

УДК 543.253: 546.49

**В.М. Галимова<sup>1</sup>, И.В.Суровцев<sup>2</sup>, В.В.Манк<sup>3</sup>,  
В.А.Копилевич<sup>1</sup>, В.И.Максин<sup>1</sup>**

## **ИНВЕРСИОННО-ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РТУТИ В ВОДЕ**

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины;

<sup>2</sup>Международный научно-учебный центр информационных технологий и систем НАН и МО Украины;

<sup>3</sup>Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

*Разработана методика определения ртути в питьевых и природных водах (0,5 мкг/дм<sup>3</sup>) 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.** Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой является актуальной на сегодня. 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 воде питьевой составляет 0,1 – 0,5 мкг/дм<sup>3</sup> [1 – 3].

Ртуть отличается высокой токсичностью для любых форм жизни и является кумулятивным ядом, оказывает мутагенное действие. При систематическом поступлении микроколичеств 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 фенилртути. В водных средах ртуть образует металлорганические 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 ее 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 определения 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/дм<sup>3</sup> [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 дм<sup>3</sup> и консервировали соляной кислотой (0,5 см<sup>3</sup> концентрированной HCl на 0,1 дм<sup>3</sup> пробы), хранили при 4° С не более одного месяца.

Пробу воды (0,1 дм<sup>3</sup>) переносили в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, добавляли 1 – 3 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, 1 – 3 см<sup>3</sup> 33% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 см<sup>3</sup>. После охлаждения к содержимому колбы прибавляли 5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> [14].

Градуировочные растворы Hg (II) с концентрацией 10,0; 1,0 и 0,1 мкг/см<sup>3</sup> готовили разбавлением стандартного раствора МСО 0345:2002, ДСЗУ 022.6-96 с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>. Фоновый раствор готовили непосредственно перед измерением: к 9 см<sup>3</sup> 1М HCl добавляли 1см<sup>3</sup> раствора (0,2М по KI +1,6 % по Na<sub>2</sub>ЭДТА) и 0,1см<sup>3</sup> 1М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для проведения исследований на анализаторе М-ХА1000-5 (рис. 1) использовали установку, которая состояла из штатива, измерительного и вспомогательного электродов, магнитной мешалки, электролизера (химический стакан вместимостью 10-25 см<sup>3</sup>) и перемешивающего элемента.

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

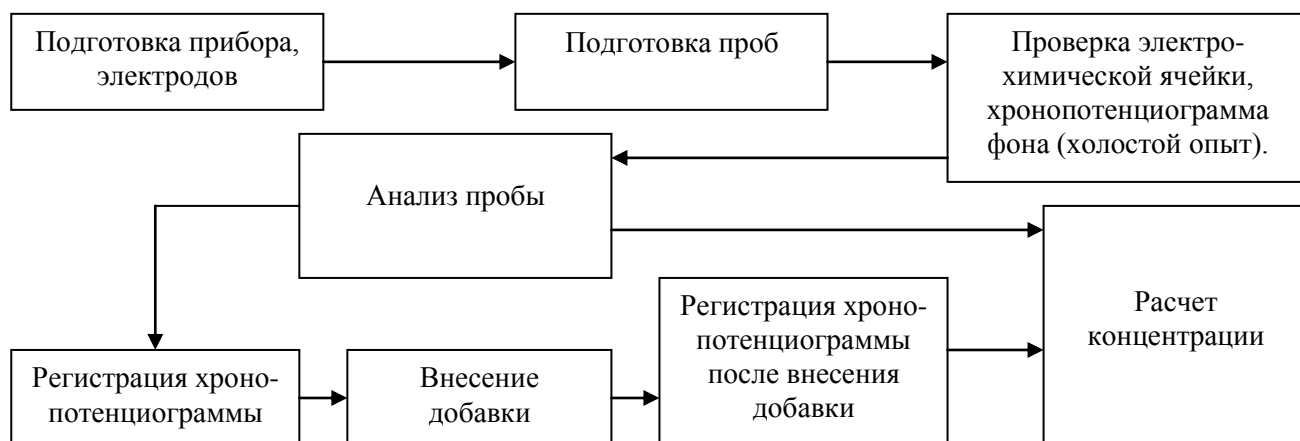


Рис.1 – Общая схема анализа методом инверсионной хронопотенциометрии на М-ХА1000-5.

Концентрацию Hg (II) измеряли методом стандартных добавок 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 разработанной 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 <sup>3</sup>			
	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/дм<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
Среднеквадратичное отклонение	0,0105	0,00150	0,000197	0,0000111
Граница абсолютной погрешности, мг/дм <sup>3</sup>	± 0,0269	± 0,00386	± 0,000506	± 0,0000285
Абсолютная погрешность, мг/дм <sup>3</sup>	- 0,0016	0,00055	0,00031	- 0,0000166
Диапазон относительной погрешности, %	± 1,6	± 5,5	± 3,1	± 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 измерений концентрации ртути в воде различными методами

Методы	Концентрация ртути в воде, мг/дм <sup>3</sup>			
	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/дм<sup>3</sup>, 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 сигнала Hg (II) показано на примере измерения пробы с концентрацией металла 0,0005 мг/дм<sup>3</sup> (рис.2). Линейный график для аппроксимированных данных получен в интервале концентраций ртути 0 ÷ 0,5 мкг/дм<sup>3</sup> и является основой для аналитического определения ртути.

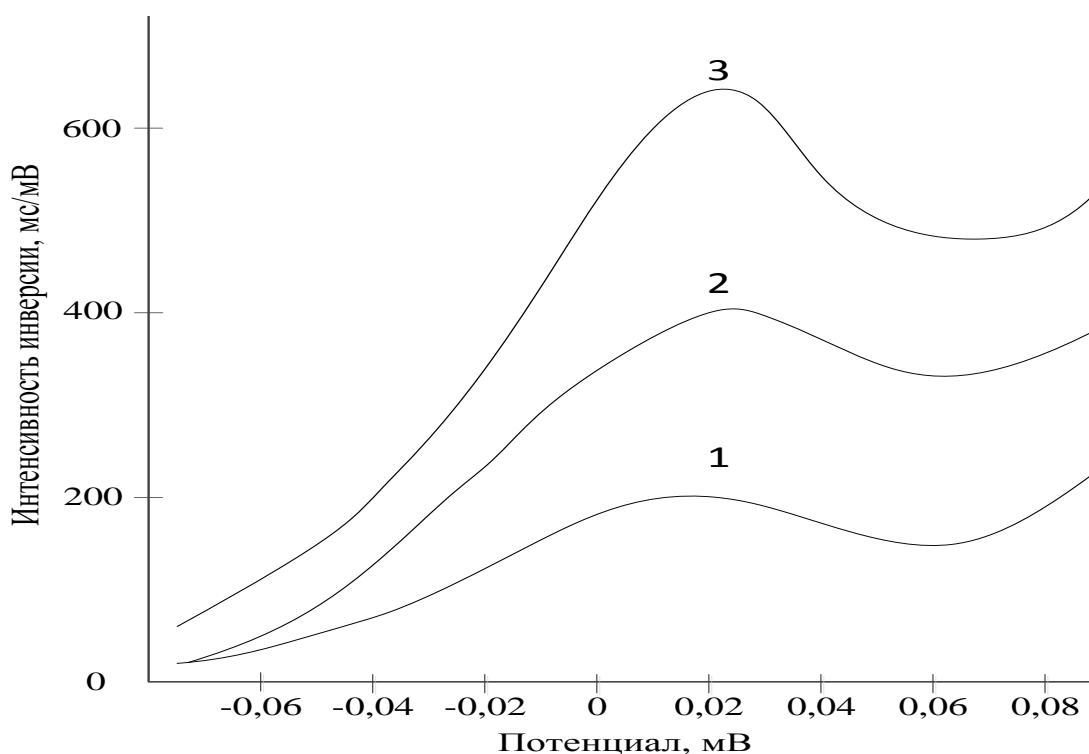


Рис.2 – Типичные хронопотенциограммы ртути Hg (II) при концентрации 0,0005 мг/дм<sup>3</sup> (1 – фоновый электролит; 2 – проба; 3 – проба с добавкой ртути).

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/дм<sup>3</sup>.

**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/дм<sup>3</sup> в питьевых и природных водах.

**Резюме.** Розроблено методіку визначення ртуті у питних та природних водах (0,5 мкг/дм<sup>3</sup>) 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.A. Kopilevich,  
V.I. Maksin

## 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<sup>3</sup>) 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. – V. 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. – Т. 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., Galimova V.M., Mank V.V., Kopilevich V.A. // J. Water Chem. And Technol. – 2009, – 31, № 6. – P. 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. № 96375 UA. Пристрій для вимірювання концентрації важких металів / Суровцев І. В., Мартинів І.А., Галімова В.М., Бабак О.В. – Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.
- [13] Пат. № 96367 UA. Спосіб гістограмної цифрової фільтрації хронопотенціометричних даних / Суровцев І.В., Галімова В.М., Бабак О.В. – Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.
- [14] Методика МВВ 081/36-0762-11. Методика виконання вимірювання масової концентрації ртуті, миш'яку, нікелю та кобальту у воді методом інверсійної хронопотенціометрії / Копілевич В.А., Суровцев І.В., Галімова В.М., Козак К.Г. – К.: ДП «Укрметртестстандарт».
- [15] Пат. № 73205 UA. Інверсійно-хронопотенціометричний спосіб визначення меркурію (II) у водних розчинах. / Суровцев І.В., Копілевич В.А., Галімова В.М. – Опубл. 10.09.2012, Бюл. № 17/2012.
- [16] Методические указания «Определение содержания ртути в объектах производственной, окружающей среды и биологических материалах». – Приказ МЗ Украины № от 10.06.2005, №263.