

**И.В. Суровцев, В.М. Галимова, В.В. Манк, В.А. Копилевич**

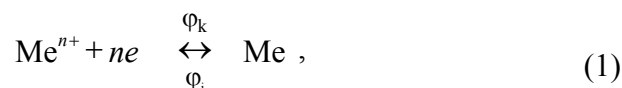
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

*Разработаны и опробованы методики измерения тяжелых металлов (свинец, кадмий, медь, цинк) в питьевой воде и водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии с помощью анализатора М-ХА1000-5.*

**Введение.** Оценка состояния водных ресурсов поверхностных и подземных вод в условиях постоянно действующих источников загрязнения их тяжелыми металлами (ТМ) – проблема чрезвычайно сложная и актуальная, а ее решение способствует разработке комплекса мероприятий по улучшению качества питьевой воды и водных экосистем.

С точки зрения того, что вода естественных источников является электролитом, для определения ее качества наиболее перспективным стало использование электрохимических методов анализа. Эти методы характеризуются высокой чувствительностью, избирательностью, способностью фиксировать широкий спектр химических элементов в различных матрицах. Один из них – метод инверсионной хронопотенциометрии (ИХП), который широко используется в практике лабораторных измерений в Украине.

**Основные положения теории инверсионной хронопотенциометрии.** Принцип метода ИХП состоит в измерении времени растворения  $Me^{n+}$  с поверхности индикаторного электрода, который был предварительно сконцентрирован на нем при электролизе. В общем виде процесс электрохимической инверсии описывается схемой



где  $\varphi_k, \varphi_i$  – соответственно потенциалы концентрирования и инверсии.

На основе анализа теории Нернста в работах [1, 2] получено уравнение, связывающее время инверсии  $\tau_i$  с концентрацией ионов металла  $C_{Me^{n+}}$ , которые определяются в растворе при заданном потенциале инверсии  $\varphi_i$  и времени электролитического концентрирования  $\tau_k$ :

$$\tau_i = \frac{nFDSRC_{Me}}{\varphi_i \delta} \cdot \tau_k, \quad (2)$$

где  $n$  – валентность металла;  $F$  – число Фарадея;  $D$  – коэффициент диффузии  $Me^{n+}$  в растворе;  $S$  – поверхность индикаторного электрода;  $R$  – сопротивление в электрической схеме инверсии;  $\delta$  – толщина двойного электрического слоя.

При одинаковых условиях проведения эксперимента ряд параметров в уравнении (2) является неизменным и их можно представить как

$$\frac{nFDSR}{\varphi_i \delta} = \text{const} = K. \quad (3)$$

В этом случае уравнение (2) упрощается:

$$\tau_i = K \cdot C_{Me} \cdot \tau_k. \quad (4)$$

Таким образом, время инверсии прямо пропорционально концентрации определяемых ионов в растворе. Для измерения  $\tau_i$  составляется электрохимическая цепь, в которой предусмотрено проведение электролиза с последующей инверсией. Время инверсии зависит также от величины калиброванного сопротивления, которое включено в цепь окисления. Если сопротивление цепи небольшое, процесс растворения происходит очень быстро и потенциал мгновенно падает до нуля. Но если калиброванное сопротивление составляет 100÷150 кОм, то потенциал  $\varphi_k$  снижается до значения  $\varphi_i$  и остается постоянным в течение времени, при котором на индикаторном электроде находится накопленный металл. В отличие от других электрохимических приемов, метод ИХП имеет высокую защищенность от помех за счет больших значений сопротивления. Он практически не чувствителен к емкостным токам, что дает возможность использования разных индикаторных электродов (ртутные пленочные электроды, серебро, золото и др.) и упрощает конструкцию прибора.

По окончании инверсии потенциал  $\varphi_i$  снижается до нуля или до любого заданного значения потенциала растворения металла  $\varphi_r$ . Время, в течение которого  $\varphi_r$  сохраняет постоянное значение, пропорционально концентрации металла на индикаторном электроде, а при стандартизованных условиях концентрирования – прямо пропорционально концентрации  $Me^{n+}$  в растворе.

Возможность устанавливать  $\varphi_r$  позволяет уменьшить электродвижущую силу растворения металла, что приводит к увеличению времени инверсии и повышению чувствительности метода ИХП. Как прави-

ло, такое значение  $\varphi_{\tau}$  задают при определении низких концентраций металлов.

При реализации метода ИХП используют двухэлектродную электрохимическую ячейку (индикаторный и сравнительный электроды, химический штатив для закрепления электродов, электролизер с пробой и перемешивающим элементом, магнитная мешалка), блок управления и компьютер. С помощью специально разработанной компьютерной программы в блоке управления формируется необходимый потенциал, который подается на электроды, регулируется работа магнитной мешалки, считываются и передаются на компьютер данные инверсии для расчета концентрации элементов.

Весь процесс измерения концентрации ТМ автоматизирован на компьютере. Для измерения концентрации Pb и Cu используют фоновый раствор 2М HCl, а для Zn и Cd – 1М аммиачный буфер. В случае, если содержание элемента в электролизере выше верхней границы диапазона определения, то такую пробу разбавляют фоновым раствором до необходимого уровня концентрации.

Как правило, определение концентрации ТМ в пробе выполняют для каждого элемента отдельно. Это вызвано разным уровнем ПДК элементов в объектах окружающей среды (разным значением  $\tau_k$  при измерении времени инверсии) и использованием многих фоновых растворов.

По полученным значениям потенциалов инверсии автоматически строится кривая растворимости или хронопотенциограмма инверсии. Хронопотенциограмма является функцией потенциала инверсии во времени  $\varphi(\tau)$ .

Если в растворе присутствуют ионы нескольких металлов, хронопотенциограмма имеет общий вид, представленный на рис. 1. Как видно, сначала в раствор переходит более электроотрицательный элемент, а затем более электроположительный. Например, если из исследуемого раствора на измерительном электроде сконцентрированы цинк, кадмий, свинец и медь, то в цикле инверсии (измерение времени инверсии) первым ионизируется цинк, а далее – кадмий, свинец и медь.

Математически значительно тяжелее анализировать интегральную кривую, которой является хронопотенциограмма. Это особенно существенно при анализе концентраций на уровне нижней границы диапазона измерений, когда точки перегиба функции на хронопотенциограмме найти практически невозможно. Поэтому для определения значений времени инверсии используют дифференциальный график, а именно функцию  $\Delta\tau(\varphi)$ :

$$\Delta\tau(\varphi) = \frac{d\tau}{d\varphi} \quad (5)$$

Фактически, это интенсивность инверсии во времени каждого интервала потенциала длиной 1 мВ (рис. 2).

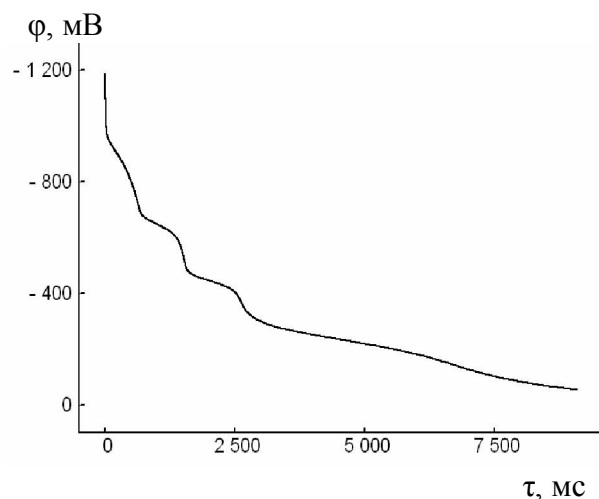


Рис. 1. Хронопотенциограмма последовательного растворения металлов во времени. Условия опыта: электрод измерительный – твердотельный серебряный, амальгированный ртутью; электрод сравнения – хлорсеребряный; фон – 2М HCl;  $C_{Me^+} = 0,5 \text{ мкг/см}^3$ ; продолжительность концентрирования – 1 мин; потенциал регенерации –  $\varphi_p = 20 \text{ мВ}$ ; потенциал электролиза –  $\varphi_k = -1500 \text{ мВ}$ ; потенциал обработки –  $\varphi_{обр} = -100 \text{ мВ}$ ; сопротивление – 150 кОм

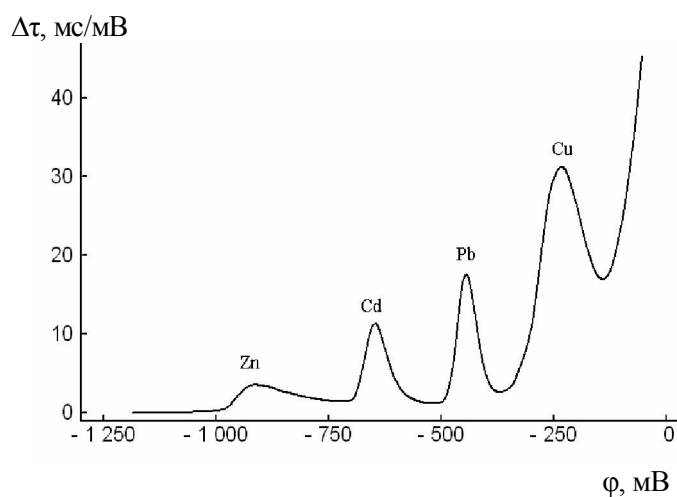


Рис. 2. Зависимость интенсивности  $\Delta\tau$  от потенциала инверсии металлов  $\varphi$  (условия опыта см. рис. 1)

Каждый пик графика соответствует одному химическому элементу. При этом потенциалы измерения цинка, кадмия, свинца и меди всегда электроотрицательны. Точки минимума указывают на то, что закончи-

лась инверсия одного элемента и началась инверсия следующего элемента, а диапазон этих значений является диапазоном измерения.

Значение максимума пика и диапазона измерения – качественная характеристика анализируемого элемента. Количественная характеристика – время инверсии отдельного элемента, который определяется как площадь кривой интенсивности в диапазоне его измерения:

$$\tau_i = \int_{a_i}^{b_i} \Delta\tau(\varphi) d\varphi = \sum_{j=a_i}^{b_i} \Delta\tau(\varphi_j), \quad (6)$$

где  $a_i, b_i$  – значения потенциалов диапазона измерения  $i$ -того элемента.

Для определения времени инверсии выполняют цикл измерения с заданными электрохимическими параметрами концентрирования и электролитического растворения металла, которые найдены экспериментально для каждого элемента или группы элементов. Данные инверсии передают в компьютер, на их основе получают график интенсивности, который используется для определения значений времени инверсии отдельных элементов.

Для определения чувствительности и погрешности измерений строится сравнительный график заданных и определенных концентраций (рис. 3.).

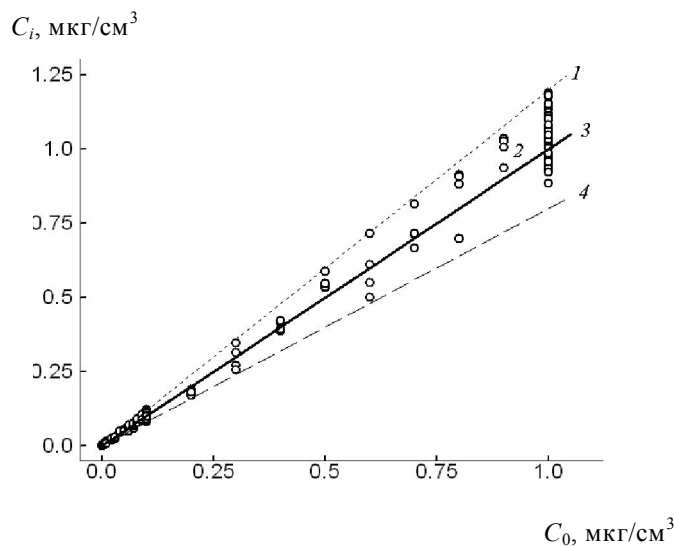


Рис. 3. Сравнение заданных и измеренных значений концентраций тяжелых металлов в диапазоне положительной и отрицательной абсолютных ошибок измерения: 1 – положительная абсолютная ошибка измерения, равная  $1,2 \cdot C_0$ ; 2 – измеренные значения концентрации  $C_i$ ; 3 – заданное значение концентрации  $C_0$ ; 4 – отрицательная абсолютная ошибка измерения, равная  $0,8 \cdot C_0$

Как видно из данных рис.3, линейная зависимость концентраций воссоздает адекватность разработанной методики измерения и теории ИХП практическим результатам.

На основе разработанного метода ИХП совместно с ООО "Мириада" (г. Киев) и Международным научно-учебным центром информационных технологий и систем НАН Украины сконструирован и разработан прибор М-ХА1000-5, общий вид которого представлен на рис. 4.



Рис. 4. Общий вид анализатора М-ХА1000-5

Анализатор М-ХА1000-5 – полнофункциональный прибор, который предназначен для комплексного анализа низких и сверхнизких концентраций электрохимически активных веществ в жидких средах на твердых электродах с использованием метода ИХП. Анализатор внесен в Государственный реестр Украины средств измерений (№ В 2551-07) и имеет разрешение Главного врача МОЗ Украины на определение ТМ в продуктах питания (письмо 5.08.07/344 от 23.08.95). Прибор выпускается серийно согласно ТУ У13694790.002-95. Больше 200 анализаторов М-ХА1000-5 эксплуатируются в лабораториях системы службы СЭС МОЗ Украины, экологического контроля, санитарно-ветеринарной экспертизы и лабораториях контроля пищевых продуктов.

Чувствительность данного прибора для Pb, Cu, Zn, Cd составляет 0,001 мкг/см<sup>3</sup>, а абсолютная погрешность – ± 20%.

На рис.5 приведен пример измерения содержания свинца в стандартном растворе с концентрацией 0,01 мкг/см<sup>3</sup> в виде кривых интенсивности фонового раствора, пробы и добавки. Измеренное значение концентрации свинца в стандартном растворе составляет 0,0105 мкг/см<sup>3</sup>, абсолютная погрешность – ± 0,5%.

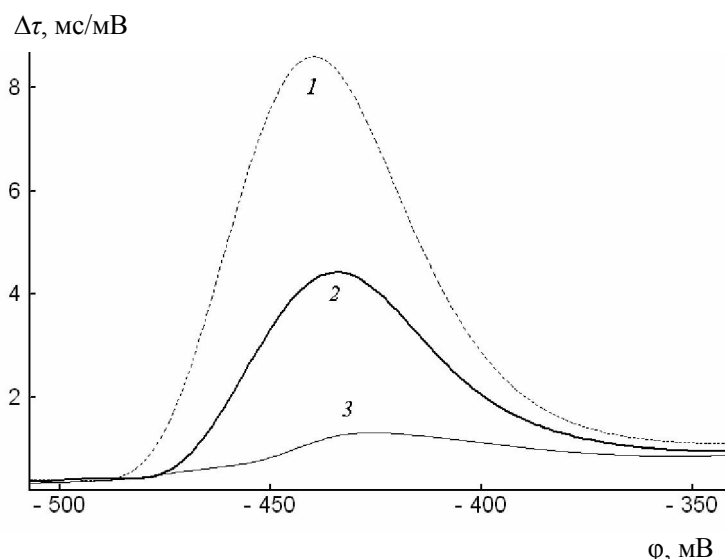


Рис. 5. Зависимости интенсивности инверсии от значений потенциалов фона, пробы и добавки при измерении стандартного раствора свинца с концентрацией  $0,01 \text{ мкг/см}^3$ : 1 – добавка, 2 – проба, 3 – фон. Условия опыта: электрод измерительный – твердотельный серебряный, амальгированный ртутью; электрод сравнения – хлорсеребряный; фон –  $2\text{М HCl}$ ;  $C_{pb} = 0,01 \text{ мкг/см}^3$ ; продолжительность концентрирования – 1 мин;  $\varphi_p = 0,020$ ;  $\varphi_k = -0,900$ ;  $\varphi_{обр} = -0,28 \text{ В}$ ; сопротивление –  $150 \text{ кОм}$

Анализатор М-ХА1000-5 успешно используют для оценки качества питьевой воды, состояния водных ресурсов поверхностных и подземных вод. Подготовку пробы воды для анализа выполняют согласно приведенной ниже методике, а процесс и параметры измерения концентрации ТМ изложены в эксплуатационной документации, в которой приведен список необходимых химических реактивов и посуды.

**Методика эксперимента.** При подготовке проб воды для анализа приготавливают исследуемые и контрольные растворы. Первые готовят таким образом: питьевую или природную воду фильтруют через фильтр "белая" или "синяя полоса". Полученный фильтрат в количестве  $100 \text{ см}^3$  испаряют в термостойком химическом стакане до объема  $5 - 8 \text{ см}^3$  и охлаждают.

Для дальнейшей минерализации органических веществ, которые находятся в растворенном состоянии в воде, прибавляют  $2 \text{ см}^3$  азотной кислоты (плотность –  $1,40 \text{ г/см}^3$ ) и  $2 \text{ см}^3$  пероксида водорода (30%). Смесь оставляют на 15 мин, а потом испаряют досуха. После охлаждения сухой остаток в стакане растворяют в  $15 - 20 \text{ см}^3$   $2\text{М HCl}$  и количественно пе-

реносят в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> (минерализат). Раствор доводят до метки 2М НСl. Поскольку анализатор М-ХА1000-5 имеет высокую чувствительность и применяется для измерения концентраций ТМ порядка 0,0005 мкг/см<sup>3</sup>, то используются химические реактивы особой степени чистоты и бидистиллированная вода.

При определении массовой концентрации свинца и меди (10 см<sup>3</sup>) минерализат переносят в сухой электролизер и измеряют массовую концентрацию свинца, а потом в этом же электролизере – меди. При определении массовой концентрации цинка и кадмия в отдельный электролизер переносят 5 см<sup>3</sup> минерализата и прибавляют 5 см<sup>3</sup> 4М раствора NH<sub>4</sub>ОН. Сначала измеряют массовую концентрацию кадмия, а потом в этом же электролизере – цинка.

Контрольные растворы готовят по методике приготовления исследуемых растворов для каждой серии анализов и каждой новой партии реактивов. Для этого в отдельный электролизер вносят контрольный раствор и измеряют ТМ в соответствии с тем же регламентом, что и исследуемые растворы.

Удаление растворенного кислорода инертным газом из анализируемого раствора не проводят, поскольку его влияние оказывает незначительный эффект на концентрирование и последующее растворение изучаемого металла с поверхности индикаторного электрода.

В качестве измерительного электрода для измерения этих ТМ используют твердотельный серебряный электрод, амальгамированный ртутью, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный раствором 2М НСl. Регенерация индикаторного электрода происходит в автоматическом режиме перед каждым последующим измерением исследуемого раствора. Потенциал и время регенерации задаются программно.

Массовую концентрацию элемента можно определить по уравнению

$$C = k \cdot m \cdot \frac{\tau_{\text{п}} - \tau_{\text{ф}}}{\tau_{\text{д}} - \tau_{\text{п}}}, \quad (7)$$

где  $C$  – концентрация элемента, г/дм<sup>3</sup>;  $k$  – коэффициент нормирования, 1/äi<sup>3</sup>,  $m$  – масса добавки г;  $\tau_{\text{п}}$  – время инверсии пробы;  $\tau_{\text{ф}}$  – время инверсии фонового раствора;  $\tau_{\text{д}}$  – время инверсии пробы с добавкой.

Коэффициент нормирования [3] находят следующим образом:

$$k = \frac{V_{\text{м}}}{V_0 \cdot V_{\text{п}}}, \quad (8)$$



где  $V_m$  – общий объем минерализата;  $V_0$  – объем минерализата, взятый для анализа элемента;  $V_n$  – объем пробы водного объекта,  $\text{дм}^3$ .

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрены современные представления об инверсионной хронопотенциометрии и обоснованы условия измерения параметров протекания электрохимических процессов инверсионного растворения  $\text{Me}^{n+}$  с поверхности твердотелого электрода. Согласно теоретическим положениям инверсионной хронопотенциометрии и экспериментальным исследованиям установлены электрохимические параметры, а именно: потенциал электролиза отдельных ионов, продолжительность концентрирования и инверсионного растворения Pb, Cu, Zn, Cd в растворах электролитов. Полученные параметры введены в компьютерную программу, которая позволяет автоматически проводить расчеты концентрации изучаемого элемента в исследуемой пробе. Показана возможность одновременного определения нескольких элементов в пробе.

На основании этих исследований разработана методика определения ТМ в водных экосистемах и предложены рекомендации по использованию анализатора М-ХА1000-5 для данных измерений.

Методика проста в использовании, в ней не применяются дорогостоящие химические реактивы, обладает высокой чувствительностью, превосходящей известные методы потенциометрического титрования.

**Выводы.** Возможности разработанной методики и оборудования для анализа содержания микроколичеств Pb, Cu, Zn, Cd в воде были апробированы на примерах исследования образцов воды естественных источников, а именно в водах питьевых бюветов Голосеевского района г. Киева. Данные этих исследований приведены в табл. 1, которые сравнивались с ПДК на содержание ТМ (табл. 2).

*Таблица 1. Результаты измерения концентрации тяжелых металлов в образцах воды Голосеевского района г. Киева*

Место нахождения объекта	Концентрация, $\text{мг/дм}^3$			
	Zn	Cd	Pb	Cu
Бювет, ул. Героев Обороны, 10	0,0359	0,000091	0,000156	0,00356
Бювет, Голосеевская площадь	0,0496	0,000109	0,000213	0,00445
Озеро "Дидоровка"	0,0758	0,000621	0,000890	0,05560
Озеро "Голосеевское"	0,0697	0,000947	0,001450	0,04510

Таблица 2. Значения ПДК токсикантов в водных объектах различного происхождения

Объект	Значение ПДК для металлов (мг/дм <sup>3</sup> )			
	Zn	Cd	Pb	Cu
Вода питьевая [4, 5]	–	–	0,01	1,0
Вода питьевая [6]	3,0	0,003	0,01	1,0
Вода минеральная [7]	5,0	0,01	0,1	1,0
Очищенные сточные воды для санитарно-бытового использования [8]	–	0,01	0,1	0,1
Очищенные сточные воды для рыбохозяйственных водоемов [8]	–	0,005	0,005	0,01
Сточные воды для орошения I класс [9]	< 0,5	–	< 0,02	< 0,08
То же II класс [9]	0,5÷1,0	–	0,02÷0,05	0,08÷0,2
Нижний предел измерения концентрации М-ХА1000-5 (объем пробы – 100 см <sup>3</sup> )	0,0005	0,0005	0,00025	0,00025

Из анализа приведенных данных видно, что содержание ионов ТМ в исследуемых водах находится в пределах, значительно ниже ПДК, а чувствительность разработанной методики на порядок выше.

**Резюме.** Розроблені та апробовані методики вимірювання важких металів (свинець, кадмій, мідь, цинк) у питній воді та у водних екосистемах на основі методу інверсійної хронопотенціометрії за допомогою аналізатора М-ХА1000-5.

*I.V. Surovtsev, V.M. Galimova, V.V. Mank, V.A. Kopilevich*

**DETERMINATION OF HEAVY METALS IN WATER ECOSYSTEM  
ON THE BASIS OF METHOD INVERSION  
CHRONOPOTENCIOMETRIC**

Summary

Measuring technique of heavy metals (lead, cadmium, cuprum, zinc) determination in drinking water and water ecosystem on the basis of method inversion chronopotenciometric by device M-XA1000-5 was development.

1. *Захаров М.С., Пнев В.В., Баканов В.И.* //Завод. лаб. – 1970. – № 6 – С. 643 – 649.
2. *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р.* //Наук. вісн. НАУ. – 2000. – №32. – С. 204 – 209.
3. *Карнаухов О.І., Полумбрик О.М., Безніс А.Т., Суровцев І.В.* Інверсійно - хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища // Науково-метод. розробка. – К.: УГУПТ, 1997. – 88 с.
4. *ДСАН ПiН України.* "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання". – Наказ МОЗ України від 23.12.96, № 383.
5. *СОУ 41.00 -37-422:2006.* Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві (Стандарт Мінагрополітики України). – К., 2006. – 18 с.
6. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 460 с.
7. *Медико-биологические* требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 170 с.
8. *Кульский Л.А., Гороневский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.* //Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. – Киев: Наук. думка, 1980. – Ч. 2. – С. 1005 – 1091.
9. *СОУ 41.00-37-688:2007.* Води стічні та їх осади в тваринництві та птахівництві. Компости на їх основі (Стандарт Мінагрополітики України). – К., 2007. – 18 с.

Нац. ун-т биоресурсов  
и природопользования Украины,  
г. Киев

Поступила 20.02.2009