

СТАТЬИ

УДК 543.552.054.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ****Дедкова Д.А., Лукашов С.В.***ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского»,
Брянск, e-mail: sergelukashov@ya.ru*

Цель настоящей работы заключалась в исследовании параметров, которые могут быть положены в основу экспрессного способа определения тяжелых металлов в водных растворах, с использованием инверсионной вольтамперометрии. Поскольку определение содержания ионов тяжелых металлов является трудновыполнимой задачей из-за низких концентраций ионов металлов и мешающих влияний, нами был проведен сравнительный анализ методов количественного определения тяжелых металлов в водных растворах. При этом установлено, что большинство из используемых методов имеют ряд существенных недостатков: длительность анализа, неизбирательность по отношению к отдельным ионам тяжелых металлов, сложность аппаратного оформления, в связи с чем поиск новых способов является актуальной задачей. В данной работе показано, что полярографический способ определения концентраций тяжелых металлов в растворах отвечает принципам экспрессности, высокой селективности, что обусловлено концентрированием элемента на электроде с последующей регистрацией аналитического сигнала. На конкретных примерах показано определение концентраций ионов цинка, свинца, кадмия и меди с использованием полярографа ABC-1.1 в стандартных водных растворах. Усовершенствована методика пробоподготовки совместного определения цинка и меди, включающая предварительную экстракцию ионов цинка дитизоном. Определены основные вольтамперометрические характеристики полярографического определения концентраций тяжелых металлов в водных растворах. Предложенную методику можно использовать в рамках экологического мониторинга при исследовании природных вод.

Ключевые слова: полярограф, тяжелые металлы, вольтамперометрия, экологический мониторинг, концентрация

**STUDY OF THE PARAMETERS OF VOLTAMPEROMETRIC DETERMINATION
OF HEAVY METALS IN AQUEOUS SOLUTIONS****Dedkova D.A. Lukashov S.V.***Academician I.G. Petrovskiy Bryansk State University, Bryansk, e-mail: sergelukashov@ya.ru*

The purpose this work was to study the parameters that can be used as the basis for an express method for determination of heavy metals in aqueous solutions using inversion voltammetry. Since the determination, content of heavy metal ions is a difficult task due to low concentrations metal ions and interfering influences, we carried out a comparative analysis of methods for the quantitative determination heavy metals in aqueous solutions. The same time, it was found that most of the methods used have number significant drawbacks: duration the analysis, non-selectivity with respect to individual heavy metal ions, complexity of the hardware design, in connection with which search for new methods is an urgent task. In this work, it is shown that the polarographic method for determining concentrations of heavy metals in solutions meets the principles rapidity, high selectivity, which is due to concentration element on the electrode with subsequent registration analytical signal. Specific examples show the determination of the concentrations zinc, lead, cadmium and copper ions using an ABC-1.1 polarograph in standard aqueous solutions. The method sample preparation for the joint determination of zinc and copper has been improved, including the preliminary extraction of zinc ions with dithizone. The main voltammetric characteristics the polarographic determination the concentrations of heavy metals in aqueous solutions have been determined. The proposed method can be used in the framework of environmental monitoring in the study of natural waters.

Keywords: polarograph, heavy metals, voltammetry, environmental monitoring, concentration

При наблюдении содержания тяжелых металлов в жидком состоянии необходимо принимать во внимание особенности проведения анализа, для того чтобы получить результаты с наименьшей погрешностью. Тяжелые металлы можно отнести к существенно загрязняющим веществам, за которыми необходимо осуществлять контроль во всех средах. Они могут причинять человеку вред, вызывая ряд возможных заболеваний, представляя собой угрозу для всего населения. Именно из-за этого определение содержания ио-

нов тяжелых металлов является актуальной задачей. При выборе метода анализа необходимо, чтобы метод был обеспечен высокими метрологическими характеристиками измерения, экспрессностью анализа, низкими пределами обнаружения и малой трудоемкостью [1].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании параметров, которые могут быть положены в основу экспрессного способа определения тяжелых металлов в водных растворах, с использованием инверсионной вольтамперометрии.

Для достижения поставленной цели нами были решены следующие задачи:

- в области количественного определения тяжелых металлов в водных растворах был проведен сравнительный анализ литературных данных

- подобран оптимальный метод определения концентраций ионов тяжелых металлов в водных растворах, на основе инверсионной вольтамперометрии;

- определены и оптимизированы основные вольтамперометрические характеристики количественного определения концентрации тяжелых металлов на приборе АВС – 1.1 в стандартных образцах;

- в рамках экологического мониторинга проведено исследование количественного определения меди, кадмия, цинка и свинца в образцах природных вод озера п. Приозерный.

Определение концентраций тяжелых металлов проводили в стандартных растворах, приготовленных из ГСО и в образцах природных вод по известной методике [2] на полярографе АВС-1.1. Статистическую обработку результатов анализа проводили с использованием программы Mathcad.

При проведении сравнительного анализа литературных данных по способам количественного определения концентрации тяжелых металлов, нами установлено, что одним из эффективных является метод тонкослойной хроматографии [3] путем сорбции металлов на пластинках после предварительного экстракционного отделения хлороформом веществ – детергентов, масел и других соединений, мешающих проведению хроматографического процесса. Метод заключается в том, что тяжелые металлы предварительно концентрируют путем двукратной экстракции в виде диэтилдитиокарбаминатных комплексов хлороформом. Затем раствор карбаминатов упаривают, растворяют. Однако из-за неостоянства тонкослойной хроматографии – разделения элементов требует нанесение свидетелей. Способ является трудоемким, длительным, к тому же в качестве подвижной фазы используется для анализа токсичный экстрагент – бензол [4].

Для того, чтобы произвести анализ на определение содержания тяжелых металлов, можно использовать такой метод, как многоэлементный атомно-эмиссионный способ с индуктивно связанной плазмой [5]. Этот метод имеет кардинальный ряд своих недостатков, которыми пренебречь нельзя, а именно: высокая трудоемкость, так как для понижения пределов обнаружения и увеличения избирательности определения применяют сочетание предварительного

концентрирования элементов и их дальнейшего определения, значительное разнообразие проб, присутствием в них примесей, которые препятствуют определению. Сопутствующие вещества, наличие которых модифицируется в широком диапазоне, значительным образом могут видоизменить итог определения.

В процессе наблюдений содержания ионов тяжелых металлов в исследуемой работе [6] можно отметить, что как высокоэффективные способы выявления фоновых концентраций металлов в разнообразных звеньях экосистемы применяют методы атомной абсорбции и рентгенофлуоресцентного анализа. Используемая методика в способе процесса концентрирования определяемых металлов является важнейшим этапом анализа и может включать в себя две стадии – концентрирование элементов из раствора методом упаривания пробы до влажных солей и дальнейшее осаждение металлов из минерализата на ДЭТАТА фильтре. Однако недостатком данных методов является сложность пробоподготовки и высокая стоимость оборудования, необходимого для анализирования.

Для оценки содержания тяжелых металлов в водных объектах, а именно природных водах, элементах биологической матрицы, к тому же Cd и Hg в донных осадках, применяется способ атомно-абсорбционной спектроскопии [7]. Способ сформирован на поглощении электромагнитного излучения свободными атомами в невозбужденном состоянии или поглощении УФ или видимого излучения атомами газов. Первый вариант требует значительных временных затрат. Второй наиболее распространен, так как позволяет с высокой точностью распознать множество разнообразных ионов металла за один этап анализа [8]. Однако данный метод отличается сложностью аппаратного оформления и высокими экономическими затратами на анализ.

В литературном источнике [9] изложен метод спектроскопии аналитического определения ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} в пробе, включающей взаимодействие с цинконом, первоначально нанесенным на высокоосновной анионит JRA-400 из буферной среды. Кроме того, обработку пробы рекомендуют вести при pH 4,0–9,0 в течение 5 мин. Величину светового потока измеряют при определенной длине волны, соответствующей ионам тяжелых металлов. Длительность и сложность пробоподготовки делают этот способ непривлекательным при использовании в рамках экологического мониторинга.

Воздействие электрохимического окисления [10, 11] поверхности на аналитический сигнал неорганических ионов, в том числе ионов металла в методе инверсионной вольтамперометрии, буквально не изучено. Таким образом, наиболее подходящим методом, для определения концентрации тяжелых металлов в исследуемых растворах является способ инверсионной вольтамперометрии. Метод заключается в предварительном накоплении анализируемого вещества на рабочем электроде, в процессе электролиза, при определенном потенциале в системе. Далее происходит анодное растворение с линейно изменяющимся потенциалом [12].

Основное и наиболее важное преимущество инверсионного вольтамперометрического метода анализа состоит в том, что стадию предварительного концентрирования вещества и дальнейшую стадию регистрации аналитического сигнала можно проводить в одном и том же растворе. Вдобавок бесспорно выделяют ряд других достоинств метода, которыми являются:

- возможность анализа огромного количества неорганических ионов (более 40), помимо этого и многих других органических веществ;

- наиболее низкие пределы обнаружения, которые могут достигать для определенных элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических соединений уровня концентрации 10^{-9} – 10^{-10} М;

- высокая избирательность и хорошие метрологические характеристики;

- легкодоступность программно-аппаратного комплекса и автоматизации аналитических определений;

- относительно низкая стоимость прибора для ИВА и достаточно простая работа на нем.

В качестве прибора для реализации ИВА нами был выбран полярнограф АВС -1.1. Он включает в себя программно-аппаратный комплекс, который состоит из микропроцессорного измерительного блока (полярнографа) и персонального компьютера (далее ПК) с установленной программой «AVS» на нем. Электрохимическая ячейка (ЭХЯ) для проведения измерений, состоящая из измерительного (рабочего) электрода, вспомогательного электрода (стеклоуглеродная ячейка), электродом сравнения и вал привода вращения измерительного электрода.

Потому как в состав прибора входит методика «4 элемента», предназначенная для совместного установления концентраций меди, кадмия, свинца и цинка в водных растворах, нами были изучены основные

вольтамперометрические характеристики их определения: время накопления на электроде, величина добавки, стабилизация пиков вольтамперных кривых. Уточнены потенциалы накопления элемента на электроде и развертки.

В данном исследовании использовались реактивы квалификации о.с.ч. или х.ч. Для приготовления растворов пользовались бидистиллированной водой. Применяли растворы ГСО № 7255-96Cu (II), № 7252-96 Pb (II), № 7472-98 Cd (II), № 7256-96 Zn (II), содержащие 1 г/дм³ ионов металлов. Растворы солей, содержащих ионы Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) в меньших концентрациях, готовили последовательным разбавлением исходных растворов Cu (II), Pb (II), Cd (II) фоновым раствором.

Нами были проведены измерения вольтамперометрических кривых в исходном растворе с точно известной концентрацией Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) 20 мкг/л при различном времени предварительного накопления 20 с, 40 с, 60 с, 80 с и 100 с. Полученные данные представлены на рис. 1.

Концентрация определяемого иона прямо пропорциональна времени накопления данного вещества на поверхности электрода. В подавляющем большинстве источников [13] указывается, что оно может варьироваться в широких пределах от 30 с до 15 мин. При строгой периодичности воспроизведения измерений и фиксации времени накопления – его значения не приводят к искажению прямо пропорциональной зависимости между величиной тока окисления и концентрацией определяемого иона.

Однако при различных временах накопления указанная прямо пропорциональная зависимость искажается, что обусловлено влиянием таких факторов, как диффузионный ток, примеси, избыточное перенапряжение ионов водорода и кислорода на поверхности электрода.

В связи с этим на предварительной стадии требуется выбрать оптимальное время накопления. Для оптимизации данного процесса исходим из того, что прямая пропорциональность между концентрацией определяемого иона и временем накопления сохраняется в том случае, если прирост последующего пика предельного тока окисления в мкА не превышает 30% от предыдущего. Таким образом, нами выбрано оптимальное время накопления 60 с по каждому элементу (рис. 1).

При исследовании стабилизации пиков вольтамперных кривых нами была изучена зависимость высоты пика от объема и концентрации добавки. Рекомендуемые концентрации добавки приведены в табл. 1.

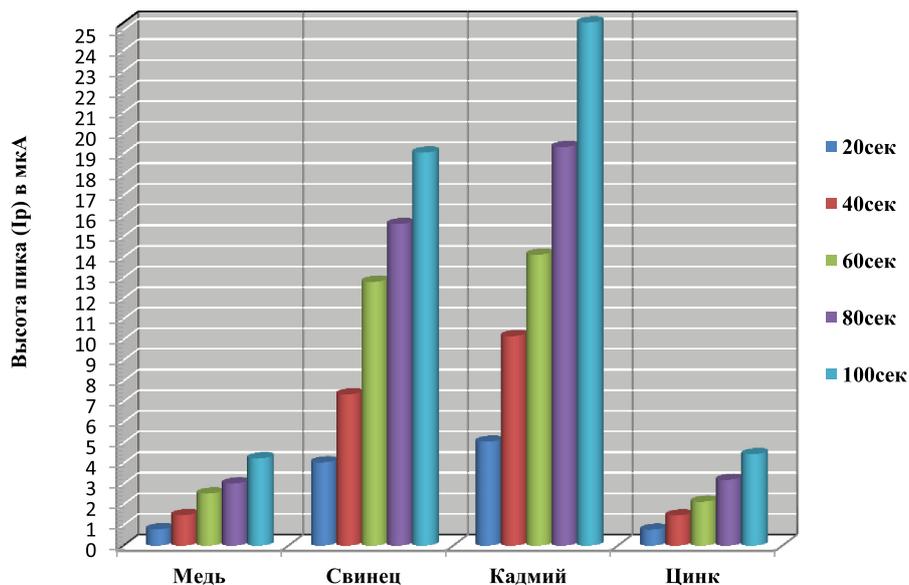
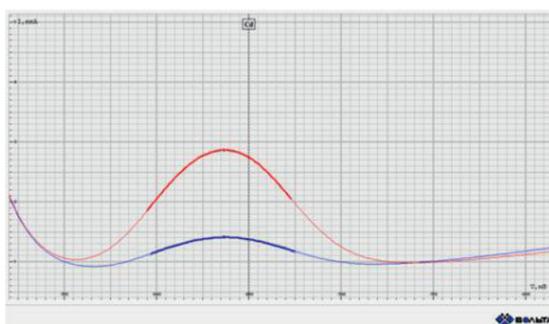


Рис. 1. Зависимость предельного тока окисления от времени накопления анализируемого иона

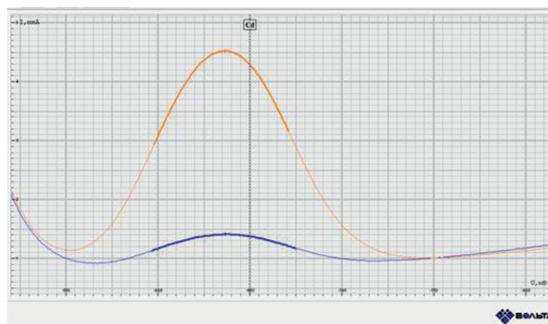
Таблица 1

Объемы и концентрации добавок

Диапазон концентраций в анализируемой пробе, мкг/дм ³	Концентрация раствора, мг/дм ³	Рекомендуемый объем добавок, см ³
От 0,3 до 2,00 вкл.	1,00	0,01–0,05
От 2,00 до 50,0 вкл.	10,0	0,01–0,25



а)



б)

Рис. 2. Вольтамперные кривые при определении Cd (II): а) исходная концентрация 20 мкг/л, добавка 0,05 мл с концентрацией 10000 мкг/л; б) исходная концентрация 2 мкг/л, добавка 0,025 мл с концентрацией 1000 мкг/л

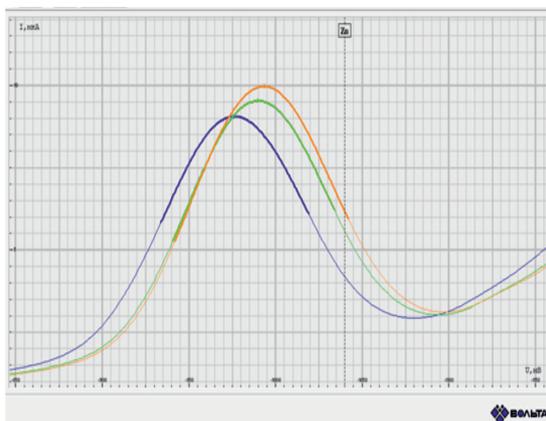
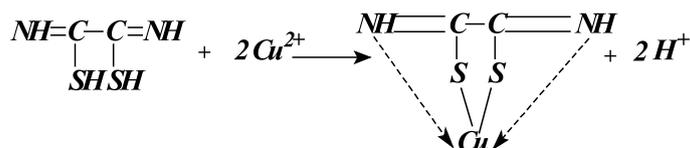
Таким образом, было установлено, что при исходной концентрации иона Me (II) 1–2 мкг/л стабилизация пика наблюдается при объеме добавки 0,025 мл и концентрации иона Me (II) 1000 мкг/л. При исходной концентрации иона Me (II) 10–50 мкг/л стабилизация пика наблюдается при объеме добавки 0,05 мл и концентрации 10000 мкг/л. Границы пика устанавливали по мето-

ду «полувольты». Метод состоит в том, что при нахождении точки минимума на графике, которая не всегда является параллельной оси x, считаем расстояние от минимума к максимуму, после данное расстояние делим пополам, эта часть и является полувольтной кривой. Примеры вольтамперометрических кривых представлены на рис. 2.

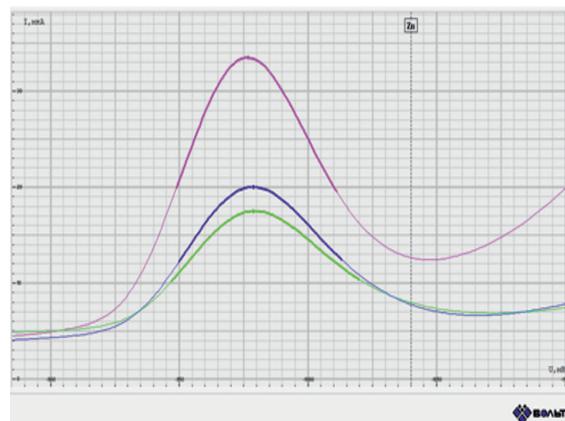
При установлении вольтамперометрической зависимости силы тока от потенциала наблюдается смещение потенциала элемента, что можно объяснить мешающим влиянием ионов Cu (II). В связи с этим перед определением ионов цинка (II) необходимо удалить из раствора ионы Cu (II). Для удаления ионов меди мы использовали метод экстракции с дитизоном. Медь связывается раствором дитизо-

на в четыреххлористом углеводе, который далее отделяем экстракцией. Примеры вольтамперометрических кривых при определении концентрации цинка (II) представлены на рис. 3.

На основании проведенных исследований нами определены оптимальные вольтамперометрические характеристики определения Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) в водных растворах (табл. 2).



а)



б)

Рис. 3. Вольтамперные кривые при определении Zn (II): а) в присутствии ионов меди (II); б) при предварительной экстракции ионов меди (II)

Таблица 2
Вольтамперометрические характеристики определения Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) в водных растворах

Параметры	Cu (II)	Pb (II)	Cd (II)	Zn (II)
Напряжение U, мВ	-950	-1400	-950	-1000
Время накопления, с	60 (варьируется)	60 (варьируется)	40 (варьируется)	80 (варьируется)
Время успокоения, с	10	10	10	10
Циклы	3	3	3	3
Диапазон	2	2	2	2
Начальное напряжение (U1), мВ	-1400 мВ	-1400 мВ	-1400 мВ	-1400 мВ
Конечное напряжение (U2), мВ	+100 мВ	+100 мВ	+100 мВ	+100 мВ
Частота развертки, Гц	75	75	75	75
Скорость, об/мин	1000	1000	1000	1000

Предложенную методику использовали в рамках экологического мониторинга при исследовании природных вод. Нами было проведено определение концентраций ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} в образцах природных вод озера п. Приозерный. Расчет концентрации каждого металла в анализируемом растворе производится по формуле, заложенной в программе прибора полярограф ABC – 1.1.

$$C_x = \frac{C_{st} * H_x}{(H_{st} - H_x)}$$

где H_{st} – высота пика элемента в растворе со стандартной добавкой;

H_x – высота пика элемента в исследуемом растворе;

C_{st} – концентрация добавки, мкг/дм³.

В ходе определения были вычислены концентрации тяжелых металлов (табл. 3).

Таблица 3
Концентрации тяжелых металлов

Тяжелые металлы	C_1 , мкг/л	C_2 , мкг/л	C_{cp} , мкг/л
Медь	1,48 ± 0,02	1,51 ± 0,02	1,49 ± 0,02
Свинец	3,99 ± 0,05	4,03 ± 0,05	4,01 ± 0,05
Цинк	2,86 ± 0,04	2,89 ± 0,04	2,88 ± 0,04
Кадмий	43,45 ± 0,35	43,73 ± 0,35	43,59 ± 0,35

В соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 было установлено превышение концентрации кадмия в 43,59 раза по сравнению с ПДК кадмия (II) – 0,001 мг/л.

Таким образом, поставленная цель исследования достигнута – установлены оптимальные вольтамперметрические характеристики определения ионов тяжелых металлов в водных объектах, а именно природных водах. Так же показано, что метод инверсионной вольтамперметрии может быть использован в рамках экологического мониторинга природных сред.

Список литературы

1. Белкина Е.И., Орехова С.М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебно-метод. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2017. 123 с.
2. Барабашин Т.О., Кораблина И.В., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Короткова Л.И. Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна // Водные биоресурсы и среда обитания. 2018. Т. 1. № 3–4. С. 9–27.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Углонова В.З., Кулакова Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение: учебное пособие. 3-е изд., доп. Саратов, 2012. 128 с.
4. РД 52.44.594 – 2016 Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферных осадках и поверхностных водах. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией. М., 2016. 32 с.
5. Зейналов Р.З. Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроеизводных хромитроповой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах, аналитическая химия: дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, 2015. 138 с.
6. Лукашов С.В. Разработка сорбционно-каталитических способов утилизации сточных вод, содержащих формальдегид и хром (VI): дис. ... канд. хим. наук. Брянск, 2005. 151 с.
7. Нестеров А.А. Инверсионная вольтамперметрия в определении электрохимических осадков, получаемых на поверхности графитового электрода // Современные проблемы ветеринарной практики в АПК: материалы II Всероссийской научно-практической интернет-конференции практикующих специалистов, 2016. С. 285–287.
8. Памфилов Е.А., Лукашов С.В., Кузнецов С.В., Прозоров Я.С. Современные методы исследования коррозионно-механического изнашивания // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. № 1. С. 146.
9. Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Муртузалиева З.М. Способ группового извлечения тяжелых металлов и модифицированный сорбент для его осуществления // Патент РФ № 2546734. Патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет». 2015. Бюл. № 10.
10. Памфилов Е.А., Лукашов С.В., Прозоров Я.С. Модель механохимического разрушения деталей оборудования для производства технологической стружки // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2012. № 5 (329). С. 108–116.
11. Винникова О.С., Лукашов С.В., Пашаян А.А. Проблемы утилизации отработанных травильных растворов сталепрокатных заводов: новые подходы и решения // Экология и промышленность России. 2010. № 11. С. 49–51.
12. Косых А.С., Малахова Н.А., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Вохминцев А.С., Ищенко А.В., Вайнштейн И.А. Применение толстопленочных углеродсодержащих электродов, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками, в адсорбционной инверсионной вольтамперметрии железа (III) // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 4. С. 652–658.
13. Стифатов Б.М., Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Вольтамперметрические методы анализа. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 20 с.