

УДК 544.6.076.32

ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛОТИХ ЕЛЕКТРОДІВ У ІНВЕРСІЙНІЙ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МИШ'ЯКУ У ВОДІ

Галімова В.М., кандидат хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Розглянуто типи індикаторних електродів у електрохімічному аналізі. Досліджено індикаторну функцію золотого електроду в імпульсній інверсійній хронопотенціометрії за допомогою аналізатора «М-А1000-5» на прикладі миш'яку. Розроблено методику визначення миш'яку в питній воді на золотому електроді.

Вступ. У сучасному електрохімічному аналізі застосовуються ртутні плівкові на срібній основі та твердотілі (благородні метали, різні форми вуглецю) індикаторні електроди [1]. При електролізі на вибір електроду та складу фонового електроліту впливають природа елемента або сполуки, що визначається. Так, ртутні електроди використовують при вимірюванні концентрації металів, що утворюють нерозчинні сполуки з йонами ртуті (катодний варіант IEA) і мають негативний потенціал інверсії (Pb, Cu, Zn, Cd, Sn, Ni, Co, Fe, Mn). Твердотілі індикаторні електроди необхідні для визначення ртуті, миш'яку та інших електропозитивних металів, які утворюють металічні осадки або нерозчинні сполуки з одним із компонентів розчину на поверхні електроду [2]. Ртутний плівковий електрод (РПЕ) одержують у вигляді ртутної плівки на твердій підложці (платина, срібло, золото, графіт або скловуглець). Найчастіше плівки одержують електролізом. Сформовані таким чином ртутні плівки дуже тонкі (1–10 мкм), відношення площі поверхні до об'єму ртуті є на декілька порядків вищим, що забезпечує високу чутливість та точність вимірювань [3].

Однак при застосуванні РПЕ виникають деякі ускладнення через швидке окиснення ртутної плівки та стан поверхні підложки, що ускладнює відтворюваність параметрів ртутної плівки. За умов застосування електролітів із рН-1 на РПЕ відбувається перенапряга водню, що викликає ускладнення при визначенні металів, які відновлюються за достатньо негативних потенціалів (Zn, Mn та ін.).

Як матеріал для твердих електродів найчастіше використовують різні форми вуглецю (скловуглець, графіт або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди). Вугільні електроди, на відміну від металічних, не підлягають окисненню; при роботі з ними виключається утворення інтерметалічних сполук компонентів концентрату з матеріалом електроду; вони володіють достатньо широким інтервалом робочих потенціалів; їх можна виготовити з дуже дешевих матеріалів [2–4], але вони мають значно нижчу межу чутливості, яка не відповідає сучасним вимогам аналітичного контролю токсикантів.

Електроди з благородних металів (Pt, Au, Ag) дуже рідко використовують-

ся в інверсійному аналізі, на відміну від звичайних класичних електрохімічних досліджень. Це пов'язане із нерегулярністю мікроскопічної поверхні металів, низьким перенапруженням водню, підвищеною здатністю до адсорбції компонентів досліджуваних розчинів і, як наслідок, з наявністю великих залишкових (ємнісних) струмів, що знижують чутливість та негативно впливають на аналітичні можливості методу [5].

Однак у методі імпульсної інверсійної хронопотенціометрії (ІХП) із заданим опором у ланцюзі окиснення недовілки металічних електродів не відчуються, а висока хімічна і електрохімічна стійкість в різних середовищах, простота механічного оновлення поверхні визначають їх використання.

Для визначення слідів миш'яку у водах і біологічних об'єктах застосовується багато методів, найбільш чутливі з них наведено у табл.1.

Проте основним обмеженням широко застосування спектральних і комбінованих методів аналізу миш'яку, в порівнянні із методом ІХП, є значна складність виконання аналізу та обслуговування, високі вартість обладнання та собівартість аналізу.

Експеримент. Основне завдання роботи – розширити можливості методу ІХП

за рахунок використання золотого індикаторного електрода для визначення концентрації As(III) у воді, інверсія якого знаходиться в позитивному діапазоні потенціалів, що, в свою чергу, не дозволяє застосовувати РПЕ.

Загальну схему визначення As(III) методом ІХП на аналізаторі «М-ХА1000-5» наведено на рис. 1. Експериментальну частину роботи виконано згідно розробленої методики [11]. У роботі аналізатора використовували електрохімічну комірку, яка складається із штативу, золотого вимірювального та хлорсрібного порівняльного електродів, магнітної мішалки, електролізера (хімічний стакан ємністю 20–25 см³) та елемента, що перемішує розчин.

Перед використанням робочу поверхню індикаторного золотого електрода полірували порошком CaCO₃, електрод на 5 с занурювали у розчин 2М HCl та споліскували бідистильованою водою. Відбір та зберігання проб води проводили згідно ДСТУ ISO 5667-3:2001 і ДСТУ ISO 5667-19:2007 – у поліетиленових або скляних бутлях ємністю 0,1–0,5 дм³ консервували соляною кислотою (0,5 см³ конц. HCl на 0,1 дм³ проби) і зберігали при 4° С не більше одного місяця. Пробу води (100 см³) переносили у конічну колбу об'ємом 250 см³, додавали 1–3 см³ концентрованої

Таблиця 1. Методи визначення миш'яку у розчинах*

Метод аналізу	Межа визначення, мкг/дм ³
Спектрофотометрія	4 – 30
Йонна хроматографія у поєднанні з індуктивно-пов'язаною плазмою	0,3 – 0,4
Атомна абсорбція з ловушкою AsH ₃	0,05
Атомна абсорбція з попередньою твердофазною екстракцією	0,05
Індуктивно зв'язана плазма з генеруванням гідридів миш'яку	0,02
Газофазна хемілюмінесценція	0,05
Інверсійна вольтамперометрія	1,0
Інверсійна хронопотенціометрія	0,5

*[6-10]

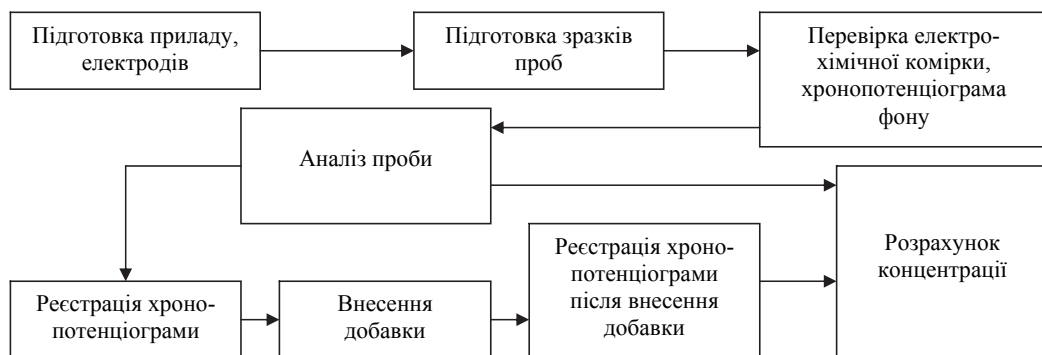


Рис. 1. Загальна схема аналізу елементів методом ІХП з використанням аналізатора «М-ХА1000-5»

HNO_3 , 1–3 cm^3 33% H_2O_2 і залишали на 1 год. Колбу з розчином закріплювали у штативі і поміщали над водяною банею на відстані 2–3 см. Розчин нагрівали при поступовому підвищенні температури до 70°C і випаровували до 2 cm^3 . Після охолодження до вмісту колби додавали 5 cm^3 бідистиляту і знову випаровували над водяною банею до стану вологих солей. Потім колбу знімали і охолоджували, залишок розчиняли у 2М HCl і кількісно переносили у мірну колбу на 25 cm^3 . Для приготування інших розчинів використовували бідистилят. As (III) 10,0; 1,0 та 0,1 мкг/см^3 готували розбавленням його стандартного розчину (ГСО 022.49-96, МСО 0031:1998) з концентрацією 100 мкг/см^3 . Фоновий розчин готували безпосередньо перед застосуванням. До 9 cm^3 2М HCl додавали 1 cm^3 0,1 М ЭДТА та 0,01 cm^3 розчину соли міді з концентрацією 100 мкг/см^3 . До 9 cm^3 розчину мінералізату проби додавали 1 cm^3 0,1 М ЭДТА та 0,01 cm^3 розчину йонів міді. „Холостий” дослід готували за методикою приготування досліджуваних розчинів для кожної серії аналізів і для кожної нової партії реактивів. Визначення концентрації As (III) здійснювали за методом стандартних добавок. Попередньо, перед проведенням електролізу, у фоновий розчин та

розчин проби (мінералізат) вносили 10 мкг Cu (II) (стандартний розчин МСО 0523:2003). Визначали інтенсивність інверсії фону, проби води і тієї ж проби із добавкою відомої кількості миш'яку. За отриманими даними автоматично розраховували концентрацію миш'яку в пробі. Вимірювання аналітичного сигналу As (III) з концентрацією 1 мкг/дм^3 одночасно з концентрацією Cu (II) у пробі 0,01 мг/дм^3 зображено на рис. 2.

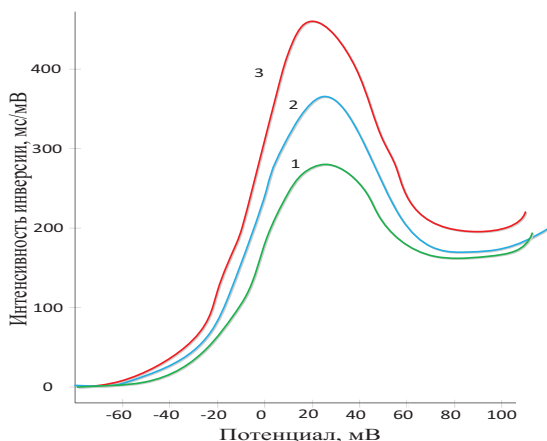


Рис. 2. Типові хронопотенціограми миш'яку (1 мкг/дм^3) одночасно з Cu (II) (0,01 мг/дм^3) у пробі води: 1–фонового електроліту; 2– проби; 3– проби з добавкою стандартного розчину миш'яку

Таблиця 2. Результати вимірювань внесених добавок миш'яку у воді різних категорій (P=0,95; n=4)

Вода	As		
	Введено As (III)	Знайдено As (III)	Похибка
	мкг/дм ³		
Дистильована	5,0	4,91 ± 0,98	-0,09
Водопровідна	1,0	1,13 ± 0,23	+0,13
Бюветна	0,9	0,88 ± 0,18	+0,02

Результати досліджень та їх обговорення. Досліджено індикаторну функцію золотого електрода (твердотілий електрод циліндричної форми з площею поверхні 12 мм²) на електрохімічну поведінку As (III) при його вимірюванні в ПХП режимі із заданим опором 150 кОМ у ланцюзі окиснення. Експериментальним шляхом підбрано склад фоновий електроліт, встановлено потенціал концентрування та інверсії (електролізу), що забезпечують максимальну чутливість, точність та повторюваність отриманих результатів

Як порівняльний використано хлорсрібний електрод. Застосовано гістограмну цифрову фільтрацію вихідних хронопотенціометричних даних Всі вимірювання виконано на аналізаторі «М-ХА1000-5» в автоматичному режимі. Модернізовано пристрій вимірювання концентрації токсикантів шляхом використання імпульсного методу хронопотенціометрії; підбрано електрохімічні параметри електролізу для визначення аніонів As (III), які знаходяться у позитивному діапазоні потенціалів (від 0 до 0,35 В) [12, 13].

Вивчено вплив добавок ряду елементів на анодний струм As (III). Встановлено, що при сумісному розряді миш'яку з йонами Cu (II) підвищується чутливість визначення As (III) у 10 разів. Це виявляється достатнім для надійного і точного визначення As (III) у природних водах. У відсутності Си (II) анодні піки миш'яку реєструються тільки за досить великих його концентрацій.

Вперше для вимірювання As(III) підбрано та апробовано фоновий електроліт: 5 см³ 0,1 М NaSCN + 5 см³ 2 М HCl + 0,1 см³ стандартного розчину Cu(II) з концентрацією 100 мг/дм³. Розроблену методику вимірювання миш'яку на золотому електроді перевірено у воді різних категорій при визначенні добавок мышьяку методом «введено – знайдено» (табл. 2).

Висновок .

Визначення масової концентрації As (III) методом ПХП на золотому електроді у воді різного природного походження може використовуватись у широкому діапазоні концентрацій від 0,001 до 1,0 мг/дм³ з високою точністю і може бути застосованим для моніторингу токсиканту у водних середовищах.

Література

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. - М.: Химия, 1982. – 264 с.
2. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1972. – 192 с.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова 9. Инверсионная вольтамперометрия: Пер. с чешского под ред. Б.Я. Каплана. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
4. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды: Пер с англ. под ред. Е.Я. Неймана / Р Кальвода, Я Зыка, К. Штулик и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.



5. Карнаухов О.І. Применение серебряного электрода в инверсионной хронопотенциометрии // Укр. хим. журнал. – 1985. – **51**, №10. – С. 1049–1051.
6. Зуй В. Сорбционно-хемилуминесцентное определение следов мышьяка в водах // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 2. – С. 160–170.
7. Hung D.O., Nekrassova O., Compton R.G. Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Water: a Review // Talanta. – 2004. – **64**. – P. 269–277.
8. Eaton A., Wang H.C., Northington J. Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water. – Denver: AWWA Res. Found. 1998. – 148 p.
9. Chemiluminescence / Eds. A.M. Garcia - Campana, W.R.G. Baeyens. – NewYork; Basel: Marcel Dekker, 2001. – 621 p.
10. Карнаухов О.І., Галімова В.М. Електроаналітичні методи в екологічному моніторингу важких металів // Наук. вісн. НАУ. – 1999. – Вип. 13. – С. 61–72.
11. MBV 081/36-0762-11. Методика виконання вимірювання масової концентрації ртуті, міді, нікелю та кобальту у воді методом інверсійної хронопотенціометрії. / В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова, К.Г. Козак. // Погоджено ДСЕС України Постанова № 1 від 23 січня 2012 р.
12. Пат. 55158 Україна, МПК G01N 27/48. Спосіб гістограмної цифрової фільтрації хронопотенціометричних даних / І. В. Суровцев, В.М. Галімова, О.В. Бабак. – Опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
13. Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48. Пристрій виміру концентрації важких металів / І. В. Суровцев, І.А. Мартинів, В.М. Галімова, О.В. Бабак. – Опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.

АННОТАЦИЯ

Галімова В.М. Применение золотых электродов в инверсионной хронопотенциометрии для определения мышьяка в воде // Биоресурсы и природопользование. – 2015. – **7**, №3–4. – С.35–39.

Рассмотрены типы индикаторных электродов в электрохимическом анализе. Исследована индикаторная функция золотого электрода в импульсной инверсионной хронопотенциометрии с помощью анализатора «М-А1000-5» на примере мышьяка. Разработана методика определения мышьяка в питьевой воде с использованием золотого электрода.

SUMMARY

V. Galimova. Using gold electrodes in pulse chronopotentiometry for determine of arsenic in water // Biological Resources and Nature Managment. – 2015. – **7**, №3–4. – P.35–39.

Types of measuring electrodes in the inversion electrochemical analysis were investigated. Gold electrodes in the pulse inversion chronopotentiometric mode with the using of program-computered device of M-XA1 000-5 was investigated for determination of arsenic concentration. The technique of analysis of mobile forms of arsenic in waters on the gold electrode was developed.