

Возможности метода инверсионной вольтамперометрии для определения микроэлементов в природных средах

Кузьмина А.А., Карташева Е.В., Сергеева А.В., Назарова М.А., Позолотина Л.А., Мартыненко Д.О.

Stripping voltammetry method: application for determining the environmental microelements

Kuzmina A.A., Kartasheva E.V., Sergeeva A.V., Nazarova M.A., Pozolotina L.A., Martynenko D.O.

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;
e-mail: anastavalers@gmail.com*

В работе представлены возможности вольтамперометрического анализатора TA-LAB, производства ООО «НПП «Томьаналит» (Россия), для измерения содержания микроэлементов As, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Hg, Se, I, Ni, Co, Fe, Ag, Sb, Bi, Fe, Sn в водных и грунтовых пробах.

Введение

В ходе изучения структуры и строения крупных геотермальных систем, состава продуктов вулканических извержений, при исследовании процессов выноса летучих компонентов, транспорта ряда элементов, в том числе рудных, в ходе вулканических или гидротермальных процессов, и в решении других задач, возникает необходимость точного измерения малых концентраций ряда элементов. В настоящее время существуют различные прецизионные методы определения элементного состава, одним из них является инверсионная вольтамперометрия. В ходе измерения проводится фактически электролиз анализируемого раствора, при котором на электроде образуется пленка определяемого вещества, а затем она контролируемо растворяется, и по вольтамперной характеристике обратного процесса определяется содержание элемента в пробе. В настоящем докладе речь пойдет о российском вольтамперометрическом анализаторе TA-LAB производства ООО «НПП «Томьаналит» (рис. 1).



Рис. 1. Вольтамперометрический анализатор TA-LAB, российское производство, ООО «НПП «Томьаналит».

Вольтамперометрический анализатор TA-LAB российского производства предназначен для высокочувствительных измерений содержания неорганических микропримесей [4, 5], таких как As, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Hg, Se, I, Ni, Co, Fe, Ag, Sb, Bi и др., в воде и почве, в горных породах, в пищевых продуктах и в составе биологических образцов, методом инверсионной вольтамперометрии. В настоящее время TA-LAB применяется в экологическом мониторинге [1, 2, 6], для анализа промышленных шламов [3], и в целом хорошо себя зарекомендовал как удобный инструмент для определения микроэлементов в различных средах. Диапазон концентраций для определяемых элементов в целом имеет порядок от 0.0007 до 1 мг/л, в пересчете на массу конечного раствора – от 0.0007 до 1 г/т (ppm) или от 0.7 до 1000 мг/т (ppb).

Пробоподготовка, методики

Для данного прибора разработаны методики определения элементов в водных и грунтовых пробах, а также в биологических объектах, и в газовых средах (таблица). Проба переводится в водный раствор, который и анализируется (рис. 2а), при этом есть возможность одновременного определения нескольких элементов (рис. 2б). Перед анализом, для устранения искажающего влияния фоновых примесей, производится минерализация пробы для удаления органических примесей и кислорода. Органические примеси удаляются потому, что связываются с определяемыми элементами в электрохимически неактивные формы. А кислород может сам восстанавливаться на катоде и маскировать сигнал от определяемого элемента. Аппаратура для пробоподготовки входила в комплект поставки.

Таблица. Методики для анализатора вольтамперометрического ТА-LAB

| № п/п | Методика выполнения измерений | Определяемые элементы | Нижняя граница определяемых содержаний мг/л; ppm, ppb/1000 | Особенности методики |
|--|--|-------------------------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Вода природная, питьевая, термальная, конденсат, сточная | | | | |
| 1 | МУ 31-03/04 ФР.1.31.2004.00987 ПНД Ф 14.1:2:4.222-06 | Zn Cd, Pb Cu | 0.00050 0.00020 0.00060 | Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu. Экспресс-подготовка проб, совмещенная с регистрацией аналитического сигнала |
| 2 | МУ 08-47/162 ФР.1.31.2005.01450 | Hg | 0.000040 | Экспресс-подготовка проб; эффективный способ отмывки посуды и электрохимических ячеек |
| 3 | МУ 31-12/06 ФР.1.31.2006.02430 ПНД Ф 14.1:2:4.234-06 | Ag | 0.00050 | Определение Ag на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л без концентрирования проб. Подготовка проб в течение 1.5-2 часов |
| 4 | МУ 31-13/06 ФР.1.31.2006.02429 ПНД Ф 14.1:2:4.235-06 | Se | 0.00050 | Применение УФО для увеличения чувствительности и точности анализа |
| 5 | МУ 31-14/06 ФР.1.31.2006.02431 ПНД Ф 14.1:2:4.233-06 | Ni, Co | 0.00050 | Одновременное определение Co, Ni |
| 6 | МУ 31-08/04 ФР.1.31.2004.01165 ПНД Ф 14.1:2:4.224-06 | Общий йод Иодиды Иодаты | 0.00070 0.00010 0.00050 | Экспресс-подготовка проб, совмещенная с регистрацией аналитического сигнала. Использование индикаторного электрода, не требующего применения металлической ртути и ее солей |
| 7 | МУ 31-09/04 ФР.1.31.2004.01324 ПНД Ф 14.1:2:4.223-06 | Общий As As(III) As(V) | 0.0020 | Проведение анализа более 100 проб без регенерации поверхности индикаторного электрода. Подготовка проб в течение 2 часов |

Таблица. Продолжение

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--|--|---|--|
| 8 | МУ 31-10/04 ФР.1.31.2004.01322 ПНД Ф 14.1:2:4.217-06 | Sb, Bi Mn | 0.00010 0.0050 | Определение Mn без предварительной подготовки проб и без применения инертного газа |
| 9 | МУ 31-17/06 ФР.1.31.2007.03300 | Fe | 0.030 | Возможно определение концентраций на уровне 0.003-0.03 мг/л в случае концентрирования пробы путем упаривания |
| 10 | ГОСТ 31866-2012 | Bi, Cd, Pb, Sb Mn Cu As Hg Zn | 0.00010 0.020 0.0050 0.0010 0.000050 0.00050 | Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии |
| Грунт глинистый, изверженные породы, аргиллизированные, цеолитизированные, хлоритизированные и пр. породы, ил, донные отложения, мг/кг; ppm; ppb/1000 | | | | |
| 11 | МУ 31-11/05 ФР.1.31.2005.02119 ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.48-06 | Zn, Cu Cd, As, Hg Pb Mn | 1.0 0.10 0.50 50 | Определение водорастворимых, кислоторастворимых и подвижных форм элементов и валового содержания элементов |
| 12 | МУ 31-18/06 ФР.1.31.2007.03301 | Ni, Co | 0.10 | Минерализация кислотных вытяжек не более 2 часов |

Также есть возможность определения форм одного элемента в разных степенях окисления. Например, можно будет определить формы нахождения и переноса мышьяка в термальных водах, что актуально для геохимии современных геотермальных систем и для их эксплуатации, для исследования процессов фумарольного минералообразования, в ходе разработки месторождений полезных ископаемых и в других вопросах. Аналогично, селен, сурьма и висмут могут присутствовать в природных водах Камчатки в разных формах, поэтому использование ТА-LAB позволит получить новые актуальные результаты.

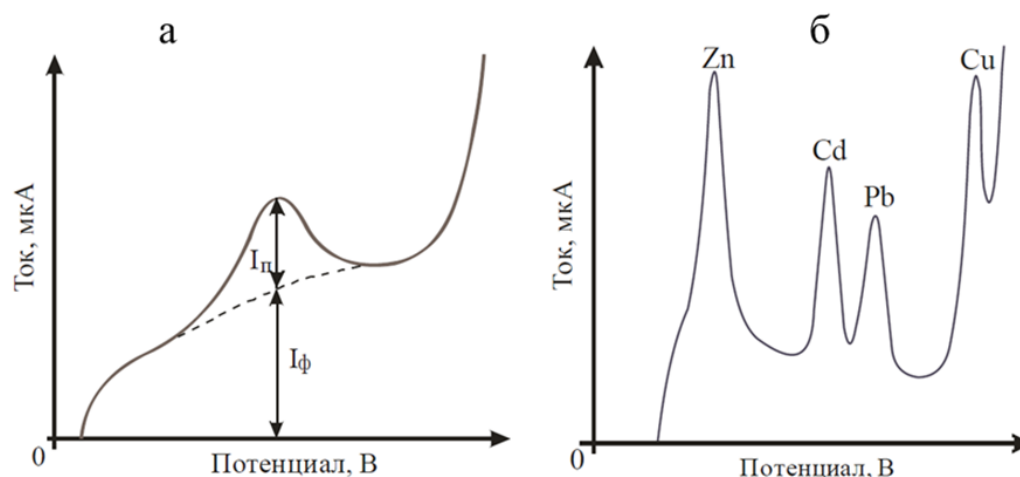


Рис. 2. Вид вольтамперограммы при определении одного элемента (а) и четырех элементов одновременно (б).

Получаемые результаты

Аналитическим сигналом может быть интенсивность тока восстановления или окисления – в зависимости от реакции на электродах (рис. 2а). Есть возможность определения нескольких элементов в ходе одного цикла измерений (рис. 2б).

Заключение

Вольтамперометрический анализатор ТА-LAB способен выполнять широкий спектр задач, связанный с исследованием геохимии вулканических процессов, геотермальных систем, формирования рудных месторождений. Также с помощью ТА-LAB возможен экологический мониторинг ряда содержания нормируемых элементов, включающий их попадание в биоту или пищевые продукты. Анализатор может быть использован для сопровождения работ по поиску и освоению месторождений при реализации экономически значимых проектов.

Список литературы

1. *Иванова Н.В., Яковлева С.Н., Булгакова О.Н., Исингалиева И.Б.* Особенности накопления тяжелых металлов в перьевом покрове птиц Кузбасса. // VII Международный Российско-Казахстанский симпозиум: сборник тезисов докладов 7-10 октября 2018 г. Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2018. С. 39.
2. *Короткова Т.Г., Бушумов С.А., Доненко А.П. и др.* Определение содержания металлов в рисе-сырце сорта Регул // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского Государственного Аграрного Университета. 2017. № 132 (08). С. 208-217.
3. *Кутлимуротова Н.Х., Дадоматов А.Л.* Определение рения в свинцово-висмутовых шламах инверсионной вольтамперометрией // Universum: химия и биология. 2022. № 5 (95). С. 15-19. DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13392
4. *Маруга А.А., Фунтиков В.А.* Индикаторные электроды на основе IVB и IVA элементов для инверсионных вольтамперометрических методов совместного определения Hg (I, II), Cd (II) и Zn (II) // Инновации и инвестиции. 2019. №. 12. С. 187-190.
5. Пособие по освоению метода инверсионной вольтамперометрии и работы на вольтамперометрическом анализаторе ТА-LAB // ООО «НПП «ТОМЬАНАЛИТ». 99 с.
6. *Старосельников А.Н., Маниковская Т.М.* Содержание мышьяка в почвах и технозомах с. Хапчераंगा // Медицина завтрашнего дня: Материалы XVII межрегиональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 65-летию Читинской государственной медицинской академии, 17-20 апреля 2018 года, г. Чита: РИЦ ЧГМА, 2018. С. 342-343.