

УДК 505.53.054

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АНОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОБЩЕЙ ОЦЕНКИ СОСТАВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

© В.А. Кудрявцева*, Е.Д. Макарова

**Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург.*

Поступила в редакцию 13 января 1999г.

Обсуждена возможность общей оценки состава природных вод методом анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВА). На основе обобщения экспериментальных данных показано, что некоторые электрохимические параметры должны быть чувствительны к электрохимически неактивным соединениям. Представлены результаты проверки адекватности параметров. Показано, что наблюдается корреляция между результатами, полученными с помощью ИВА и кислотного титрования, но метод ИВА более информативен.

Особенностью химического мониторинга как области приложения методов аналитической химии является высокий удельный вес инструментальных методов, которые по частоте использования для неорганического анализа располагаются в ряд [1]: оптические > электрохимические > хроматографические > гибридные > ядерно-физические > кинетические > традиционные (гравиметрические и титриметрические). Из электрохимических методов наибольшее развитие получили инверсионные электроаналитические (ИЭАМ) [2–6], в частности, анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА), применяемая для определения содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды и для проведения speciation-анализа в природных водах [3, 4, 8]. Реально достижимые аналитические характеристики АИВА позволяют оценивать этот метод как конкурентоспособный по отношению к обычному варианту ААС [8–10].

В дополнение к многочисленным достоинствам ИЭАМ, достаточно подробно изложенным в работах [3, 4, 7], следует указать на поистине уникальную возможность находить корреляции "состав-свойства" для различных анализируемых веществ и материалов [4]. Эта возможность появляется вследствие сильного влияния состава фона на основные информативные параметры: форму, высоту и максимум пика (волны) анодного растворения металлов (в случае АИВА). Изменения этих параметров при сильном изменении качественного и количественного состава анализируемых сред связаны с многообразием, сложностью и многостадийностью электрохимических процессов и химических реакций, протекающих как на поверхности индикаторного электрода, так и в приэлектродном

слое в условиях внешнего электрического поля, а также с неиндифферентностью материала индикаторного электрода — графитового (ГЭ) или ртутно-графитового (РГЭ) — по отношению к соединениям с высокой адсорбционной способностью. Непредсказуемость указанных изменений создает значительные методические трудности при использовании ИВА для определения элементного состава таких объектов анализа как природные воды (отличающихся ярко выраженной спецификой [11]), а также усложняет разработку аппаратно-программного обеспечения для автоматических анализаторов на основе ИВА.

Вместе с тем, столь слабая помехоустойчивость метода позволяет охарактеризовать ИВА не только как идеальный инструмент для проведения физико-химического исследования природных вод, но и как скрининг-метод для обобщенной (интегральной) оценки состава природных вод: например, для выявления изменений состава, места или динамики таких изменений [12]. Основной проблемой при решении последней задачи является выбор информативных параметров, главным требованием к которым является высокая чувствительность к "матричным эффектам".

Выбор параметров проводили с учетом имеющегося в НИЦЭБ РАН опыта определения элементного состава и исследований различных природных объектов методом анодной ИВА [13, 14], а также на основании имеющихся в литературе данных:

1. Метод ИВА по своей сути является многопараметрическим, т.к. позволяет регистрировать на одной вольтамперной кривой (ВАК) не только аналитические отклики (высоты пиков), но и формы пиков анодного растворения, а также потен-

циалы ионизации анализируемых элементов, что позволяет давать предварительную качественную оценку состояния электрохимически лабильных форм металлов в растворах. Кроме того, искажения наклона и формы кривых $i - E$, происходящие вследствие адсорбции компонентов раствора на поверхности индикаторного электрода при разомкнутой цепи или вследствие электросорбции, могут являться признаками наличия загрязнений среды [6]. (Анодное накопление в виде малорастворимых солей или комплексов ртути используется как один из способов определения инверсионными методами углеродсодержащих веществ [6], различных детергентов, некоторых фармпрепаратов и тиосоединений [2]).

2. Величина аналитического отклика и чувствительность S (т.е. отношение величины отклика к концентрации металла) зависят от природы органических соединений, находящихся в исследуемом растворе. Согласно [4] величина S/S_0 (S_0 — чувствительность в чистых растворах меди), определяемая сразу после введения меди в модельные растворы различных органических соединений (фон — $0,1 \text{ KNO}_3$, концентрация меди $1,5 \text{ мкг/л}$), методом ИВА с РГЭ, может изменяться от -48% в присутствии додецилсульфоната натрия до $+30\%$ в присутствии фульвиновой кислоты. Значительные изменения величин S/S_0 наблюдаются также в растворах, содержащих полиэтиленгликоль (-34%), нефтепродукты (-30%), мочевины ($+19\%$) и фенол (-16%). Присутствие гуминовой кислоты, диэтиламина, глюкозы мало влияет на величину параметра ($S/S_0 \pm 6\%$).

3. Хорошо известно, что медь и цинк оказывают взаимное влияние на аналитический отклик каждого из элементов, что обусловлено образованием интерметаллических соединений на поверхности ГЭ, приводящем к уменьшению пика цинка. Применение РГЭ в некоторых случаях уменьшает это влияние, однако для полного его устранения используют "эффект третьего элемента" [5] или добавки анионов-комплексобразователей и ПАВ [15]. (Уменьшение величины пика цинка может происходить и при образовании гетерогенных амальгам в присутствии никеля, кобальта, железа [6].)

4. Устойчивость гуминовых комплексов металлов согласно ряду Ирвинга-Вильямса: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn} = \text{Cd}$ [16]. По характеру химического взаимодействия с лигандами ртуть относится к типичным акцепторам класса "б" и образует стабильные комплексы с многими органическими соединениями и неорганическими анионами, причем наиболее прочные ковалентные комплексы образуются с серусодержащими лигандами. Цинк и медь занимают промежуточное положение между жесткими и мягкими акцепторами, образуя комплексы с лигандами, содержащими донорские

атомы кислорода, серы и азота, однако медные комплексы имеют большую прочность [16].

Изучение окисления ртути в присутствии тиометилуксусной кислоты показало [17], что в широком интервале рН ($2,8 - 8,5$) процесс окисления характеризуется наличием обратимой диффузионной анодной волны с $E_{1/2} = 0,3 \text{ В}$ (относительно Ag/AgCl электрода) и необратимой анодной волны с $E_{1/2} = 0,35 \text{ В}$. Суммарный ток обеих волн не зависит от рН в указанном интервале, но линейно растет с увеличением содержания тиокислоты в растворе.

При исследовании форм ртути в загрязненных речных водах было установлено [4], что даже при $\text{pH} < 3$ ионы ртути при титровании образуют прочные комплексы с органическими лигандами (например, фульво- или аминокислотными), но увеличение солености воды сдерживает образование ртутьорганических комплексов [16].

5. Медь чаще всего определяют (одновременно с кадмием и свинцом) в подкисленных растворах (HCl , рН 2), причем — вследствие того, что медь плохо растворима в ртути — время предэлектролиза должно быть как можно короче, а время электролиза уменьшаться после каждой добавки: в этом случае удается сохранить линейность зависимости между высотой инверсионного пика меди и концентрацией ее ионов в растворе [2].

Из рассмотренных выше данных следует предположить, что информативными параметрами при оценке качества воды являются: общий вид ВАК, потенциал анодного растворения меди и цинка, характер и угловые коэффициенты зависимостей аналитических откликов цинка и меди при титровании проб воды соответствующими растворами, сам факт присутствия пика при $E = 0,3 \text{ В}$ и его величина, характер зависимости изменения тока ионизации цинка при увеличении концентрации меди в пробах.

Для оценки адекватности этих параметров были выбраны пробы воды трех рек Северо-Западного региона России, отличающиеся по гидродинамическим и гидрохимическим показателям, т.е. по типу возможных загрязнений. Так, например, проба 2 была отобрана в репрезентативной точке, расположенной в непосредственной близости от нескольких источников антропогенной нагрузки — автодороги, железнодорожного моста и очистных сооружений; проба 3 — на перекате, выше которого местность заболочена, что позволяет предполагать повышенное содержание органических соединений по сравнению с пробой 4; проба 4 отобрана из застойной зоны, образованной подпором воды из Финского залива. Различия в комплексообразующей способности и буферной емкости проб (а, следовательно, в их качественном и количественном составе) наглядно иллю-

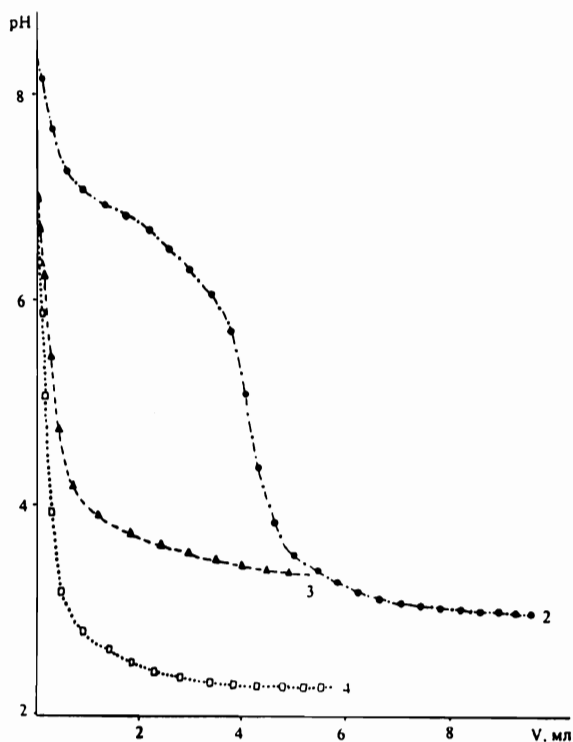


Рис. 1. Кривые титрования проб природных вод: 2 и 3 — раствором 0,001М HNO_3 ; 4 — 0,002М HNO_3 . Цифры у кривых здесь и далее обозначают номера проб воды.

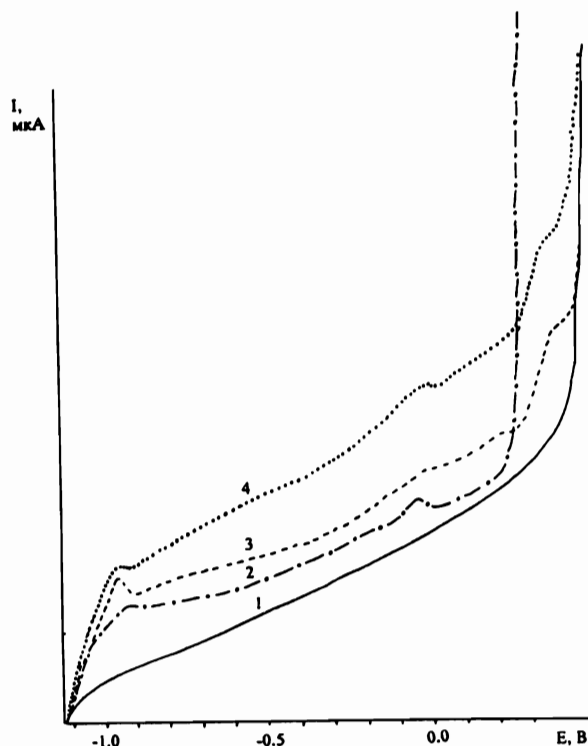


Рис. 2. Вольтамперные кривые анодного растворения металлов в фоновом растворе (1) и пробах природной воды.

стрируются кривыми кислотного титрования нативных проб (рис. 1).

Для электрохимических измерений использовали алиquotы проб, подкисленных концентрированной азотной кислотой до $\text{pH } 2.0 \pm 0.1$ сразу же после доставки в лабораторию. Фоновым раствором служил бидистиллат, подкисленный азотной кислотой (1:10) до $\text{pH } 2$ (проба 1).

Электрохимические измерения проводили на специализированной вольтамперметрической установке "Сульфат-1М-01" в инверсионном режиме с предварительным накоплением, используя трехэлектродную ячейку со стеклоглеродными индикаторным и вспомогательным электродами; электродом сравнения служил насыщенный Ag/AgCl -электрод с двойным солевым мостиком, заполненным 0,1 М KNO_3 . Ртутно-пленочный электрод формировали непосредственно в стадии электролиза. Поверхность электрода обновлялась анодной поляризацией в потенциостатическом режиме в течение 16 с после каждого измерения (автоматизированный циклический режим).

Вольтамперные кривые регистрировали с помощью самописца Н-307.

Условия измерений: E электролиза = -1,35 В;

E регенерации = 0,65 В, скорость развертки потенциала 0,15 В/с; время электролиза 90с.

Методика измерений: 10 мл пробы помещали в электрохимическую ячейку, добавляли 50 мкл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ концентрации 1 г/л ($\text{pH } 2$) и снимали 3 ВАК, после чего проводили последовательное титрование пробы рабочими растворами сульфатов цинка и меди с концентрацией 1 мг/л ($\text{pH } 2$). После каждого добавления алиquotы титранта проводили три измерения и определяли по графику высоту пиков (H_i), по которой рассчитывали величину тока $I = 0,5(H_2 + H_3)K$, где K — пересчетный коэффициент.

При определении общего содержания тяжелых металлов электролиз проводили в течение 180 с. Найденные при этих условиях значения концентраций металлов составляли (в мкг/л): для Cd 0,4; 0,4; 0,1; для Pb 2; 2; 3; для Cu 8; 4; 4 (в пробах 2, 3, 4 соответственно).

Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 2–4 и свидетельствуют о том, что проба 2 очень сильно загрязнена неорганическими анионами и органическими соединениями, в том числе ПАВами и лигандами — сильными комплексообразователями, причем последние

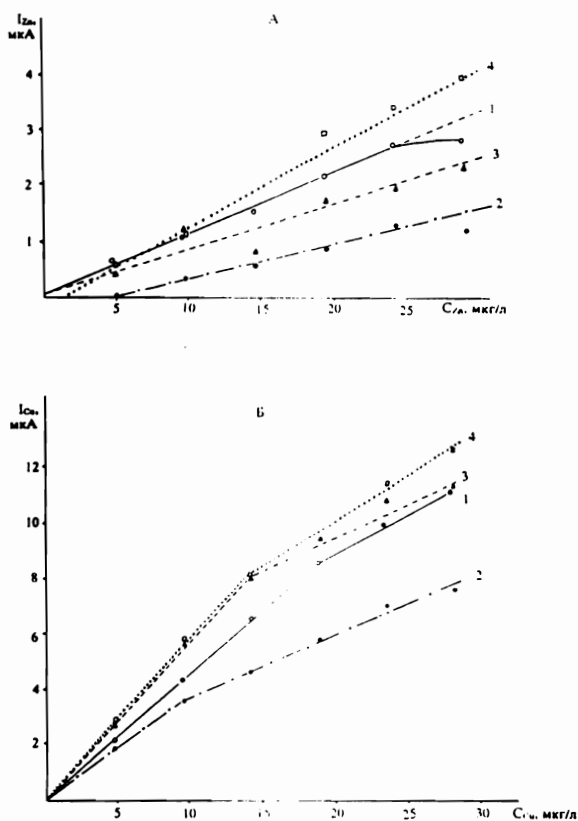


Рис. 3. Зависимости величин максимального тока пиков анодного растворения цинка от концентрации цинка в растворах, полученных при титровании раствором $ZnSO_4$ (А), и пиков анодного растворения меди от концентрации меди в растворах, полученных при титровании раствором $CuSO_4$ (Б) фонового раствора (1) и проб природной воды.

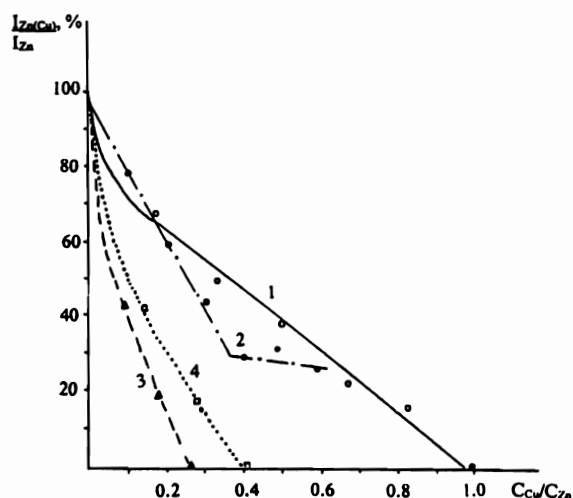


Рис. 4. Изменение аналитического сигнала цинка в фоновом растворе (1) и в пробах природной воды при титровании раствором $CuSO_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Braun T., Zsindely S. // Anal. Proc. 1991. V.28. P.253–256.
2. Копаница М., Опекар Ф. // Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. 1990. М.: Химия. С.60–69.
3. Пилипенко А.Т., Козина С.А., Фалендыш Н.Ф. // Химия и технология воды. 1993. Т.15, №5. С.335–362.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. 1988. М. Химия. 239с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. 1988. М. Химия. 263с.
6. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. 1980. М. Мир. 380с.
7. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. Ред. Р. Кальвода. 1990. М. Химия. 240с.
8. Прокофьев А.К. // Успехи химии. 1983. Т.52, №3. С.483–498.
9. Кравцов В.А. // Океанология. 1991. Т.31, №4. С.676–677.
10. Leivuori M., Palenius T. // Kemia – Kemi. 1990. V.17, № 10B. P.684.
11. Макарова Е.Д., Кудрявцева В.А. // Научное приборостроение. 1996. Т.6, №1–2. С.67–73.
12. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. // Экологические проблемы деятельности оборонной промышленности и Вооруженных сил России. Сборник трудов. 1995. М. С.88–89.
13. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. // XVI Менде-

имеют, скорее всего, техногенное происхождение.

Составы проб 3 и 4 близки, однако, содержание органических комплексообразователей, повидимому, выше в пробе 3. Кроме того, в этих пробах следует ожидать повышенное содержание других тяжелых металлов (например, Fe, Ni), способных образовывать гетерогенные амальгамы или интерметаллические соединения с цинком.

В целом, результаты, полученные методом ИВА, коррелируют с данными кислотного титрования, но, в отличие от последних, позволяют получать больше информации о различии в качественном составе природных вод. Поэтому метод ИВА может быть применен как экспресс-метод для определения изменений состава вод под влиянием природных и антропогенных воздействий. (Пробы, отобранные в выявленных с помощью ИВА особых точках водоемов и водотоков, должны подвергаться специализированному анализу с использованием соответствующих методов.)

- левский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. 1998. М. Т.3. С.142–143.
14. *Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д.* // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Доклады III Всероссийской научно-практич. конференции с международным участием. 16–18 июня 1998 СПб. Т.1. С.261–264.
15. *Marques A.L.B., Chierice G.O.* // *Talanta*. 1991. V.38, №.7. P.735–739.
16. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. 1987. М. Мир. 286с.
17. *Casassas E., Esteban M., Muller C.* // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V.213, №.1. P.65–73.

THE APPLICABILITY OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY FOR GENERAL ESTIMATION OF THE COMPOSITION OF NATURAL WATER

V.A. Kudryavtseva, E.D. Makarova*

*Environmental Safety Research Center RAS, St.Petersburg,
Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg

The possibility of general estimation of the composition of natural water with the use of anodic stripping voltammetry (SVA) is discussed. On the base of generalized data it is shown that some electrochemical parameters should be sensitive to electrochemically inactive substances. The results of the examination of some parameters are presented. The qualitative correlation of the results obtained by the SVA-method with the acidic titration data was established, but the SVA-method is more informative.