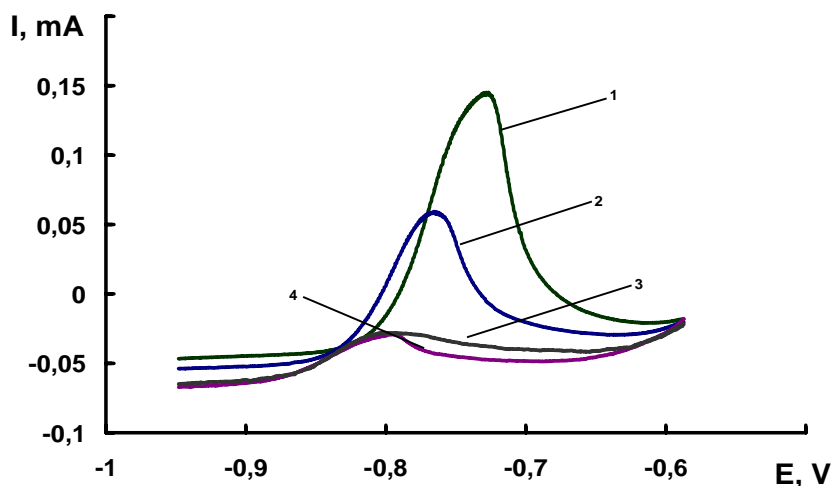


Рис. 3. Вольтамперограма анодного розчинення кадмію у 0,4М розчині КСІ за різний час накопичення металу на індикаторному електроді (1 – 180 с; 2 – 120 с; 3 – 70 с; 4 – 20 с)

Кількість металу, що осаджувався на поверхні робочого електрода, пропорційна величині струму, що відображується у вигляді анодних піків на вольтамперограмі. Однак ця залежність не є лінійною. Відповідно до рис. 3, амплітуда струму розчинення кадмію практично однакова на ІВА, одержаних при осадженні металу за 20 та 70с. При збільшенні часу осадження понад 70 с відбувається значне зростання струму. Однак при збільшенні кількості осадженого металу відбувається також розширення піків на вольтамперній залежності. У роботі визначено, що доцільний час концентрування (t_k) повинен становити 180 с. Вказаний час дозволяє швидко провести ІВА вимірювання, не зменшуючи точність методу.

Подальше збільшення точності аналітичного ІВА методу було досягнуто за рахунок використання скловуглецевого електрода, модифікованого ртуттю. Мікроскопічна плівка ртуті була осаджена безпосередньо в аналізованому розчині, для чого в аналізований розчин додавали нітрат ртуті в кількості 0,1 ppm. Таким чином, модифікування поверхні скловуглецевого електрода відбувалося в режимі *in-situ* безпосередньо в робочому розчині.

На рис. 4 наведені вольтамперограми визначення іона кадмію на звичайному скловуглецевому електроді (рис. 4, а) та електроді, модифікованому іонами ртуті (рис. 4, б). Значення струму анодного розчинення кадмію на електроді, модифікованому мікрокількістю ртуті, зростають в середньому на 25% . Слід відмітити, що ширина піків ІВА

кривих для модифікованих електродів значно вужча, що також покращує аналітичні можливості ІВА методу.

Позитивний вплив модифікації скловуглецевого електрода ртуттю досягається за рахунок того, що модифікований електрод дозволяє сконцентрувати в амальгамі іони багатьох металів, які відновлюються при досить низьких потенціалах, та отримувати більш відтворювані результати, ніж при використанні електродів з чистого скловуглецю. При визначенні іонів важких металів електролітичне накопичення відбувається у вигляді амальгам металів, наприклад:



При зворотній розгортці потенціалу реєструється збільшений анодний струм окиснення накопиченого отриманого продукту за схемою:

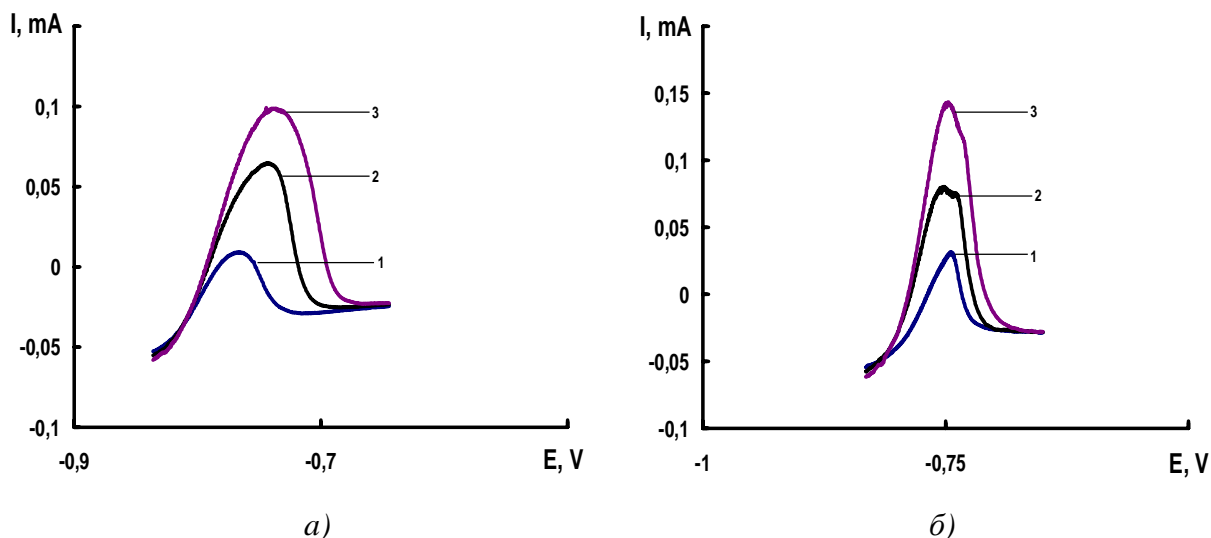
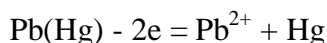


Рис. 4. Вольтамперограма анодного розчинення кадмію (0,1 ppm) у 0,4 М розчині КСІ на скловуглецевому електроді у відсутності (а) та в присутності (б) іонів ртуті

Перевага таких плівкових ртутних електродів перед стаціонарним краплинним ртутним електродом полягає в тому, що практично весь сконцентрований метал збирається в тонкій Hg плівці і при анодному розчиненні повністю переходить у розчин, тоді як при використанні краплинного електрода помітна частина відновленого металу дифундує вглиб Hg краплини і не бере участі в анодному процесі.

Відповідно до запропонованого протоколу було проведено визначення граничних концентрацій таких металів як кадмій, мідь та свинець. На рис. 5 наведено середнє квадратичне відхилення струму анодного розчинення кадмію (рис. 5, а), міді

(рис. 5, б) та свинцю (рис. 5, в) у діапазоні концентрацій 0,05 – 2 *ppm*, яке становить практично 1. Таким чином, концентрацію вказаних металів на рівні 0,05 *ppm* можна визначити за допомогою запропонованого протоколу ІВА методу з похибкою, що не перевищує 10 %.

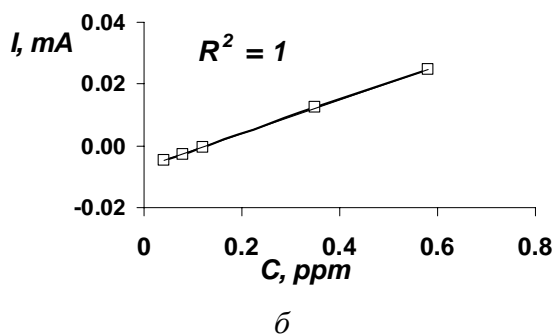
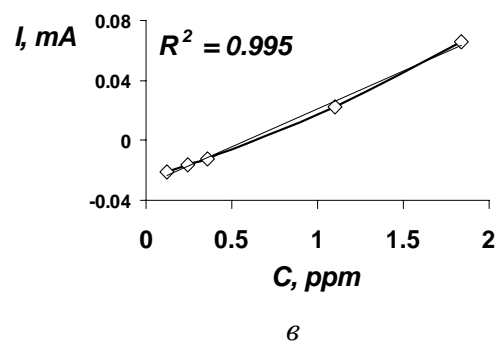
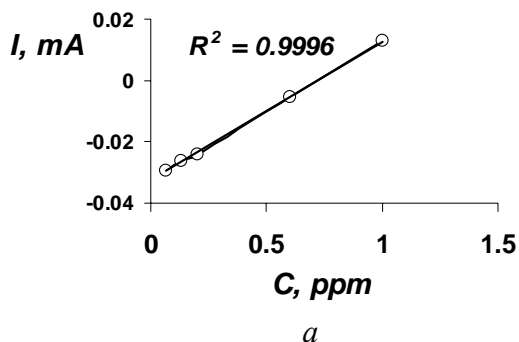


Рис. 5. Залежність струму анодного розчинення кадмію (а), міді (б) та свинцю (в) від концентрації іонів металу у 0,4М розчині КСІ

Запропонований метод був використаний для кількісного визначення кадмію, міді, свинцю у водопровідній воді. Слід зазначити, що ІВА метод дозволяє проводити одночасне визначення та порівняння всіх цих металів в одній пробі. Вказані метали досить токсичні для людини і їх потрапляння в організм із водою може викликати серйозні отруєння. Для цих металів встановлені наступні ПДК у воді, мг/л: Cd – 0,01; Cu – 0,1; Pb – 0,1.

У зв'язку з тим, що вказані ПДК досить малі, потрібен високочутливий метод для їхнього визначення. Описаний вище метод інверсійної вольтамперометрії прекрасно підходить для виконання цього завдання.

Під час дослідження розроблена методика визначення вмісту важких металів була використана для проведення наступних практичних досліджень. Було відібрано зразки води з трьох різних джерел: м. Радомишль Житомирської області; м. Косів Івано-Франківської області та міста Києва (водопровідна вода із центрального водопостачання). Загальний аналіз води показав (табл.1), що зразки мають різну жорсткість та містять значну кількість солей. Із наведених в таблиці даних випливає, що

загальний солевміст зразку води № 1 дуже великий (13,8 од. ж.), причому значна його частина припадає на солі сульфатного походження. В зразку № 2 загальний солевміст також високий (складає 8,3 одиниць жорсткості), однак значна його частина складається із гідрокарбонатних солей. Зразок водопровідної води м. Києва (зразок № 3) характеризується відносно невеликою величиною загального солевмісту і практично вся вона складається із гідрокарбонатних солей.

Таблиця 1

Характеристика проб питної води

Зразок №	Назва джерела водовідбору	Жорсткість води, одиниць жорсткості (од. ж.)	
		тимчасова	загальна
1	м. Радомишль, Житомирська обл.	4,8	13,8
2	м. Косів, Івано-Франківська обл.	7,7	8,3
3	м. Київ (водопровідна вода)	3,8	4

Робочий розчин для ІВА аналізу готували безпосередньо із проб води з добавкою нітрату ртуті в кількості 0,1 ppm та 0,4 М фонові солі. Результати ІВА аналізу не встановили присутності важких металів в пробах. Однак нами було зроблено припущення, що солевий вміст води заважає проведенню аналізу. Для встановлення впливу природного складу води на проведення ІВА аналізу всі зразки були попередньо забруднені солями важких металів (Cd, Cu та Pb) в кількості 0,05 ppm.

На рис. 6 зображена типова ІВА крива, що спостерігається при аналізу робочих розчинів виготовлених на основі проб води із природним солевмістом. Відповідно до результатів аналізу встановлено, що не можливо застосування ІВА методу для вказаних розчинів.

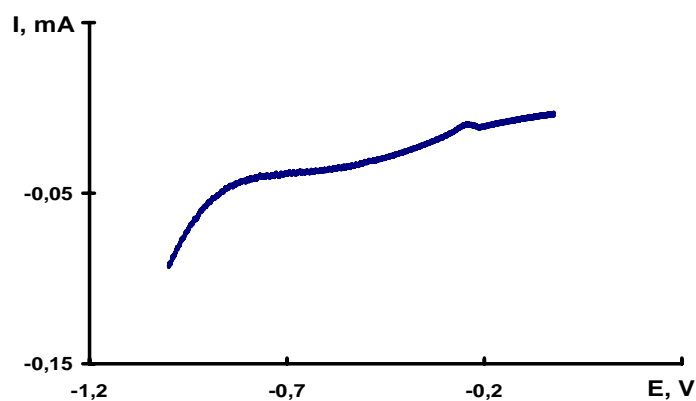


Рис. 6. Вольтамперограма в 0.4М розчині KCl, який приготований із пробі питної води (зразок №1), що містив по 0,05 ppm важких металів (Cd, Cu та Pb)

У роботі був застосований метод концентрування проб питної води для зменшення впливу їх природного солемісту на проведення аналізу. Попередньо зразок досліджуваної води об'ємом 100 мл був трохи підкислений 60% розчином HNO_3 (два мл). Розчин переносили в керамічну чашу, яка була попередньо ретельно промита в дистильованій воді, та випарювали до об'єму 5 мл на слабкому вогні, не доводячи до кипіння. Концентрат використовували для виготовлення 0,4 М розчину KCl , що містив 0,1 ppm нітрат ртуті для модифікування індикаторного електрода ІВА в режимі *in-situ*.

На рис. 7 наведена інверсійна вольтамперограма, одержана у розчинах фонового електроліту, який був приготований шляхом додавання концентратів із зразків питної води.

Дослідження всіх зразків питної води показали, що в них відсутній вміст іонів важких металів, або ця величина менше 0,01 ppm.

Для встановлення можливості проведення аналізу з використанням запропонованої методики визначення малих концентрацій важких металів у питній воді, зразки були попередньо забруднені солями важких металів в кількості 0,01 ppm.

Із забруднених зразків питної води були одержані концентрати відповідно до вище наведеної методики. Концентрати були використані для приготування електроліту для ІВА аналізу. На рис. 7 (крива 1) наведена типова ІВА, одержана у 0,4М розчині KCl , що містив концентрат питної води, попередньо забруднений іонами

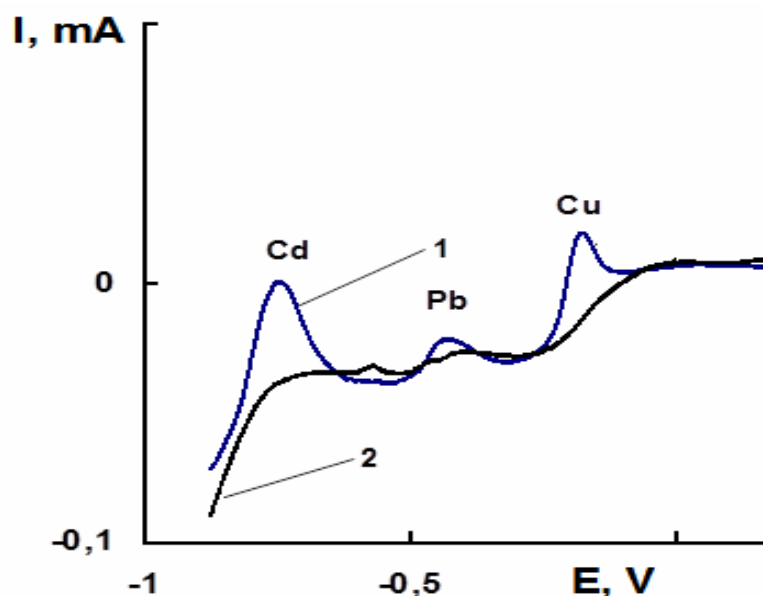


Рис. 7. Вольтамперограма в 0.4М розчині KCl , приготованому із додаванням концентрату проби забрудненої (крива 1) та незабрудненої (крива 2) важкими металами проб питної води

важких металів. Відповідно до наведених даних можна зробити висновок про присутність попередньо введених забруднюючих елементів у фоновому електроліті. Знайдений вміст мікрокількості важких металів був визначений з відносною похибкою, що не перевищує 15%. Таким чином, результати експерименту підтверджують можливість одержання ІВА оцінок наявності вищевказаних домішок у водах із прийнятною для практичних задач погрішністю вимірів.

Висновки

У роботі запропонований швидкий та високочутливий метод визначення важких металів у водних розчинах. Межа визначення мікрокількості важких металів (Cu, Pb, Cd) за допомогою даного методу становить 0,01- 0.05 *ppm* при використанні 0,4 М розчину KCl у якості фонового електроліту. Висока чутливість методу досягнута за рахунок оптимізації умов проведення ІВА аналізу, а також за рахунок використання обертового дискового індикативного електроду та модифікації робочої поверхні скловуглецевого електрода мікрокількістю ртуті. Слід зазначити, що вказані граничні концентрації важких металів визначені при амплітуді сили струму на ІВА порядку 10 мкА, що дозволяє використовувати відносно недорогі стандартні аналого-цифрові перетворювачі для проведення аналізу та уникати значних проблем з електричними шумами при реєстрації вольт-амперних характеристик.

ЛІТЕРАТУРА

1. Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М.: Мир, Москва, 1980. – 278 с.
2. Bersier P.M. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis / P.M. Bersier, J. Howell, C. Brunlett //Analyst. – 1994.–Vol.119. – P. 219-232.

И.В. Сенник, В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков, Л.А. Яцюк

Экспресс-определение содержания ионов тяжелых металлов в водных растворах усовершенствованным методом инверсионной вольтамперометрии.

Предложен протокол экспресс-определения содержания ионов тяжелых металлов (таких как кадмий, медь, свинец) в водных растворах с применением метода инверсионной вольтамперометрии. Показано, что применение вращающегося дискового индикаторного электрода, модификации поверхности стеклоглерода и некоторых других усовершенствований, позволяет достичь уровня определения ионов упомянутых металлов 0,01-0,05 ppm при использовании стандартного измерительного оборудования.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, микро-концентрации, инверсионная вольтамперометрия, усовершенствование, чувствительность.*

I.V. Senik, V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, L.A. Yatsuk

Express determination of heavy metal ions concentration in aqueous solution by improved method of inversion voltammetry.

A protocol has proposed for the express determination of heavy metal ions micro-concentration (like cadmium, copper and lead) in aqueous solution using the method of inversion voltammetry. It was shown that due to the application of rotating disk indicative electrode, surface modification of glass-carbon and some other improvements a level of determination of above-mentioned metal ions could attain 0.01-0.05 ppm under the usage of standard measuring equipment.

Keywords: *heavy metals, micro-concentrations, inversion voltammeter, improvement, sensitiveness.*