

УДК 505.53.054

© В. А. Кудрявцева, Е. Д. Макарова

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В АНОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Изучено влияние гуминовых веществ на параметры вольтамперных кривых, полученных методом анодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде в медь- и ртуть-содержащих растворах. Показано, что в процессе измерения может происходить модифицирование поверхности электрода природными лигандами, сопровождающееся увеличением чувствительности метода (для ртути) и изменением характера вольтамперной кривой (для меди), позволяющее обнаруживать присутствие самого модификатора в анализируемых растворах.

Анодная инверсионная вольтамперометрия (ИВА) является одним из перспективных электрохимических методов анализа, применяющимся для определения содержания тяжелых металлов в различных по составу растворах и имеющих хорошо известные преимущества по сравнению с другими аналитическими методами [1-3]. Из самого принципа этого метода следует, что условия электролиза должны оказывать сильное влияние на регистрируемые параметры вольтамперной кривой, в частности, величину максимального тока пика (I_n) и потенциал, при котором он наблюдается (E_n). Кроме того, сам анализируемый (исследуемый) объект не является индифферентным по отношению к условиям электролиза. Сильное влияние электрохимических методов на объект анализа проявляется, например, в том, что электрическое поле вблизи поверхности электрода может приводить к изменению pH, а также диэлектрической проницаемости, что, в свою очередь, способствует образованию ионных пар и других ионных ассоциатов [4]. На поверхности электродов может происходить адсорбция низкомолекулярных лигандов, органических соединений, сопровождающаяся изменением ориентации молекул, перераспределением электронной плотности, а также деструкцией некоторых веществ [5, 6]. В результате таких процессов наблюдается развитие каталитических волн [6] и ускорение или торможение электровосстановления металлов в зависимости от природы лиганда и соотношения концентраций металл/лиганд [5, 6].

Концентрационные изменения и сдвиги pH в приэлектродном слое, адсорбция лигандов разной природы на поверхности электродов должны привести к изменению не только реакционной способности адсорбированных частиц, но и механизмов электрохимических реакций — особенно в условиях многократного повторения циклов восстановления-окисления, характерного для инверси-

онной вольтамперометрии. В свою очередь, взаимодействие органических молекул с поверхностью электродов может сопровождаться модифицированием этой поверхности, изменяющим чувствительность метода, предел обнаружения и величину аналитического сигнала, причем степень этих изменений определяется типом электрода, природой "модификатора" и условиями измерений, потенциалами электролиза (E_z) и регенерации (E_p), длительностью стадий электролиза, успокоения и регенерации и скоростью развертки потенциала. Эти изменения должны отразиться на повторяемости параметров вольтамперных кривых и, следовательно, повторяемость результатов может быть дополнительной информационно-значимой характеристикой объекта при исследовании сложных по составу растворов (например, природных вод). Другими словами, если повторяемость (воспроизводимость) результатов измерений является обязательным условием для аналитического применения метода ИВА, то отсутствие повторяемости параметров вольтамперных кривых (ВАК) в сложных по составу растворах является признаком наличия дополнительных процессов, которые могут протекать как на поверхности электрода, так и в объеме раствора, осложняя электрохимические процессы осаждения и ионизации металлов.

Специфика ИВА с линейной разверткой потенциала заключается также в том, что в одном аналитическом цикле, включающем несколько стадий, происходит изменение физико-химического состояния поверхности индикаторного электрода. В ИВА в качестве последних широко используются электроды из углеродных материалов, например, графита, углесталла, стеклоуглерода, часто с нанесением ртутной пленки (ртутный пленочный электрод), причем процесс разряда и выделения ртути на углеродных материалах, в частности

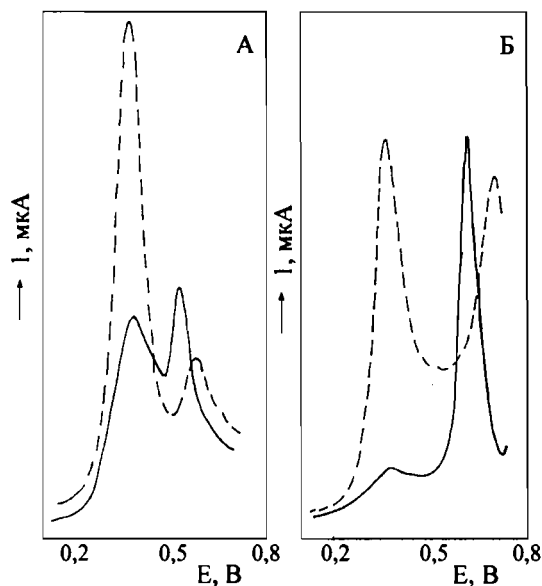


Рис. 1. Вольтамперные кривые ионизации ртути на стеклоуглеродном электроде (СЭУ) в отсутствие (—) и в присутствии (---) ГВ при pH 4,4 (А) и при pH 5,2 (Б). Фон — ацетатный буфер, $E = -1,4-0,8$ В, время электролиза здесь и далее равно 32 с

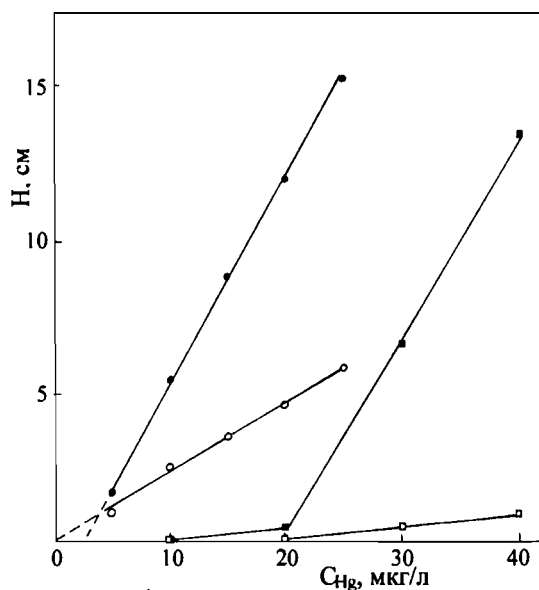


Рис. 2. Градуировочные зависимости СУЭ при $E_p = 0,38-0,40$ В в отсутствие (○, □) и в присутствии (●, ■) ГВ при различных значениях pH: ○, ● pH 4,4; и □, ■ pH 5,2, $E = -1,40-0,80$ В

на стеклоуглероде, очень чувствителен к состоянию поверхности электрода и составу раствора.

Специфические особенности ИВА определяют основной принцип разработки методик анализа, сводящийся к объединению различных групп объектов по такому отличительному признаку, как природа "вмещающей матрицы" (например, пресные или морские воды, рассолы и т.д.), и исследованию влияния этой матрицы на параметры ВАК.

В поверхностных водах характерным макрокомпонентом являются гуминовые вещества (ГВ), представляющие собой высокомолекулярные полидисперсные соединения, содержащие химически активные функциональные группы разной природы (фенольные, карбоксильные, имино-, тиоэфирные и т.п.). Практически, все эти группы могут связывать ионы металлов с образованием прочных соединений хелатного типа или удерживать их за счет координационных связей.

Природа химического взаимодействия ГВ с ионами металлов точно не известна, однако в целом устойчивость комплексов подчиняется ряду стабильности Ирвинга-Уильямса, в соответствии с которым наиболее прочные комплексы образуют медь и ртуть [1,7]. Принимая во внимание последнее обстоятельство, а также хорошо известную

способность ГВ к сорбции и электросорбции на различных углеродсодержащих материалах, было проведено изучение влияния ГВ на параметры и характер ВАК, снимаемых на стеклоуглеродном электроде в медь- и ртуть-содержащих растворах при варьировании ряда условий.

Для приготовления модельных растворов использовали торфо-гуминовый экстракт "Тюльпан". Правомочность выбора этой модели подтверждена кислотно-основным потенциометрическим титрованием растворов и природных вод, позволившим определить количественный и качественный состав основных функциональных групп полиэлектролитов, каковыми являются ГВ.

Измерения проводили с помощью прибора "Сульфат-1М", используя трехэлектродную ячейку со стеклоуглеродными индикаторным и вспомогательным электродами. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод с двойным солевым мостиком, заполненным 0,1 М KNO_3 . Скорость развертки потенциала составляла 0,15 В/с, развертку проводили до потенциала регенерации. Остальные условия измерения приведены при изложении экспериментальных результатов.

Учитывая, что при определении тяжелых металлов в природных водах формирование ртутного пленочного электрода происходит непосредствен-

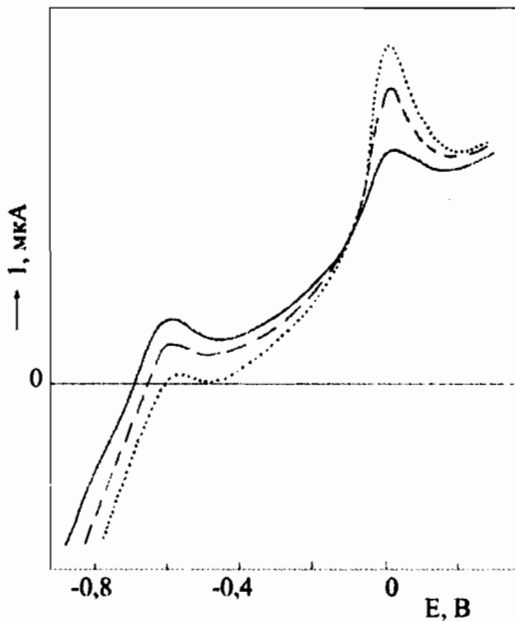


Рис. 3. Вольтамперные кривые анодного окисления меди на СУЭ в системе $\{[(\text{ацетатный буфер pH } 4,4 + \text{ медь}) + \text{ГВ}] + \text{ медь}\}$: — $[(\text{ацетатный буфер pH } 4,4 + \text{ медь}) + \text{ГВ}]$, C_{Cu} равно 120 мкг/л; $C_{\text{ГВ}}$ равно 150 мг/л; - - - C_{Cu} равно 160 мкг/л; $C_{\text{ГВ}}$ равно 200 мг/л; E равно $-1,35-0,65$ В

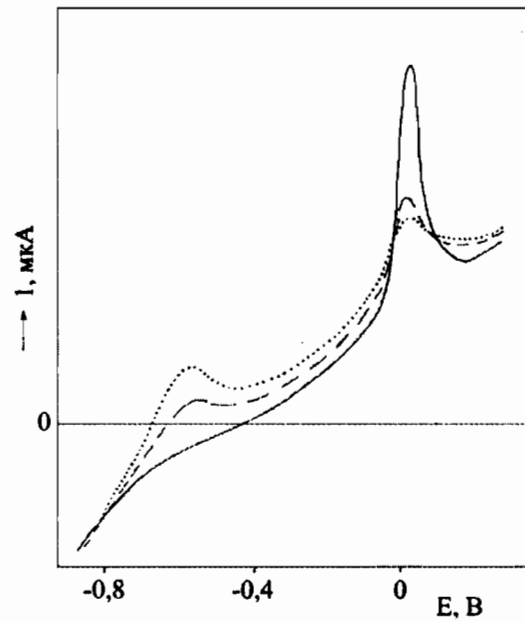


Рис. 4. Вольтамперные кривые анодного окисления меди на СУЭ в системе $[(\text{ацетатный буфер pH } 4,4 + \text{ медь}) + \text{ГВ}]$: — ацетатный буфер, C_{Cu} равно 120 мкг/л; $C_{\text{ГВ}}$ равно 0 мг/л; - - - $C_{\text{ГВ}}$ равно 100 мг/л; $C_{\text{ГВ}}$ равно 200 мг/л; E равно $-1,35-0,65$ В

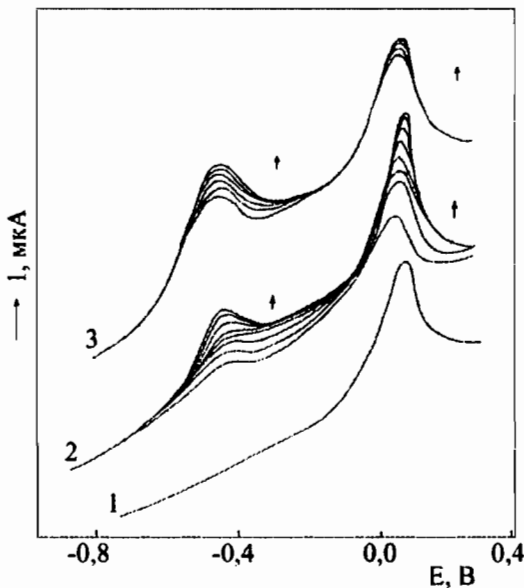


Рис. 5. Вольтамперные кривые анодного окисления меди на СУЭ в системе $[(\text{ацетатный буфер pH } 5,7 + \text{ медь}) + \text{ГВ}]$: 1 — ацетатный буфер, C_{Cu} равно 120 мкг/л; 2 — C_{Cu} равно 120 мкг/л, $C_{\text{ГВ}}$ равно 50 мг/л; 3 — C_{Cu} равно 120 мкг/л, $C_{\text{ГВ}}$ равно 100 мг/л; E равно $-1,35-0,65$ В

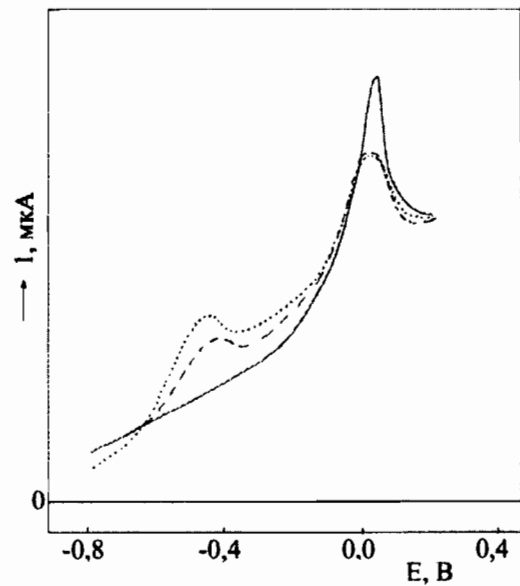


Рис. 6. Вольтамперные кривые анодного окисления меди на СУЭ в системе $[(\text{ацетатный буфер pH } 5,7 + \text{ медь}) + \text{ГВ}]$: — ацетатный буфер, C_{Cu} равно 100 мкг/л, $C_{\text{ГВ}}$ равно 0 мг/л; - - - C_{Cu} равно 100 мкг/л, $C_{\text{ГВ}}$ равно 50 мг/л; C_{Cu} равно 100 мкг/л, $C_{\text{ГВ}}$ равно 100 мг/л; E равно $-1,35-0,30$ В

но в аналитическом цикле, в первой серии опытов было проведено изучение влияния ГВ на характер

ВАК, снятых на стеклоуглеродном электроде в ртуть содержащих растворах. Как видно из рис. 1, в области положительных потенциалов электрода наблюдаются два пика ионизации ртути, находящейся, по-видимому, в различных энергетических состояниях [1, 2]. При введении в раствор ГВ высота пика в области менее положительных потенциалов ($E_p = 0,38-0,40$) значительно увеличивается, причем в более кислых растворах отмечается большая чувствительность аналитического определения ртути в растворе при ее низких концентрациях (рис. 2). Наблюдаемые изменения аналитических характеристик ИВА связаны, вероятно, во-первых, с модификацией поверхности электрода в результате адсорбции ГВ, приводящей к увеличению количества металлической ртути, и, во-вторых, с образованием гуматов ртути в приповерхностном слое, что должно облегчать ионизацию Hg^0 . Кроме того, известно, что гуминовые кислоты, являясь стабильными свободными органическими радикалами [8], восстанавливают двухвалентную ртуть до металлической в водном растворе при рН 6,5–8,2 с достаточно высокой скоростью.

Вольтамперные кривые анодного окисления меди при различных значениях рН и варьировании концентраций ГВ и меди представлены на рис. 3–6, из которых следует, что присутствие ГВ в медьсодержащих растворах ацетатного буфера вызывает появление дополнительного пика (волны). В растворах с рН 4,4, содержащих медь и гумины, добавление меди сопровождается увеличением высоты основного пика ($E_p \sim 0,0$) пропорционально увеличению содержания меди в растворе (рис. 3), что свидетельствует о правомерности использования метода добавок для определения концентрации меди в этих условиях (несмотря на большие положительные значения E_p). Увеличение концентрации ГВ вызывает значительное уменьшение высоты пика меди и его уширение (рис. 4).

Увеличение величины рН до рН 5,7 при сохранении условий электрохимического эксперимента приводит к сильному изменению самого характера ВАК (рис. 5): высота и основного, и дополнительного пиков непрерывно возрастает при последовательном проведении циклов разряд-ионизация, причем, если для основного пика ионизации меди заметна тенденция к достижению стабильных значений по току, то для высоты дополнительной волны такая тенденция не наблюдается. Изменение режима поляризации электродов (уменьшение E_p до значений 0,3 В по сравнению с $E_p = 0,65$ В в предыдущих опытах) позволило получить ВАК, аналогичные по характеру снятым при рН 4,4.

Наблюдаемые закономерности позволяют сделать вывод о существенном вкладе в процессы разряда-ионизации металлов процессов электросорбции ГВ, которые могут, по-видимому, образовывать на поверхности электрода псевдомембранную фазу, облегчающую перенос ионов металлов. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о возможности проводить электрофракционирование природных органических лигандов при направленном изменении электрохимических режимов и рН, причем ИВА может применяться в качестве своеобразного тест-метода при выборе оптимальных вариантов такого фракционирования.

Таким образом, “модифицирование *in situ*” [1] поверхности электрода в результате одновременно проходящих процессов адсорбции органических природных лигандов и концентрирования определяемого элемента позволяет увеличить чувствительность определения ртути и провести обнаружение самого “модификатора” в природных объектах по критерию непрерывно изменяющейся высоты пиков при повторных измерениях ВАК на стеклоуглеродном электроде в присутствии меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 239 с.
2. *Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 380 с.
3. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1988. 263 с.
4. *Майрановский С.Г.* // Полярография. Проблемы и перспективы. Рига: Зинатне, 1977. С. 34–56.
5. *Лошкарёв Ю.М., Варгалюк В.Ф.* // Там же. С. 174–184.
6. *Рувинский О.Е.* // Там же. С. 189–215.
7. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 285 с.
8. *Прокофьев А.К.* // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 1. С. 54–84.

*СПб Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН (В. А. Кудрявцева),
Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург (Е. Д. Макарова).*

Материал поступил в редакцию 17.10.99.

THE INFLUENCE OF HUMIC SUBSTANCES ON THE ANALYTICAL RESPONSE IN ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

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

St. Petersburg Environmental Safety Research Center RAS

** Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The influence of humic substances (HS) on voltammogram parameters was studied by anodic stripping voltammetry with the use of glasscarbon electrode in copper- and mercury-containing solutions. The role of HS as surface modifier is discussed. The sensitivity of mercury response is increased in presence of HS. Non-repeatability of copper response makes it possible to evaluate the presence of "modifier" (HS).