

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

*Н. А. Сурова, кандидат химических наук*

Одной из наиболее важных проблем из решаемых на Земле является охрана окружающей среды и создание условий для ее улучшения экологически оптимальным путем в целях дальнейшего развития человечества. Химии принадлежит одна из главных ролей в охране окружающей среды и экологии, а аналитическая химия представляется в этом плане важнейшей из химических дисциплин, позволяющая выявить проблемы, на решении которых следует сконцентрировать усилия. В связи с этим необходима разработка новых аналитических методов и методик на их основе, отвечающих требованиям решения экологических задач: высокие точность, скорость определения, чувствительность, селективность при низких финансовых затратах, простота и доступность оборудования, возможность обработки результатов средствами вычислительной техники и создание на ее основе банка данных при проведении экологического мониторинга. За последние годы сформировалась новая область химического анализа, которую можно назвать "аналитическая химия окружающей среды", и которая включает в себя, как одно из важных направлений "электроаналитическую химию окружающей среды"[1].

Методы анализа, используемые в современных лабораториях, занимающихся контролем окружающей среды включают множество вариантов оптических методов анализа (например, спектрофотометрию в видимой, УФ-, ИК-областях), методов разделения на основе газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии, радиометрических методов, масс-спектрометрии и особенно электроаналитических методов, таких как вольтамперометрия и ионометрия. Ни один из перечисленных методов анализа не является универсальным, некоторые из них пригодны для определения только органических веществ, другие – неорганических.

Одним из самых сильных факторов загрязнения гидросферы и почвы Земли являются ионы металлов, которые попадают туда естественным путем с помощью природных явлений так и в результате деятельности людей, и при превышении ПДК действуют на живую природу и людей как яды. Поэтому в настоящее время становится особенно актуально проведение локального мониторинга экологических объектов на содержание ионов металлов с применением различных физико-химических методов, отличающихся высокой чувствительностью и экспрессностью.

Для определения микросодержаний ионов тяжелых металлов в экологических объектах целесообразно использовать методы инверсионного электрохимического анализа, в частности инверсионную вольтамперометрию (ИВА) на твердых электродах, в которых определяемые металлы предварительно осаждают на электроде и затем растворяют при анодной развертке

потенциала. Этим методом возможно определять большое количество ионов металлов таких как Cu, Pb, Bi, Sb, As, Sn, In, Ga, Ag, Tl, Cd, Zn, Hg, Ge, Te, Ni, Co и др. Важным отличием этого метода (например, от атомно-абсорбционного) является способность различать свободные ионы от их связанных химических форм, что позволяет селективно определять по несколько компонентов из одной пробы,

Для решения вышеизложенных проблем, стоящих перед аналитической химией окружающей среды необходимо создание вольтамперометрических компьютеризированных систем, позволяющих использовать высокоэффективные методики анализа, проводить экспрессный анализ в полевых условиях и создать и сохранить банк данных по экологическому мониторингу.

Разработанная в КБ "Домен" при Симферопольском госуниверситете компьютеризированная вольтамперометрическая система рассчитана на автоматическое управление всеми диапазонами работы и предусматривает программное тестирование, обработку и запоминание вольтамперных кривых с последующей их распечаткой на принтере. Система состоит из анализатора, который предназначен для анализа растворов, приготовленных из различных материалов, содержащих тяжелые металлы, – это пищевых продуктов, а также экологических объектов (природных, питьевых, бытовых и технологических сточных вод, почв, донных отложений, воздуха и др.), датчика с электродами и компьютера. Анализатор реализует высокочувствительные вольтамперометрические методы (переменно-токовую полярографию с прямоугольной формой поляризующего напряжения на ртутном капельном электроде и инверсионный режим с предварительным накоплением на твердых электродах различных конструкций). При съемке на мониторе компьютера наблюдается вольтамперная кривая, соответствующая проведенному процессу, параметры которой (потенциал восстановления и высота пика также определяются с помощью компьютера). После введения в программу полученных данных компьютер выдает результат, соответствующий содержанию компонента в растворе или в твердом материале, а также погрешность проведенного анализа, что значительно ускоряет процесс анализа. Система удобна для проведения экспресс-анализа при мониторинговых работах и создания банка данных по экологическим объектам.

Развитие инверсионной электроаналитической химии связано с использованием металлических электродов, главным образом ртутных (капельных и пленочных) и углеродсодержащих. Ртутные электроды широко описаны в литературе и претерпевают лишь конструктивные изменения. Преимуществом ртутных электродов перед электродами из других материалов является высокое перенапряжение водорода и хорошая воспроизводимость. К недостаткам можно отнести – токсичность ртути и низкий окислительно-восстановительный потенциал. Ртутные электроды используют для определения образующих амальгаму металлов. Что касается твердых электродов, то их усовершенствование идет по пути поисков и

использования новых электродных материалов, улучшения состояния поверхности, способов ее регенерации, поиска новых реакций, например, в интервале достаточно положительных потенциалов, не реализуемых на ртутных электродах. Требования к электродам предъявляются следующие: электрохимическая инертность в широкой области потенциалов, высокое перенапряжение выделения водорода и кислорода, низкий остаточный ток (отсутствие пор и сильно выраженной шероховатости поверхности), низкое омическое сопротивление, возможность достаточно точно воспроизводить поверхность. Все это должно обеспечить необходимые характеристики анализа: высокую чувствительность и воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения [2].

Наиболее широкое распространение в инверсионных электрохимических методах получили электроды из углеродных материалов: стеклоуглерода, пирографита, импрегнированного графита, углеродного волокна, углеситалла. Успешное применение углеродных электродов обусловлено высокой химической и электрохимической устойчивостью углеродистых материалов, сравнительно высоким перенапряжением на них водорода и кислорода, широкой рабочей областью потенциалов, а также простотой механического обновления поверхности электродов и доступностью материалов. В процессе электролиза углеродные электроды не взаимодействуют с выделяющимися металлами, что исключает опасность появления систематической погрешности.

Разработанная вольтамперометрическая компьютеризированная система может работать как с ртутными, так и с твердыми электродами.

Определение некоторых металлов, чаще всего встречающихся в экологических объектах, например в сточных водах и почвах, а именно свинца, кадмия, меди, цинка и железа было опробовано нами на графитовом электроде как наиболее простом, доступном, дешевом и удобном для использования в методе ИВА.

Для подготовки графитового электрода к работе кончик электрода обрезали лезвием, протерли фильтровальной бумагой, смоченной раствором уксусной кислоты, затем промыли водой. После чего рабочую поверхность отполировали фильтровальной бумагой.

Как показывают литературные данные [3–6] определение меди, цинка, свинца и кадмия возможно в различных вариациях на фонах, содержащих соляную, азотную, серную, хлорную, орто-фосфорную кислоты, соли – NaCl, KCl и др., а также буферные смеси – аммиачную и ацетатную.

Ионы железа восстанавливаются до металла на графитовом электроде из растворов, содержащих комплексные ионы элемента. Оптимальные потенциалы осаждения из 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора сульфосалицилата натрия (рН = 5) и раствора 1 моль/дм<sup>3</sup> по КОН и 0,001 моль/дм<sup>3</sup> по тартрату натрия, и составляют (-1,6) и (-1,4) В. При увеличении концентрации гидроксильных ионов в растворе потенциал электролиза следует выбирать более отрицательным. Удобнее

использовать в качестве фона раствор 1 моль/дм<sup>3</sup> по КОН и 0,01 моль/дм<sup>3</sup> по тартрату натрия, т.к. в этом случае в процессе концентрирования железа не разряжаются ионы водорода. Железо может быть осаждено на электроде из щелочных растворов (рН = 10), содержащих тартрат или цитрат-ионы. Однако при этом на анодных поляризационных кривых появляется второй максимум тока, что обусловлено, вероятно, промежуточным образованием пленки Fe(OH)<sub>2</sub>. В широком диапазоне концентраций ионов железа (III) между максимальным током электрохимического окисления элемента и концентраций его ионов в растворе наблюдается прямо пропорциональная зависимость.

Определению железа сильно мешают медь и свинец, содержащиеся в растворе даже в соизмеримых количествах. Влияние тяжелых металлов устраняется введением в анализируемый раствор нескольких миллиграммов сульфида натрия. В присутствии тартрат- или цитрат-ионов тяжелые металлы осаждаются в виде сульфидов, а ионы Fe(III) остаются в растворе и в виде металла хорошо осаждаются на графитовом электроде [7].

Для определения кадмия, свинца, меди, цинка и железа был выбран наиболее универсальный фон, содержащий ацетат ионы, которые являются возможными лигандами для ряда металлов при образовании комплексных соединений, что в свою очередь позволяет разделить компоненты при электрохимическом анализе. Для повышения чувствительности метода при осаждении на графитовом электроде ряда металлов (медь, свинец, кадмий) в раствор добавляют азотнокислую ртуть(II). Восстановление ртути на графите создает эффект подложки. Этот прием используется для повышения чувствительности элементов, не образующих амальгам. Определяемый элемент должен быть более электроположительным [6].

Исследования проводили с помощью вольтамперометрической компьютеризированной системы (описание которой см. выше), проверку результатов осуществляли на полярографе ПУ-1. Электроды помещались в трехэлектродной ячейке: индикаторный электрод – графитовый, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Для работы использовали реактивы квалификации ос.ч. и ч.д.а. Определение элементов проводили на ацетатном фоне: 1 г ацетата натрия растворили в мерной колбе на 250 см<sup>3</sup>, добавляя 150 см<sup>3</sup> воды и 4 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты и 5 см<sup>3</sup> раствора ртути(II) концентрации  $C = 2 \text{ мг/дм}^3$ . Раствор довели до метки.

В колено со вспомогательным электродом добавляли фоновый электролит, не содержащий ионы ртути. Измерения проводили в режиме переменноточковой полярографии с наложением прямоугольной развертки. Амплитуда развертки  $A = 10 \text{ мВ}$ , скорость развертки  $20 \text{ мВ/с}$ . Электролиз раствора проводили при потенциалах  $E = (-0,6) - (-0,4) \text{ В}$  зависимости от элемента в течение 3 мин, включив одновременно секундомер и мешалку. Спустя 15–20 с после отключения перемешивания включали развертку потенциала и регистрировали вольтамперную анодную

кривую. При потенциале  $E = 0,2$  В отключали развертку и включали перемешивание на 5–10 с. Определение проводили методом добавок.

Условия эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия эксперимента

Элемент	Потенциал электролиза $E_3$ , В	Потенциал пика $E_p$ , В	Концентрация элемента $C$ , моль/дм <sup>3</sup>
Pb	-0,8	-0,4	$10^{-5} - 10^{-9}$
Cd	-1,0	-0,6	$10^{-5} - 10^{-9}$
Cu	-0,6	0,05	$10^{-5} - 10^{-8}$
Zn	-1,4	-1,0	$10^{-5} - 10^{-9}$
Fe	-0,8	-0,39	$10^{-5} - 10^{-8}$

Было найдено, что линейная зависимость высоты пика от концентрации свинца, кадмия, меди, цинка и железа на ацетатном фоне ( $pH = 5$ ) наблюдается для широких интервалов концентрации, см. табл. 2. Относительная погрешность определения для свинца, кадмия, меди, цинка и железа  $S_r \leq 0,10$  в интервалах концентрации  $10^{-5} - 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>. Измерения проводили для пяти стандартных растворов указанных концентрации.

Однако, как показали данные эксперимента, при  $pH = 5$  потенциалы восстановления свинца и железа  $E = -0,4$  В и  $E = -0,39$  В, соответственно, что не позволяет определять эти компоненты при совместном присутствии без предварительного их разделения. Как уже отмечалось, железо возможно определять в присутствии свинца, если в раствор добавить порядка 0,05 г сульфида натрия. Раствор необходимо отфильтровать и можно определять железо. Мешающее влияние тяжелых металлов практически устраняется. Если в пробе экологического объекта не присутствует свинец, то возможно совместное определение меди, кадмия, цинка и железа без предварительного их разделения (потенциалы пиков окисления указаны в табл.1).

При проверке результатов, полученных с помощью компьютеризированной системы, установлена их сходимость с результатами, полученными на полярографе ПУ-1, однако съемка концентраций на полярографе проводилась при большей чувствительности, чем с помощью системы, что указывает на более широкие возможности системы при определении микроколичеств металлов. Также значительно ускорился процесс установления требуемых режимов работы и получения и обсчета вольтамперных кривых: для переменноточковой полярографии на ртутном электроде – 3 мин, для инверсионного режима на твердых электродах – не более 10 мин.

Таблица 2

Экспериментальные данные инверсионной вольтамперометрии  
на ацетатном фоне pH=5 (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация элемента С, моль/дм <sup>3</sup>	S <sub>r</sub>	Вид калибровочного графика
Pb	10 <sup>-5</sup>	0,05	y=37,6+13,78·10 <sup>5</sup> x
	10 <sup>-6</sup>	0,07	y=50,9+99,0·10 <sup>6</sup> x
	10 <sup>-7</sup>	0,06	y=30,9+10,8·10 <sup>7</sup> x
	10 <sup>-8</sup>	0,10	y=35,9+18,5·10 <sup>8</sup> x
	10 <sup>-9</sup>	0,08	y=62,4+10,3·10 <sup>9</sup> x
Cd	10 <sup>-5</sup>	0,05	y=78,3+7,5·10 <sup>5</sup> x
	10 <sup>-6</sup>	0,06	y=58,0+13,0·10 <sup>6</sup> x
	10 <sup>-7</sup>	0,08	y=58,9+48,1·10 <sup>7</sup> x
	10 <sup>-8</sup>	0,08	y=65,6+8,7·10 <sup>8</sup> x
	10 <sup>-9</sup>	0,06	y=43,7+14,3·10 <sup>5</sup> x
Cu	10 <sup>-5</sup>	0,07	y=80,0+14,5·10 <sup>5</sup> x
	10 <sup>-6</sup>	0,06	y=81,9+18,3·10 <sup>6</sup> x
	10 <sup>-7</sup>	0,05	y=64,5+45,3·10 <sup>7</sup> x
	10 <sup>-8</sup>	0,07	y=84,5+8,6·10 <sup>5</sup> x
Fe	10 <sup>-5</sup>	0,09	y=15,4+9,4·10 <sup>5</sup> x
	10 <sup>-6</sup>	0,10	y=2,9+5,4·10 <sup>6</sup> x
	10 <sup>-7</sup>	0,08	y=75,1+4,5·10 <sup>7</sup> x
	10 <sup>-8</sup>	0,10	y=30,5+4,9·10 <sup>8</sup> x
Zn	10 <sup>-5</sup>	0,05	y=34,9+19,0·10 <sup>5</sup> x
	10 <sup>-6</sup>	0,07	y=26,5+19,4·10 <sup>6</sup> x
	10 <sup>-7</sup>	0,06	y=8,4+20,7·10 <sup>7</sup> x
	10 <sup>-8</sup>	0,07	y=55,2+16,1·10 <sup>8</sup> x
	10 <sup>-9</sup>	0,08	y=30,2+24,6·10 <sup>9</sup> x

Таким образом, полученные результаты показывают возможность определения концентраций до 10<sup>-9</sup> моль/дм<sup>3</sup> пяти металлов (кадмия, свинца, меди, цинка и железа), содержащихся в экологических объектах, а также в других материалах, практически из одной пробы при

совместном присутствии на фоне, содержащим комплексообразующие агенты, методом ИВА на графитовом электроде при использовании для этого вольтамперометрической компьютеризированной системы.

Разработанная вольтамперометрическая система и проводимые на ней исследования могут получить широкое применение для экологических и метрологических служб, металлургических и химических предприятий, для контроля пищевых и др. продуктов, а также для научных целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимические методы в контроле окружающей среды.– М.: Химия, 1990.– 238 с.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы.– М.: Химия, 1988.– 239 с.
3. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина.– Л.: Химия.–1981.– 485 с.
4. Waller P.A., Pickering W.F. Evaluation of "labil" metal in sediments by anodic stripping voltammetry // *Talanta*.– 1990.– V.37, N 10.– P. 981–993.
5. Вахобова Р.У., Рахманбердыев А.Д., Рачинская Г.Ф. и др. Вольтамперометрический анализ алюминия особой чистоты и сплавов на его основе // *Журн. аналит. химии*.– 1993.– Т. 48, N 6.– С. 1053–1059.
6. Ройзенблат Е.М., Крапивкина Т.А., Веретина Г.Н. О возможности чувствительности инверсионной вольтамперометрии металлов // *Заводская лаборатория*.– 1974.– Т. 40, N 4.– С. 370–373.
7. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз.– М.: Химия, 1972.– 192 с.