

УДК 543.554.8

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ РТУТІ У ВОДІ

В. Галімова

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, 03041 Київ, Україна*

Уперше розроблено та застосовано новий метод імпульсної інверсійної хронопотенціометрії з використанням аналізатора “М-ХА1000-5” для визначення мікрокількостей ртуті. Розроблено методику виконання вимірювань масової концентрації ртуті у питних та природних водах ($0,5 \text{ мкг/дм}^3$), яку атестовано в ДП Укрметртестстандарт.

Ключові слова: ртуть, золотий електрод, імпульсна хронопотенціометрія, питна вода.

Якість питної води значно погіршується що є актуальною проблемою сьогодні. Це пов'язано з антропогенним навантаженням на природні води, застарілими технологіями очищення питної води, стічних вод та якістю системи водовідведення. Серед забруднювачів особливо небезпечним токсикантом є ртуть. Вміст ртуті у воді декларований документами Всесвітньої організації охорони здоров'я та вітчизняними нормативами, згідно з якими гранично допустимі концентрації (ГДК) ртуті у воді питній становлять $0,1\text{--}0,5 \text{ мкг/дм}^3$ [1, 2].

Ртуть вирізняється високою токсичністю для будь-яких форм життя і є кумулятивною отрутою, має мутагенну та нейротоксичну дію, здатна нагромаджуватись в організмі людини і спричиняє хронічне отруєння – мікромеркуріалізм [3]. У водні системи ртуть потрапляє з антропогенних джерел переважно у вигляді металевої ртуті, іонів Hg^{2+} та ацетату фенілртуті. У водних середовищах ртуть утворює металорганічні сполуки типу $R\text{-Hg-X}$ і $R\text{-Hg-R}$, де R – метил або етил-радикал. Тому дуже важливо зафіксувати ртутне забруднення та вміти проводити постійний контроль вмісту цього токсиканта у воді на рівні його мікрокількостей.

Для визначення ртуті найбільш чутливим аналітичним методом є атомна флуоресценція холодного пару (межа визначення Hg – менше $0,1 \text{ ppt}$) [4]. Однак висока вартість обладнання та складність його обслуговування є основними обмеженнями в широкому застосуванні спектральних і комбінованих методів аналізу слідових кількостей ртуті. Більше поширені й прості у роботі електрохімічні методи аналізу, такі як вольтамперометрія, інверсійна вольтамперометрія, хронопотенціометрія.

Останнім часом уперше розроблено новий метод імпульсної інверсійної хронопотенціометрії (метод ІХП), який застосовують у роботі аналізатора “М-ХА1000-5”. Схема пристрою [5] зображена на рис. 1.

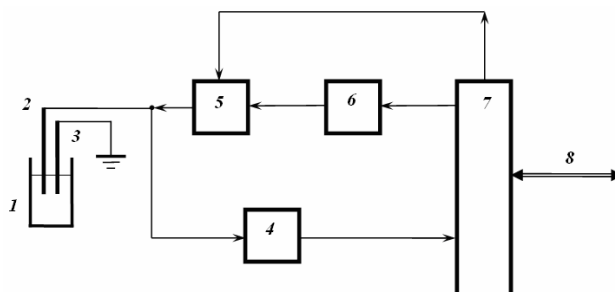


Рис. 1. Схема пристрою вимірювання концентрацій важких металів на основі методу ПХП:

1 – електрохімічна комірка; 2 – вимірювальний електрод; 3 – порівняльний електрод;
4 – аналого-цифровий перетворювач; 5 – набір каліброваних опорів; 6 – цифрово-аналоговий перетворювач; 7 – мікропроцесор; 8 – канал зв'язку з комп'ютером (RS 232).

Методом ПХП концентрацію важких металів з негативним (Pb, Cu, Zn, Cd, Sn, Ni, Co, Fe, Mn) і позитивним (Hg, As) потенціалами інверсії визначають електрохімічним концентруванням на вимірювальному електроді іонів з розчину, а потім виконують вимірювання потенціалів їхнього розчинення в часі (інверсії) за заданого опору в окиснювальному ланцюзі. Тривалість часу інверсії металу прямо пропорційна до його концентрації в розчині. Під час інверсії на вимірювальний електрод подають значення заданого потенціалу напруги розчинення іонів металу, а на сигнал накладають прямокутні імпульси з постійним приростом потенціалу та тривалістю в часі. Для вимірювання концентрації іонів металів з позитивним потенціалом інверсії, до яких належить Hg^{2+} , умовою кількісного завершення процесу розчинення аналізованого металу, є значення напруги розчинення. Це значення повинно бути більш позитивним, ніж потенціал закінчення вимірювання, однак меншим, ніж потенціал розчинення металу вимірювального електрода, що регулюють за допомогою блока формування напруги [5]. У роботі під час вимірювання ртуті застосовано електрохімічну комірку з золотим твердотілим вимірювальним електродом і порівняльним хлорсрібним.

Загальну схему аналізу ртуті методом ПХП на аналізаторі “М-ХА1000-5” показано на рис. 2.

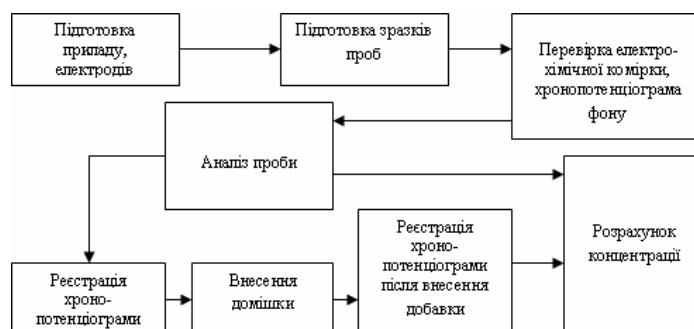


Рис. 2. Загальна схема аналізу методом імпульсної інверсійної хронопотенціометрії на аналізаторі “М-ХА1000-5”.

Новий імпульсний метод порівняно з інверсійною хронопотенціометрією вирізняється збільшенням чутливості й скороченням часу вимірювання на 20 – 40 % та дає змогу обробляти електрохімічний сигнал як у негативному, так і в позитивному діапазоні потенціалів [5].

Наша мета – застосування нового методу імпульсної хронопотенціометрії для контролю й оцінки стану забруднення питної та різних природних вод на вміст мікрокількостей ртуті, і на основі цього методу розробка методики вимірювання вмісту ртуті у воді.

Методика імпульсного інверсійно-хронопотенціометричного визначення ртуті у воді. Лабораторний посуд для очищення обробляють хромовою сумішшю та азотною кислотою, промивають дистильованою водою, а потім бідистилятом і висушують. Відбір та зберігання проб води виконують згідно з ДСТУ ISO 5667-3-2001, ДСТУ ISO 5667-19:2007. Водау відбирають у поліетиленові або скляні бутлі ємністю 0,1–0,5 дм³ і консервують соляною кислотою (0,5 см³ конц. HCl на 0,1 дм³ проби), зберігаються при 4 °С не більше одного місяця. Пробу води (100 см³) переносять у конічну колбу об'ємом 250 см³, додають 1–3 см³ концентрованої HNO₃, 1–3 см³ 33 % H₂O₂ і залишають на одну годину. Колбу з розчином закріплюють у штативі і поміщають над водяною банею так, щоб між водою і колбою була відстань 2–3 см. Розчин нагрівають за поступового підвищення температури до 70 °С і випаровують до 2 см³. Після охолодження до вмісту колби додають 5 см³ бідистиляту і знову випаровують над водяною банею до стану вологих солей. Потім колбу знімають і охолоджують, залишок розчиняють у 2М HCl і кількісно переносять у мірну колбу на 25 см³. Для приготування інших розчинів використовують бідистилят. Градувальні розчини Hg²⁺ з концентрацією 10,0, 1,0 і 0,1 мкг/см³ готують розведенням стандартного зразку розчину ртуті (МСО 0345:2002, ДСЗУ 022.6-96) з концентрацією 100 мкг/см³. Для визначення Hg²⁺ фоновий розчин готують у такій послідовності: до 9 см³ 1М HCl додають 1 см³ розчину (0,2 М за KI +1,6 % за Na₂ЕДТА) та 0,1 см³ 1N Na₂S₂O₃ [6]. “Холостий” дослід готують за методикою приготування досліджуваних розчинів для кожної серії аналізів і для кожної нової партії реактивів. Концентрацію Hg²⁺ у різних пробах вимірюють згідно з розробленою автоматичною програмою за методом стандартних домішок (рис. 3.).

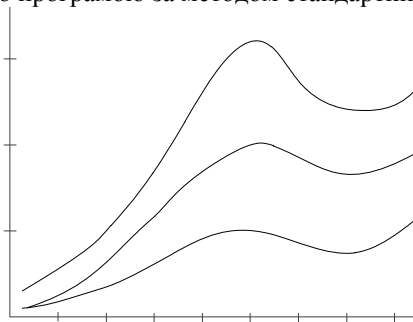


Рис. 3. Типові хронопотенціограми ртуті з концентрацією 0,5 мкг/дм³:
1 – фоновий електроліт; 2 – проби; 3 – проби з домішкою ртуті.

За результатами досліджень модельних розчинів ртуті з концентрацією іонів 0,1, 0,01, 0,001 і 0,0001 мг/дм³ визначено межу абсолютної похибки вимірювань концентрації токсикантів (С), яка не перевищує $\pm 0,3 С$, а відносна похибка вимірювань залежно від концентрації коливається від 1,6 до 16,6–21,2 %. Це свідчить, що визначення масової концентрації ртуті методом ПХП у водних розчинах можна використовувати в широкому діапазоні концентрацій – від 0,0001 до 0,1 мг/дм³ – з високою точністю, а метод можна застосовувати для екологічного моніторингу токсиканта в об'єктах навколишнього природного середовища [7].

Результати вимірювань вмісту Hg²⁺ у реальній пробі води з крану водопроводу методом ПХП, як описано вище, та методом атомно-абсорбційного аналізу (холодної пари) на аналізаторі “Юлія-5К” [9] наведено в таблиці. Отримані дані аналітичних вимірювань Hg²⁺ свідчать про задовільну точність і відтворюваність результатів визначення токсикантів у запропонованих умовах, нижня межа визначення ртуті за розробленою методикою становить 0,5 мкг/дм³.

Порівняння результатів вимірювання ртуті у воді атомно-абсорбційним та імпульсним інверсійно-хронопотенціометричними методами ($n = 3, p = 0,95$)

Методи аналізу	Результати вимірювання ртуті у воді, мг/дм ³			
	проба 1	проба 2	проба 3	середнє значення
Атомно-абсорбційний	0,00075	0,00081	0,00073	0,00076
Імпульсний інверсійно-хронопотенціометричний	0,0010	0,00103	0,00087	0,00096

Отже, розроблено новий метод імпульсної інверсійної хронопотенціометрії з використанням аналізатора “М-ХА1000-5” для контролю якості води на вміст мікрокількостей ртуті у питних і природних водах (0,5 мкг/дм³). Визначено експериментально електрохімічні параметри електролізу для виявлення Hg²⁺ на золотому твердотілому електроді, які є у позитивному діапазоні потенціалів (від 0 до +0,35 В). Уперше для визначення Hg²⁺ на золотому твердотілому індикаторному електроді як фоновий електроліт застосовано 1М НСІ + (0,2 М за КІ +1,6 % по Na₂ЕДТА) + 0,1 см³ 1N Na₂S₂O₃. Розроблену методику для визначення Hg²⁺ у природних водах атестовано у ДП Укрметртестстандарт України [7].

1. ДСанПИН 2.2.4-171-10 Державні санітарні норми і правила “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною”. Наказ Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010.
2. Рекомендації ВООЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol. 1. Recommendations. Geneva: World Health Organization, 1993. 188 p.
3. Суровцев І. В., Копілевич В. А., Галімова В. М. та ін. Пат. UA 104062 С2 Україна, МПК G01N 27/48 (2006.01). Аналого-цифровий електрохімічний пристрій для вимірювання параметрів розчинів елементів. Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України № а 2012 06459; заявл. 28.09.2013; опубл. 25.12.2013. Бюл. № 24.
4. Левина Э.Н. Общая токсикология металлов. Л., 1972.

5. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / пер. с англ. М.: Мир, 1987.
6. Копілевич В. А., Суrowцев І. В., Галімова В. М., Козак К. Г. Методика МВВ 081/36-0762-11 виконання вимірювання масової концентрації ртуті, миш'яку, нікелю та кобальту у воді методом інверсійної хронопотенціометрії.
7. Суrowцев І. В., Копілевич В. А., Галімова В. М. Пат. №73205 Україна, МПК G01N 27/06, G01N 27/26. Інверсійно-хронопотенціометричний спосіб визначення меркурію (II) у водних розчинах. Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України. № u 2012 04210; заявл. 04.04.2012; опубл. 10.09.2012. Бюл. № 17.

ELECTROCHEMICAL CONTROL OF MICROQUANTITIES OF MERCURY IN WATER

V. Galimova

*National University of life and Environmental sciences of Ukraine,
Heroyiv Oborony Str., 15, 03041 Kyiv, Ukraine*

The new method of analysis for determination of mercury in drinking and natural water (0.5 mg/dm^3) based on method pulse inversion chronopotentiometry using analyzer M – XA1000-5 was improved. Discussed the feasibility of using this method to monitoring the state of the environment.

The analytical capabilities electrode processes in pulse inversion chronopotentiometry by example of mercury compound are studied in the paper. It is represented the matter of the pulse inversion chronopotentiometry method that is in electrochemical concentration of present in the solution elements on the indicator electrode and its following electrical dissolution in a voltage-current static mode at defined resistance of the process control circuit. The main analytical functions of the method are duration of the inversion or transition time of a metal oxidation that is proportional to metal's ion concentration in the solution provided constant conditions of electrochemical concentration and oxidation as well as the inversion potential – a qualitative characteristic of a metal to be detected.

There are experimentally selected an electrochemical potentials of concentration and inversion, electrolysis time and base electrolytes for mercury detection by pulse inversion chronopotentiometry method. The standard solution Hg(II) (MCO 0345:2002, ДСЗУ 022.6-96) were used as additives.

Mercury concentration in the solution is defined at the level between 1 mg/dm^3 and 0.001 mg/dm^3 , sensitivity limit amounts 0.0005 mg/dm^3 , measurement error is $\pm 21.6 \%$. The solution $0.2 \text{ M KI} + 1.6 \%$ $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ and $0.1 \text{ cm}^3 \text{ 1N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ was used as base electrolyte for mercury detection.

A gold indicator was used as indicator electrode and argentum-chloride electrode was used as auxiliary and comparative electrode.

Key words: mercury, gold electrode, method pulse inversion chronopotentiometry, water.

Стаття надійшла до редколегії 24.04.2015

Прийнята до друку 12.01.2016