

УДК 543.257.5: [546.212+502.654

© В. А. Кудрявцева, Е. Д. Макарова

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АНОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЧВЕННЫХ ЭКСТРАКТОВ И ВЫСОКОЦВЕТНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Исследована возможность метода анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВА) для определения тяжелых металлов в почвенных экстрактах и высокоцветных природных водах. Обсуждены основные преимущества и ограничения использования АИВА для анализа природных объектов в присутствии гуминовых веществ (ГВ). Показаны перспективы применения АИВА в градиенте pH для изучения реакций, протекающих на поверхности твердого электрода с участием ГВ.

Одной из основных тенденций развития аппаратного обеспечения экологических исследований является все большее применение простых, быстрых и дешевых методов анализа, таких, например, как электрохимические, к преимуществам которых относят высокую чувствительность, хорошие селективность и разрешающую способность, правильность и воспроизводимость, возможность одновременного определения нескольких веществ, экспрессность, простоту автоматизации и применимость в полевых условиях [1, 2].

Из электрохимических методов предпочтительное применение при анализе объектов окружающей среды на тяжелые металлы получила анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА), позволяющая проводить электрохимическое детектирование непосредственно после стадии электролитического накопления определяемых элементов, что обеспечивает низкие пределы обнаружения метода.

Помимо высокой чувствительности к преимуществам АИВА следует отнести потенциальную возможность применения ее не только для экспрессного определения валовых содержаний различных элементов в природных объектах (после соответствующей пробоподготовки), но и для оценки так называемых лабильных форм металлов, к которым относят незакомплексованные ионы металлов, органические и неорганические комплексы металлов, полностью диссоциирующие в приэлектродном слое, а также ту часть металлов, которая выделяется из коллоидных частиц в процессе электролитического накопления [3, 4].

Быстрое распространение инверсионных методов и развитие инверсионной электроаналитической химии как самостоятельной области в большой степени связано и с заменой «классических»

ртутных электродов на индикаторные электроды, основу которых составляют углеродные материалы, с использованием которых выполнено более 80 % всех работ в этой области [5].

Графитовые электроды имеют многочисленные преимущества по сравнению с металлическими [5, 6], однако совершенно очевидно, что в таких сложных по составу объектах, как почвенные растворы/экстракты или высокоцветные природные воды, которые содержат большие количества гуминовых веществ (ГВ) и растворенных органических соединений различной природы [3, 7, 8], концентрационные зависимости аналитических сигналов (АС) при определении тяжелых металлов являются труднопредсказуемыми вследствие сильно выраженной способности ГВ к сорбции и электросорбции на углеродсодержащих материалах. Так, например, в предыдущем сообщении [9] было показано, что в процессе измерения вольт-амперных кривых в медь- и ртутьсодержащих растворах в присутствии ГВ может происходить модифицирование поверхности стеклоуглеродных электродов молекулами ГВ, сопровождающееся увеличением чувствительности метода (по отношению к ртути) и изменением самого характера вольт-амперных кривых в медьсодержащих растворах.

Целью данной работы явилось изучение возможностей применения АИВА для анализа и исследования почвенных растворов/экстрактов и высокоцветных природных вод. К несомненному преимуществу метода АИВА в данном случае следует отнести возможность одновременной регистрации пиков анодного растворения четырех тяжелых металлов (цинка, свинца, кадмия и меди), т. е. в одних и тех же условиях эксперимента и в одно и то же время после приготовления растворов или пробоподготовки. Применимость АИВА только для определения этих элементов иногда относят

к ограничению этого метода [3], однако в данном случае важность определения именно этих элементов определяется следующими обстоятельствами [7]:

— загрязнение почв кадмием рассматривается как наиболее серьезная опасность для здоровья;

— накопление свинца в поверхностном слое почвы имеет огромное экологическое значение, потому что этот элемент сильно воздействует на биологическую активность почв, ограничивая энзиматическую активность микробиоты;

— степень токсичности и толерантности цинка и меди для растений является предметом особого беспокойства вследствие важной биологической роли этих элементов, существующего антагонизма между ними и другими микроэлементами, а также все увеличивающимся поступлением этих металлов в поверхностные слои почвы из промышленных источников.

Для моделирования почвенных растворов/экстрактов и высокоцветных природных вод использовали торфогуминовый экстракт «Тюльпан-1М» ТУ 214 РСФСР 9-204-88. Известно, что содержание растворенных органических соединений (ГВ) в пресных водах обычно колеблется в интервале 1–10 мг/л [8], но может достигать и десятков мг в 1 л [4]. По данным работы [10], содержание фульвокислот (ФК) почти на порядок превышает содержание гуматов и колеблется в интервале 1–100 мг/л. Таким образом, общее содержание ГВ на 3–4 порядка выше концентрации большинства микро- и следовых элементов. Этими соотношениями и определялся в основном выбор задаваемых значений концентраций ГВ в исследуемых растворах. Растворы более высоких концентраций применяли для выявления макроэффектов или для изучения кумулятивных процессов.

Электрохимические измерения проводили с помощью прибора «Сульфат-1М», используя трехэлектродную ячейку со стеклоуглеродными индикаторным и вспомогательным электродами. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод с двойным соевым мостиком, заполненным 0.1 М раствором нитрата калия. Скорость развертки потенциала составляла 0.15 В/с, развертку проводили вплоть до потенциала регенерации (E_p). Потенциал электролиза во всех случаях был равен -1.35 В.

Поверхность электрода обновляли анодной поляризацией в потенциостатическом режиме в течение 16 с после каждого измерения (автоматизированный циклический режим). В некоторых случаях поверхность индикаторного электрода дополнительно подвергали механической очистке с применением алмазной пасты, остатки которой удаляли, протирая поверхность электрода сначала сухой, а затем влажной фильтровальной бумагой. После механической очистки проводили несколь-

ко «холостых» циклов измерения в фоновых растворах.

Вольт-амперные кривые регистрировали с помощью самописца Н-307.

Остальные условия измерений указаны при изложении экспериментальных результатов.

В первой серии экспериментов были получены вольт-амперные кривые торфогуминового экстракта, разбавленного в 50 раз (проба I) и в 10 раз (проба II), при различных значениях pH, которые устанавливали добавлением 0.1 М или 0.05 М растворов азотной кислоты, руководствуясь результатами, предварительно полученными при кислотно-основном титровании проб (pH препарата после разбавления его в 10 раз дистиллированной водой был равен 8.3).

Значения pH контролировали с помощью иономеров И-130.

Суммарное содержание ГВ с учетом разбавления проб кислотой составляло 100–120 мг/л в пробах I и 500–600 мг/л в пробах II.

При выборе значений pH исходили из имеющихся в литературе данных:

— ИВ-кислотно-лабильные формы определяют обычно при значении pH 2.8 [3]; устойчивость комплексов металлов с ГВ постепенно возрастает с увеличением pH от 3 до 7, причем образующиеся гуматы многих металлов осаждаются в интервале pH 1–3 и растворяются при значениях pH больше 3 [7];

— наибольшие значения констант устойчивости комплексов меди, свинца и кадмия с гуминовой кислотой достигаются при pH >5 [7];

— согласно одной из схем расшифровки форм миграции металлов в природных водах и определения подвижных форм металлов в почвах (по Ринькису), вольтамперметрическое определение лабильных форм проводят при pH 4.7 (в среде ацетатного буфера) [4].

Вольтамперограммы снимали через различное время после подкисления проб I и через 6–8 часов после подкисления проб II, отбирая аликвоты для каждого измерения. В отдельных аликвотах определяли содержание исследуемых элементов методом добавок.

Время накопления составляло 90 с, E_p равен 0.65 В. Измерения проводили, используя ртутно-плёночный электрод, который формировали непосредственно в процессе электролиза одновременно с накоплением определяемых элементов. (Концентрация ртути в растворе 0.0001 М).

Содержание тяжелых металлов, определенное в пробах I и II методом добавок, приведено в табл. 1, 2. Из полученных результатов прежде всего следует, что торфо-гуминовый экстракт, производимый и используемый для подкормки растений, содержит значительные количества таких высокотоксичных элементов, как кадмий и

Табл. 1. Концентрации металлов в препаратах ГВ (1:50), определенные методом добавок (мкг/л)

рН	Δt	Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
2.9	1.5 ч	244	4.6	5.7	6.6
	1 сут	—	13.0	6.4	6.6
	2 сут	234	11.4	29.2	6.4
	(1)	202	12.0	30.6	5.0
	(2)	277	11.9	33.6	5.7
3.3	1 сут	280	11.5	6.7	1.8
3.4	3 сут	240	11.2	29.0	3.8
4.3	1 сут	128	8.0	6.1	3.4

Примечание. Δt — время, прошедшее после подкисления растворов. (1) — повторение измерений. (2) — Повторение измерений после механической очистки электродов

Табл. 2. Концентрации металлов, определенные в растворах препаратов ГВ (1:10) методом добавок (мкг/л)

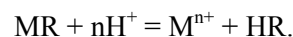
рН	Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
2.40	394	60.0	36.5	20.2
3.02	1178	64.4	26.8	22.4
4.24	576	33.0	—	*

Примечание.* Не определяется вследствие уширения пика меди после введения добавки металла

свинец. Таким образом, можно сделать вывод, что торфяные участки, используемые для получения экстракта, находятся непосредственно в индустриальной зоне.

Средние значения содержания металлов в пробе I, определенные при рН 2.9 (табл. 1), составляют (мкг/л): 239 (Zn), 12.1 (Cd), 31 (Pb) и 6.1 (Cu), а соответствующие коэффициенты вариации равны 13 % ($n = 4$), 6 % ($n = 4$), 7 % ($n = 3$) и 11 % ($n = 5$). Предельные концентрации кислотолабильных форм цинка и меди определяются уже через 1.5 ч после подкисления пробы, тогда как для кадмия (в меньшей степени), и особенно для свинца, характерна замедленная кинетика образования этих форм. Предполагается, что гуминовые вещества связывают ионы металлов по механизму ионного обмена и по механизму адсорбции [8], однако природа химического взаимодействия точно не известна и в общем виде может быть описана с помощью явлений ионного обмена, сорбции на поверхности, хелатообразования, коагуляции и пептизации. Кроме того, следует также учитывать специфику ГВ, проявляющуюся в сильной зави-

симости геометрических размеров молекул от условий существования: например, изменение кислотности среды или концентрации самих ГВ сопровождается изменением степени ассоциации [11]. Превращений в химической структуре при этом не происходит, однако изменение степени ассоциации влечет за собой изменение как реакционной способности молекул, так и кинетики обмена, протекающего по схеме [11]:



Таким образом, результаты, полученные при определении кислотолабильных ИВ-форм металлов, свидетельствуют о существовании различных центров связывания для исследованных металлов и/или достаточно медленном изменении конформации высокомолекулярных лигандов.

Увеличение значений рН до 3.3 сопровождается уменьшением количества меди, определяемой методом добавок, что согласуется с имеющимися в литературе данными о сильной зависимости констант устойчивости гуматов меди от рН и больших значениях самих констант.

При значениях рН 4.6 наблюдается снижение определяемых концентраций практически всех элементов (кроме свинца): содержание ИВ-лабильных форм цинка, кадмия и меди составляет 53, 66 и 55 % соответственно по сравнению со средними величинами, полученными при рН 2.9. Однако здесь необходимо оговорить, что эти значения следует считать только ориентировочными, так как метод добавок, применяемый в неравновесных (нестационарных) условиях измерения при возрастающей комплексообразующей способности среды может давать неверные результаты (как завышенные, так и заниженные — в зависимости от скоростей протекающих химических или обменных реакций). Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе [4].

Если исходить из значений концентраций металлов, определенных в пробе I при рН 2.9 через 1 сутки после подкисления (табл.1), то при увеличении концентрации ГВ в 5 раз (проба II) можно ожидать увеличения концентраций металлов до следующих значений, мкг/л: 1195 (Zn), 60.5 (Cd), 32.5 (Pb), 30.5 (Cu). Из полученных результатов следует (табл. 2), что значения концентраций всех металлов (кроме меди), определенные в более концентрированном растворе при рН 3.0, достаточно хорошо согласуются с предсказанными. Наблюдаемое недоопределение цинка (при рН 2.4) и меди (при рН 2.4 и 3.0), равно как и невозможность определить последнюю при более высоком значении рН, обусловлены, на наш взгляд, не только реальными физико-химическими процессами, происходящими в растворах, но и, скорее всего, спецификой самого электрохимического метода определения, заключающейся в сильном

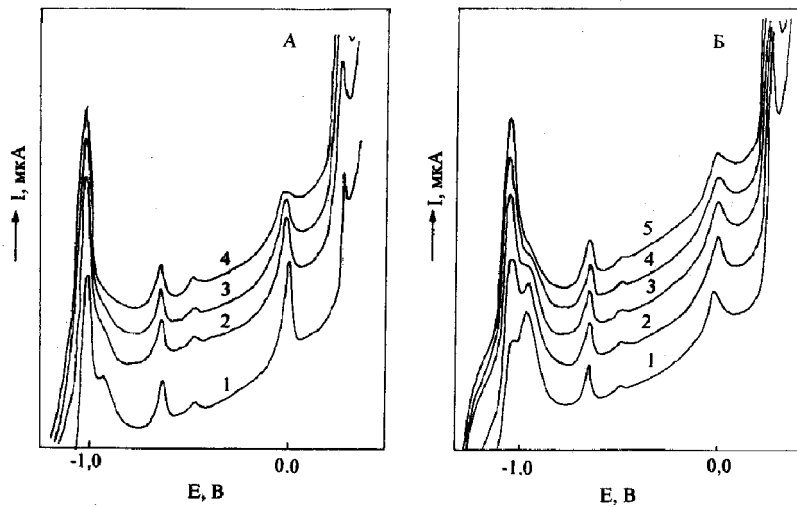


Рис. 1. Инверсионные вольт-амперные кривые анодного окисления металлов в растворах ГВ (1:10) при pH 2.4 (А) и pH 3.0 (Б). Цифры у кривых (здесь и далее) соответствуют последовательности измерительных циклов

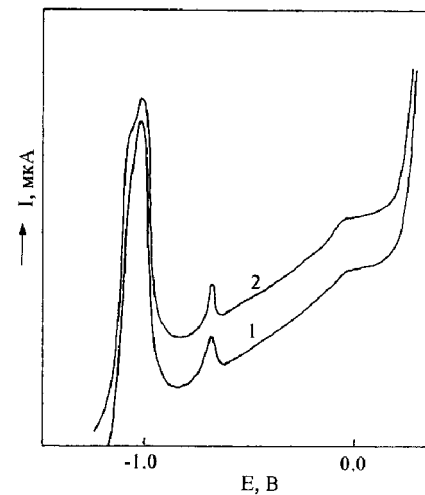


Рис. 2. Инверсионные вольт-амперные кривые анодного окисления металлов в растворах ГВ (1:10) при pH 4.24

влиянии на результат определения процессов, происходящих на границе электрод/раствор. Так, адсорбция водорода в кислых растворах в катодной области может препятствовать точному определению аналитического сигнала цинка, окисляющегося при отрицательных потенциалах, как это следует из табл. 3, в которой приведены параметры пиков анодного растворения металлов, определенные в пробах II. (В работе [12], в частности, указывается на перекрывание пика цинка пиком водорода при $\text{pH} < 3$)

Вольтамперограммы, полученные в пробах II, представлены на рис. 1 и 2. Как следует из приведенных данных, электрохимическое поведение

элементов сильно зависит от природы последних: для цинка и меди характерна плохая повторимость пиков анодного растворения — высота пиков цинка непрерывно растет при проведении повторных измерений при pH 2.4 и 3.0, а высота пиков меди уменьшается. (Напротив, высота пиков свинца хорошо воспроизводится при повторных измерениях в каждом растворе, а высота пиков кадмия остается постоянной как при повторении измерений, так и при изменении pH растворов).

Смещение потенциалов ионизации в сторону отрицательных значений (табл. 3), наблюдаемое для всех элементов при увеличении pH растворов, свидетельствует о нарастающем влиянии

Табл. 3. Параметры пиков анодного растворения металлов в препаратах ГВ (1:10) при различных значениях pH

pH	ВАК №	Цинк				Кадмий		Свинец		Медь	
		E_1 , мВ	I_1 , мкА	E_2 , мВ	I_2 , мкА	E , мВ	I , мкА	E , мВ	I , мкА	E , мВ	I , мкА
2.4	1	-1010	28.2	-940	10.8	-630	6.0	-470	1.2	20	14.1
	2	—	33.0	—	9.6	—	5.7	—	1.4	5	10.0
	3	—	35.1	—	9.0	—	5.7	—	1.4	5	8.1
3.0	1	-1025	16.2	-950	18.6	-650	5.7	-490	0.6	-10	6.3
	2	-1030	22.5	—	17.1	—	5.6	—	0.7	15	7.8
	3	-1035	27.6	—	14.7	—	5.7	—	0.8	15	6.9
	4	-1040	29.4	—	12.0	—	5.6	—	0.8	15	6.0
	5	-1040	31.2	—	10.8	—	5.6	—	0.8	20	5.1
	6	-1040	32.4	—	9.6	—	5.6	—	0.8	20	4.5
4.2	1	-1030	44.4	—	—	-680	5.4	—	—	-40	1.8
	2	-1080	40.5	—	—	—	5.7	-530	0.4	-50	2.4

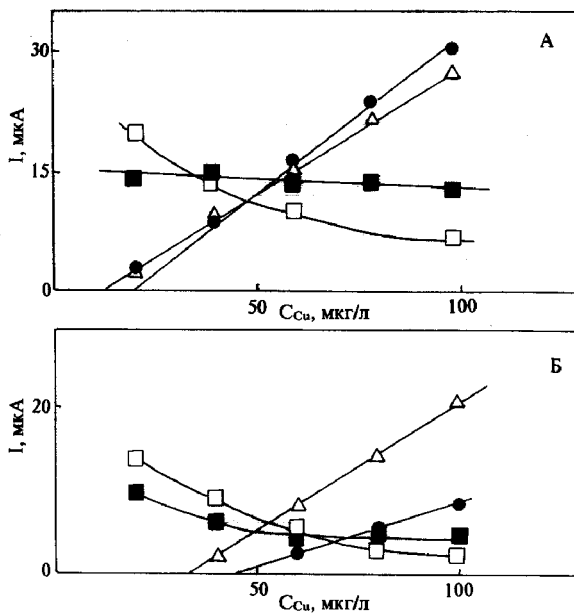


Рис. 3. Градуировочные зависимости максимального тока ионизации металла на ртутно-пленочном электроде от концентрации меди в растворе ацетатного буфера (рН 5.5) при различных условиях измерений: $E = -1.35$ – 0.3 В (А); $E = -1.35$ – 0.6 В (Б). I — ток ионизации: меди после механической очистки ИЭ (Δ); после контакта ИЭ с раствором ГВ (100 мг/л) в течение 10 мин при $E = 0.60$ В (Б) (\bullet); цинка до (\square) и после контакта ИЭ с раствором ГВ (\blacksquare)

комплексообразования на процесс ионизации металлов и о быстрой кинетике взаимодействия ГВ с ионами металлов, по крайней мере в приэлектродном слое. (Показателем процесса депротонизации гуминовых кислот под действием электрического поля при значениях рН 2.4 и 3.0 является также ток выделения водорода, значительно превышающий регистрируемый в фоновом растворе при рН 2.0).

При анодном окислении меди наблюдается сильное уширение пика ионизации и уменьшение его высоты при повторных измерениях, что позволяет сделать вывод о нарушении обратимости электрохимических процессов вследствие адсорбции ГВ на поверхности электрода. О сильной адсорбции ГВ в свою очередь свидетельствует увеличение тока заряжения, выражающееся в увеличении углового коэффициента вольт-амперных кривых при значениях $E > -0.8$ В, которое наблюдается как при повторении измерений при одном и том же значении рН, так и — еще в большей степени — при увеличении рН растворов. Кроме адсорбции ГВ на процесс анодного окисления меди

может накладываться процесс ионизации ртути, облегчающийся в присутствии ГВ, о чем свидетельствует появление дополнительного хорошо выраженного пика при $E = 0.30$ В, который может быть отнесен к образованию гумата ртути [9, 12]. Увеличение высоты этого пика, наблюдаемое при повторении измерений или увеличении рН растворов, является дополнительным свидетельством концентрирования ГВ в приэлектродном слое и усиления комплексообразования между ГВ и ионами Hg^{2+} при уменьшении кислотности растворов.

Таким образом, в интервале значений потенциалов, при которых происходит анодное окисление меди, зависимость $I - E$ представляет собой результирующую нескольких процессов: собственно анодного окисления меди, адсорбции ГВ, образования гуматов меди и ионизации ртути. Относительные вклады каждого из этих процессов должны зависеть от концентрации компонентов, рН растворов и условий измерения.

Для того чтобы оценить влияние ГВ и потенциала регенерации на физико-химические процессы, происходящие на границе электрод/раствор, была выполнена серия экспериментов, в которой определяли зависимость максимальных токов ионизации меди и цинка от концентрации меди в чистых растворах последней до и после контакта индикаторного электрода с раствором ГВ (100 мг/л) при различных потенциалах регенерации электрода ($E_p = 0.30$ и 0.60 В). Измерения были выполнены при рН 5.5, так как именно в этих условиях константы образования гуматов металлов имеют максимальные значения.

В результате проведенных экспериментов установлено, что контакт электрода с растворами ГВ при значениях рН 5.5 в течение 10 минут, осуществляемый до проведения градуировки, приводит к изменению величин аналитических сигналов и угловых коэффициентов градуировочных зависимостей, причем характер и степень этих изменений зависит от величины накладываемого потенциала (рис. 3). Установлено также, что после контакта электрода с ГВ происходит стабилизация аналитического сигнала цинка (цинк присутствует в растворах ацетатного буфера в виде примеси) при увеличении концентрации меди, которая обычно оказывает сильное мешающее действие при определении цинка.

Таким образом, проведенное исследование показало, что метод АИВА «в градиенте рН» может быть использован для изучения конкурирующих процессов комплексообразования в растворах и исследования адсорбционных явлений на границе раздела электрод/раствор. Правильность определения меди и цинка в почвенных экстрактах и высокоцветных природных водах методом АИВА зависит от выбора значений рН (оптимальным в

этом случае является рН 2.9–3.0), а также от содержания ГВ в пробах. О перегрузке анализируемой системы по органическим комплексобразователям свидетельствует как появление сильно выраженного дополнительного пика (волны) ионизации ртути при $E = 0.30$ В [9, 12], так и закономерное «сглаживание» пика анодного растворения меди, происходящее при многократных измерениях. Возможность и способы оценки величины перегрузки (и требуемых при этом разбавлений анализируемых проб) по данным метода АИВА будут рассмотрены в следующем сообщении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Ред. Р. Кальвода. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Казаков В. Я., Будников Г.К. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 4. С.16–31.
3. Прокофьев А.К. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 3. С. 483–498.
4. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1988. 263 с.
6. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 380 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Ред. Ю.Е. Саета. М.: Мир, 1989. 439 с.
8. Прокофьев А.К. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 1. С. 54–84.
9. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 4. С. 73–77.
10. Malcolm R.L. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 232, № 1. P. 19–30.
11. Калямин А.В., Москвин Л.М. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 2. С. 213–221.
12. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 1. С. 48–52.

Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург (В. А. Кудрявцева)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Е. Д. Макарова)

Материал поступил в редакцию 05.06.2000.

THE APPLICABILITY OF ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY FOR ANALYSIS OF SOIL EXTRACTS AND HIGH-COLOURED NATURAL WATERS

V. A. Kudryavtseva, E. D. Makarova¹

Saint-Petersburg Environmental Safety Research Center RAS, Saint-Petersburg

¹*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The possibility of heavy metals determination in soil extracts with the use of anodic stripping voltammetry (ASV) was examined. Main advantages and limitations of the ASV-technique are discussed. The usefulness of the pH-gradient ASV method for the study of humic substances — electrode surface interactions is shown.