

УДК 543.253: 546.49

**В.М. Галимова¹, И.В. Суровцев², В.В. Манк³,
В.А. Копилевич¹, В.И. Максин¹**

**ИНВЕРСИОННО-ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ РТУТИ В ВОДЕ**

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования
Украины;

²Международный научно-учебный центр информационных
технологий и систем НАН и МО Украины;

³Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

Разработана методика определения ртути в питьевых и природных водах (0,5 мкг/дм³) на основе усовершенствованного метода инверсионной хронопотенциометрии с использованием анализатора М-ХА1000-5. Обсуждена целесообразность применения этого метода для мониторинга состояния окружающей среды.

Ключевые слова: природные и питьевые воды, ртуть, экологический мониторинг, электрохимический метод.

Введение. В настоящее время проблема обеспечения населения качественной питьевой водой является достаточно актуальной. Необходимость контролировать содержание ртути в воде – как одного из самых опасных токсикантов декларируется документами Всемирной организации здравоохранения и отечественными нормативами, согласно которым ПДК ртути в питьевой воде составляет 0,1 – 0,5 мкг/дм³ [1 – 3].

Ртуть отличается высокой токсичностью для любых форм жизни и является кумулятивным ядом, оказывает мутагенное действие. При систематическом поступлении ртути в организм человека она активно накапливается и вызывает хроническое отравление – микромеркуриализм [4].

Из антропогенных источников в водные системы ртуть попадает преимущественно в виде металлической ртути, ионов Hg(II) и ацетата

© В.М. Галимова, И.В. Суровцев, В.В. Манк, В.А. Копилевич, В.И. Максин, 2013

фенилртути. В водных средах ртуть образует металлоорганические соединения типа R-Hg-X и R-Hg-R, где R – метил- или этил-радикал. Например, по данным [4], в организмах рыб и ракообразных содержится метилртуть, которая образуется биологическим путем под действием ферментов микроорганизмов. Этот нейротоксин особенно опасен для детей и беременных женщин.

Соединения ртути, которые рассеиваются в природе техногенно (пары, водорастворимые соли, органические соединения), представляют наибольшую экологическую опасность, поскольку они отличаются значительной геохимической подвижностью по сравнению с естественными соединениями (преимущественно сульфидными, малорастворимыми, малолетучими) [5]. Поэтому очень важно зафиксировать ртутное загрязнение и контролировать его содержание в воде на уровне микроколичеств.

Большинство аналитических методов, с помощью которых определяют концентрацию ртути в воде, требуют сложного и дорогостоящего аналитического оборудования. Производители лабораторного аналитического оборудования, такие, как "Analytik Jena AG", (Германия), "Aurora Instruments" Ltd (Канада), "Brooks Rand Labs LLC" (США) специализируются на выпуске атомно-флуоресцентных спектрометров для сверхчувствительного определения ртути методом атомной флуоресценции холодного пара (предел обнаружения – 0,1 ppt Hg). Более простыми и менее чувствительными являются электрохимические методы анализа, в которых используется принцип инверсионной вольтамперометрии (приборы ТА, АВС, ИВА-5, Россия).

В последнее время разработаны новые методы инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) [6,7], имеющие ряд преимуществ: удобны в обслуживании; имеют более высокую чувствительность; измерение концентрации происходит автоматически в течение нескольких минут, не учитывая пробоподготовки; опыты можно проводить в лабораторных заводских и даже полевых условиях. Создан анализатор М-ХА1000-5 [8]. Разработаны компьютерная программа, с помощью которой выполняются все измерительные и расчетные операции, а также ряд методик для определения тяжелых металлов в природных и сточных водах, почвах, растениях, пищевых продуктах [6 – 10].

Многие из этих работ выполнены с использованием ртутных пленочных электродов. Однако возможности ртутных электродов ограничены при электрохимической инверсии электроположительных металлов (Au,

Ag, Hg) и некоторых анионов, поскольку их электрорастворимость происходит в интервале положительных значений потенциалов.

Трудности инверсионно-хронопотенциометрического метода определений электроположительных металлов обусловлены необходимостью реверсной поляризации индикаторного электрода, так как восстановление ионов определяемого металла происходит при его катодной поляризации, а инверсионное электрорастворение – при анодной поляризации.

Для дальнейшего усовершенствования метода ИХП предложено использовать импульсные методы и гистограммную цифровую фильтрацию хронопотенциометрических данных, которые были применены в новой модификации анализатора М-ХА1000-5. Таким образом, расширен диапазон потенциалов инверсии в положительную область (от 0 до 0,35 мВ) и увеличена чувствительность метода от 10 до 0,5 мкг/дм³ [11 – 13].

Цель данной работы – разработка методики измерения следовых концентраций ионов Hg(II) в питьевой воде и других водных растворах.

Методика эксперимента. Лабораторную посуду для ее очистки обрабатывали хромовой смесью и азотной кислотой, промывали дистиллированной водой, а затем бидистиллятом и высушивали.

Отбор и хранение проб воды выполняли согласно ДСТУ ISO 5667-3-2001 – ДСТУ ISO 5667-19:2007. Отбирали их в полиэтиленовые или стеклянные бутылки емкостью 0,1 – 0,5 дм³ и консервировали соляной кислотой (0,5 см³ концентрированной HCl на 0,1 дм³ пробы), хранили при 4 °С не более одного месяца.

Пробу воды (0,1 дм³) переносили в коническую колбу объемом 250 см³, добавляли 1 – 3 см³ концентрированной HNO₃, 1 – 3 см³ 33%-ного H₂O₂ и оставляли на один час. Колбу с раствором закрепляли в штативе и помещали над водяной баней так, чтобы между водой и колбой было расстояние 2 – 3 см. Раствор нагревали при постепенном повышении температуры до 70 °С и выпаривали до 2 см³. После охлаждения к содержимому колбы прибавляли 5 см³ бидистиллята и снова выпаривали над водяной баней до состояния влажных солей. Затем колбу снимали и охлаждали, остаток растворяли в 2М HCl и количественно переносили в мерную колбу на 25 см³ [14].

Градуировочные растворы Hg (II) с концентрацией 10,0; 1,0 и 0,1 мкг/см³ готовили разбавлением стандартного раствора МСО 0345:2002, ДСЗУ 022.6-96 с концентрацией 100 мкг/см³. Фоновый рас-

твор готовили непосредственно перед измерением: к 9 см³ 1М НСl добавляли 1 см³ раствора (0,2М по КI и 1,6 % по Na₂ЭДТА) и 0,1 см³ 1 М Na₂S₂O₃.

Для проведения исследований на анализаторе М-ХА1000-5 (рис. 1) использовали установку, которая состояла из штатива, измерительного и вспомогательного электродов, и электрода сравнения, магнитной мешалки, электролизера (химический стакан вместимостью 10 – 25 см³) и перемешивающего элемента.

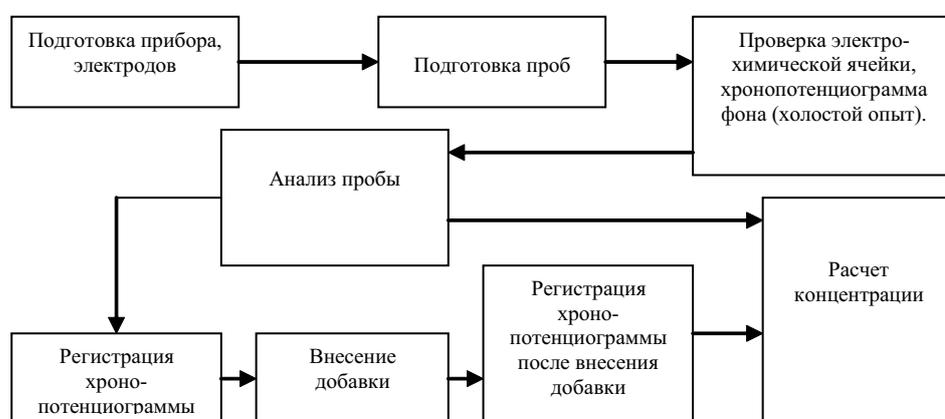


Рис. 1. Общая схема анализа методом инверсионной хронопотенциометрии на М-ХА1000-5.

Перед началом работы измерительный электрод (золотой твердотельный) шлифовали химически осажденным карбонатом кальция, промывали бидистиллятом, погружали в раствор 1М соляной кислоты; сравнительный электрод (хлорсеребряный) заполняли раствором 2 М НСl. Электроды погружали в фоновый раствор электролизера, который был установлен на магнитную мешалку.

Концентрацию Hg (II) измеряли методом стандартных проб при следующих параметрах: потенциал регенерации – 0,350 В, продолжительность регенерации – 120 с, диапазон определения потенциалов концентрирования – от –0,600 до 0,200 В, сопротивление в цепи окисления – 150 кОм. Продолжительность концентрирования зависит от ожидаемой концентрации и находится в диапазоне от 15 до 210 с. Затем определяли время инверсии фона, пробы воды и той же пробы с добавкой известного количества ртути. По этим данным с помощью раз-

работанной компьютерной программы рассчитывали концентрацию ртути в пробе (табл. 1). Концентрацию каждого модельного раствора определяли в пяти пробах.

Таблица 1. Результаты измерений концентрации Hg(II) в модельных растворах

Номер пробы	Концентрация ртути в модельном растворе, мг/дм ³			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
1	0,0877	0,01130	0,000802	0,0000767
2	0,0996	0,01069	0,000892	0,0000796
3	0,1085	0,01085	0,001120	0,0000769
4	0,1085	0,00799	0,001036	0,0000808
5	0,0876	0,01190	0,001305	0,0001030

Данные табл. 2 свидетельствуют, что граница абсолютной погрешности измерения концентрации ртути не превышает $\pm 0,3$, а относительная погрешность измерений в зависимости от концентрации колеблется от 1,6 до $16,6 \div 21, 2\%$. Это указывает на то, что способ определения массовой концентрации ртути методом инверсионной хронопотенциометрии в водных растворах может использоваться в широком диапазоне концентраций Hg (II) от 0,0001 до 0,1 мг/дм³ с высокой точностью [15].

Таблица 2. Погрешности измерений концентрации Hg(II) в модельных растворах

Погрешности измерений модельных растворов	Концентрация ртути в модельном растворе, мг/дм ³			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
Среднеквадратичное отклонение	0,0105	0,00150	0,000197	0,0000111
Граница абсолютной погрешности, мг/дм ³	$\pm 0,0269$	$\pm 0,00386$	$\pm 0,000506$	$\pm 0,0000285$
Абсолютная погрешность, мг/дм ³	- 0,0016	0,00055	0,00031	- 0,0000166
Диапазон относительной погрешности, %	$\pm 1,6$	$\pm 5,5$	$\pm 3,1$	$\pm 16,6$

В качестве реальной пробы использовали водопроводную воду, в которой определяли содержание Hg (II) методом инверсионной хронопотенциометрии, как описано выше, и сравнивали с данными, полученными методом атомно-абсорбционного анализа (холодного пара) на приборе Юлия-5К [16] (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение результатов измерения ртути в воде различными методами

Методы	Концентрации ртути в воде, мг/дм ³			
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Среднее значение
Атомно-абсорбционный	0,00075	0,00081	0,00073	0,00076
Инверсионно-хронопотенциометрический	0,0010	0,00103	0,00087	0,00096

На основании проведенных исследований установлен достаточный уровень совпадения результатов измерения концентрации ртути (II) в образцах воды, полученных разными методами анализа.

Разработанный нами инверсионно-хронопотенциометрический метод определения Hg(II) позволяет проводить экологический мониторинг данных веществ в воде различного происхождения в диапазоне от 0,0001 до 1,0 мг/дм³, что соответствует регламентированным концентрациям по содержанию ионов Hg(II) для источников воды.

Результаты и их обсуждение. Изучено влияние состава фоновых электролитов, потенциалов концентрирования и регенерации на электрохимическое поведение ртути при ее измерении. Применена гистограммная цифровая фильтрация исходных хронопотенциометрических данных; модернизировано устройство измерения концентрации токсикантов путем использования импульсных методов хронопотенциометрии; выбраны электрохимические параметры электролиза для определения ионов Hg (II), которые находятся в диапазоне потенциалов от $-0,10$ до $+0,10$ В).

Определение аналитического сигнал Hg (II) показано на примере измерения пробы с концентрацией металла 0,0005 мг/дм³ (рис. 2). Линейный график для аппроксимированных данных получен в интервале концентраций ртути $0 \div 0,5$ мкг/дм³ и является основой для аналитического определения ртути.

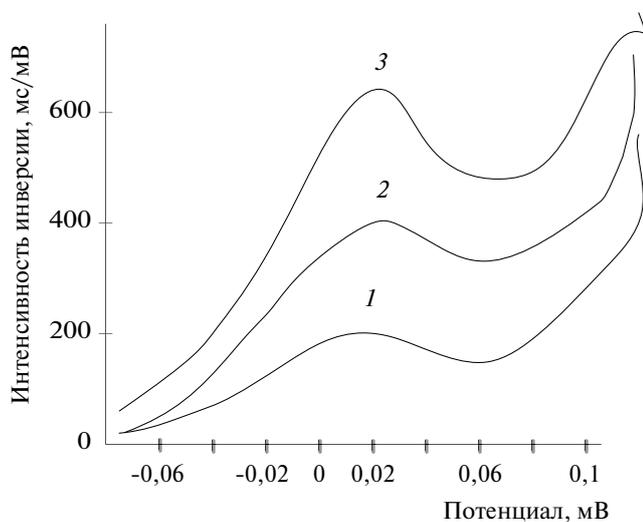


Рис.2. Типичные хронопотенциограммы Hg(II) с концентрацией 0,0005 мг/дм³: 1 – фонового электролита; 2 – пробы; 3 – пробы с добавкой ртути.

Разработанная методика апробирована при определении добавок ртути в водах различных категорий [15].

Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной точности и воспроизводимости результатов определения ртути в предложенных условиях. Нижний предел определения ртути по разработанной методике составляет 0,5 мкг/дм³.

Выводы. Усовершенствован метод инверсионной хронопотенциометрии для определения Hg(II) с использованием золотого твердотелого электрода и анализатора М-ХА1000-5. Разработана методика для определения ртути на уровне 0,5 мкг/дм³ в питьевых и природных водах.

Резюме. Розроблено методику визначення ртуті у питних та природних водах (0,5 мкг/дм³) на основі удосконаленого методу інверсійної хронопотенціометрії на аналізаторі М-ХА1000-5. Розглянуто доцільність застосування цього методу для моніторингу стану забруднення навколишнього середовища.

V.M. Galimova, I.V. Surovchev, V.V. Mank, V.I. Maksin, V.A. Kopilevich

INVERSION CHRONOPOTENTIOMETRY ANALYSIS OF MERCURY IN THE WATER

Summary

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

Список использованной литературы

- [1] *ДСТУ 4808:2007*. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
- [2] *Рекомендації ВООЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality)*. Vol. 1. Recommendations. – Geneva: World Health Organization, 1993. – 188 p.
- [3] *ДСанПИН 2.2.4-171-10*. Державні санітарні норми і правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною." – Наказ МОЗ України від 12.05.2010, № 400.
- [4] *Левина Э.Н.* Общая токсикология металлов. – Л., 1972. – 184 с.
- [5] *Galimova V., Tonha O., Nagornuk O.* // Theor. and Pract. Probl. of Technol. Education. – 2008. – 9. – P. 270 – 276.
- [6] *Карнаухов О.І., Повхан М.Ф., В.М. Галімова* // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. – 1997. – Вип. 2. – С. 212 – 219.
- [7] *Карнаухов О.І., Галімова В.М.* // Там же. – 1999. – Вип. 13. – С. 61–72.
- [8] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О.* // Аграрна наука і освіта. – 2001. – 2, № 3/4. – С. 38 – 44.
- [9] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Гончар С.О.* // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. – 2000. – №32. – С. 404 – 412.
- [10] *Surovtsev I.V., Gslimova V.M., Mank V.V., Kopilevich V.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – 31, № 6. – С. 677–687.
- [11] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р.* // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. – 2003. – № 65. – С. 27–35.

- [12] Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48 / І. В. Суровцев, І. А. Мартинів, В. М. Галімова, О. В. Бабак. – Опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.
- [13] Пат. 55158 Україна, МПК G01N 27/48 / І. В. Суровцев, В. М. Галімова, О. В. Бабак. – Опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
- [14] Методика МВВ 081/36-0762-11 "Виконання вимірювання масової концентрації ртуті, миш'яку, нікелю та кобальту у воді методом інверсійної хронопотенціометрії" / В. А. Копілевич, І. В. Суровцев, В. М. Галімова, К. Г. Козак. – К.: ДП "Укрметртестстандарт".
- [15] Пат. 73205 Україна, МПК G01N 27/06, G01N 27/2 / І. В. Суровцев, В. А. Копілевич, В. М. Галімова. – Опубл. 10.09.2012, Бюл. № 17.
- [16] Методические указания "Определение содержания ртути в объектах производственной, окружающей среды и биологических материалах". – Приказ МЗ Украины от 10.06.2005, № 263.

Поступила в редакцию 26. 02.2013 г.