

На правах рукописи

РГБ ОД  
- 4 242 2000

**ВОРОНОВА ОЛЬГА БОРИСОВНА**

**ПРОБОПОДГОТОВКА В ИНВЕРСИОННОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ:  
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И СПОСОБЫ ЕГО УСТРАНЕНИЯ**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Краснодар, 2000 г.**

Работа выполнена в Кубанском государственном университете


Научный руководитель:	доктор химических наук, старший научный сотрудник З.А. Темердашев
Научный консультант:	кандидат химических наук Т.Г. Цюлко
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Т.К. Хамракулов  кандидат химических наук, доцент Н.А. Кононенко
Ведущее предприятие:	Кубанский государственный технологический университет

Защита состоится 28 декабря 2000 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета К 063.73.11 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан 28 ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук,  
доцент



Н.В. Киселева

Н761.101.06 - 1с45,0

**Актуальность работы.** В эколого-аналитическом мониторинге природных вод к процессу контроля тяжелых металлов на уровне предельно допустимых концентраций предъявляются требования высокой чувствительности и экспрессности определения, для чего необходимо создание оптимальной схемы анализа, включающей пробоподготовку (оперативную и представительную) и непосредственное измерение. С этой точки зрения наиболее перспективными представляются инверсионные методы, сочетающие высокую чувствительность, хорошую воспроизводимость и высокую точность измерений с многоэлементностью определения.

Вместе с тем, инверсионно-вольтамперметрическому (ИВ) определению микроконцентраций токсичных металлов в водах мешают органические компоненты вследствие возможных процессов комплексообразования в анализируемом растворе и адсорбции на электроде. Это приводит к ухудшению метрологических параметров анализа. Поэтому существует проблема как определения минимально допустимого уровня содержания органических веществ в пробах, так и контроль степени их разрушения в процессе пробоподготовки. Из-за возможности образования побочных продуктов или недостаточной глубины процесса окисления органических веществ, мешающих ИВ определению металлов, не все способы пробоподготовки вод могут быть использованы для этих целей.

Поэтому актуальным является создание комплексной схемы анализа вод, сочетающей глубокое окисление (разрушение) органических веществ с возможностью дальнейшего инверсионно-вольтамперметрического определения тяжелых металлов.

**Целью настоящей работы** являлось исследование влияния различных типов органических веществ на инверсионно-вольтамперметрическое определение тяжелых металлов и разработка способов его устранения.

В соответствии с этим в работе решались следующие задачи:

- исследование влияния различных классов органических веществ на аналитические сигналы металлов в методе инверсионной вольтамперометрии;
- изучение процесса химического окисления и глубины разрушения органических веществ в водах;
- разработка способа совмещенного УФ-фотолиза с одновременным использованием различных окислителей с последующим инверсионно-вольтамперометрическим определением тяжелых металлов.

Настоящая работа выполнялась в рамках проекта "Разработка теоретических основ вольтамперометрических поляризационных процессов на твердых электродах" (грант РФФИ № 00-03-32351) и при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (REC-004).

#### **Научная новизна.**

- Изучены основные механизмы, протекающие при вольтамперометрических определениях металлов при наличии в аналите различных классов органических веществ;
- Изучены механизм и закономерности химического окисления органических веществ методом жидкофазного окисления;
- Предложена эффективная комплексная пробоподготовка вод для целей ИВ;
- Предложена аналитическая схема ИВ определения тяжелых металлов в водах, включающая пробоподготовку совмещенного УФ-фотолиза и химического окисления пероксодисульфат-ионом.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработана комплексная схема анализа вод, сочетающая УФ-облучение с химическим окислением пероксодисульфат-ионом, которая применена для пробоподготовки природных и сточных вод с последующим инверсионно-вольтамперометрическим определением тяжелых металлов в лаборатории МУП "Водоканал".

2. Разработана методика определения растворенного органического углерода в широком диапазоне концентраций.

3. Выработаны основные методологические подходы к разработке методики косвенного вольтамперометрического определения катионно-активных поверхностных веществ.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы обсуждены на Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-94" (г. Краснодар, 1994); Международной конференции "Analyses for geology and environment 97" (Словакия); III Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98" с международным участием (г. Краснодар, 1998); XVI Международном съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 1998); V Всероссийской конференции с участием стран СНГ "Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)" (г. Москва, 1999); IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2000" с международным участием (г. Краснодар, 2000).

**Публикации.** По содержанию диссертационной работы опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей и 6 тезисов докладов.

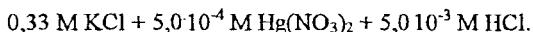
**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на страницах, включает 6 таблиц, 16 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка литературы из 187 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 1. Исследование влияния органических веществ на инверсионно-вольтамперметрические сигналы металлов

При определении токсичных металлов (Zn, Cd, Pb, Cu) в водах методом инверсионной вольтамперметрии на аналитический сигнал металлов большое влияние оказывает присутствие органических веществ вследствие комплексообразования в растворе или адсорбции органических веществ на поверхности электрода, что приводит к нарушению электрохимического процесса. В связи с этим возникает необходимость установления характера и диапазона концентрационного влияния органических веществ в водах, а также разработки способов устранения их влияния.

Исследования проводили на полярографе ПУ-1 в режиме переменноточковой ИВ с квадратно-волновой модуляцией в трехэлектродной системе: рабочий электрод – вращающийся дисковый стеклоуглеродный (СУ), электрод сравнения – хлорсеребряный (насыщ.), в качестве вспомогательного электрода используется СУ стакан, который одновременно является и реакционной емкостью. Поверхность рабочего электрода формировали в режиме "in situ" в фоновом электролите состава:



Потенциал электролиза выбран -1,4 В и соответствует предельному току определяемых элементов в указанном фоновом электролите. Регенерацию поверхности СУ электрода проводили при потенциале +0,4 В в течение 60 с.

В качестве критерия влияния органических веществ на аналитический сигнал (АС) использовали величину относительного понижения АС металлов:

$$Q = \frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta H}{H}$$

где:  $Q$  – относительное понижение аналитического сигнала;  
 $I$  – максимальный ток растворения, мкА;  
 $H$  – высота пика, мм;

Изучено влияние различных классов органических соединений на величины аналитических сигналов металлов. Анализируемые среды моделировали, исходя из состава и содержания органических веществ в природных поверхностных водах, таких как гуминовые и фульвокислоты, углеводы, мочевины, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и т.д. Преобладающее количество растворенных органических веществ природных вод приходится на гуминовые и фульвокислоты, область адсорбции которых  $0 \div (-0,7)$  В (нас.к.э.). Выбор потенциала электролиза (-1,4 В) дает основание считать, что адсорбция гуминовых веществ не будет сказываться на кинетике электровосстановления металлов. Использование фонового электролита с  $pH = 2$ , как показали наши экспериментальные исследования, способствует разрушению гуминовых комплексов. Таким образом, в условиях описываемого эксперимента гуминовые кислоты не оказывают существенного влияния на  $AC_{me}$ .

При добавлении сильного комплексообразователя – ЭДТА к раствору, содержащему Zn, Cd, Pb, Cu на вольтамперной кривой наблюдается уменьшение высоты пиков металлов в диапазоне концентраций ЭДТА 0,1–30 мг/дм<sup>3</sup>, в случае меди оно менее значительно, чем для других металлов (рис. 1). Уширение пиков и изменение их формы при этом не наблюдалось.

Установлено, что углеводы, на примере глюкозы, (0,1–100 мг/дм<sup>3</sup>) и мочевины (0,01–10 мг/дм<sup>3</sup>) не влияют на величину  $AC$  определяемых металлов.

Среди техногенных загрязнений, наиболее часто встречающихся в природных водах, преобладающими являются нефтепродукты и синтетические ПАВ (СПАВ). При введении в фоновый раствор нефтепродуктов (в диапазоне 0,01–10 мг/дм<sup>3</sup>) при концентрации на уровне 0,1 мг/дм<sup>3</sup> наблюдалось незначительное уменьшение высоты аналитических сигналов металлов, при концентрации выше 1,0 мг/дм<sup>3</sup>  $AC_{me}$  уменьшаются в

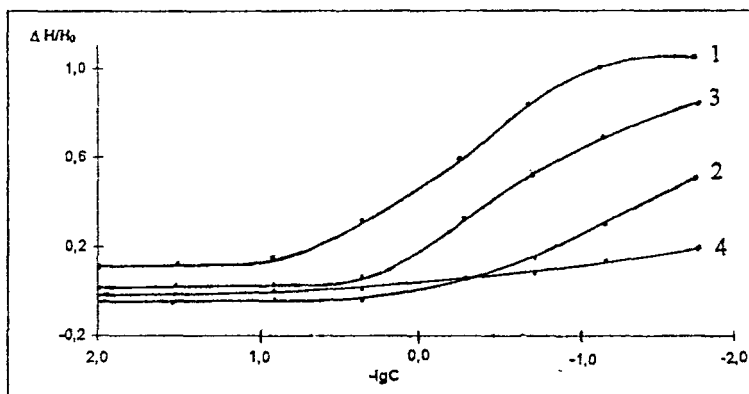


Рис. 1. Относительное понижение аналитических сигналов цинка (1), кадмия (2), свинца (3), меди (4) от концентрации ЭДТА

среднем на 60–70%, что можно объяснить блокировкой поверхности электрода, которая носит, по-видимому, физический характер.

В наибольшей степени сточные и природные воды загрязнены СПАВ, которые используются в ряде промышленных производств, а также входят в состав товаров бытовой химии. Были исследованы анионоактивные ПАВ – додецилсульфат натрия (DDSNa), катионоактивные (КПАВ) – тетрабутиламмоний бромистый (ТБАВг), цитилипиридиний хлорид (ЦПХ), неионогенные – неонол (АФ<sub>9</sub>-12). Действие аниона  $DDS^-$  в диапазоне концентрации 0,1–100 мг/дм<sup>3</sup> в наибольшей степени сказывается на аналитические сигналы Zn и Cd, уменьшая их приблизительно в 5 раз, на аналитический сигнал Pb  $DDS^-$ -ион оказывает влияние лишь при концентрациях свыше 30 мг/дм<sup>3</sup>.

Действие катионоактивных СПАВ изучали на примере ТБАВг, ЦПХ. ТБА<sup>+</sup>-ион в концентрации 0,3–100 мг/дм<sup>3</sup> в незначительной степени влияет на аналитические сигналы Cd и Cu, уменьшая их, и не оказывает влияния на аналитический сигнал Pb. Уменьшение аналитического сигнала Zn заметно уже при концентрации 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Действие ЦПХ на аналитические сигналы Zn и Cd сказывается уже при концентрации 0,01 мг/дм<sup>3</sup> для Zn и 0,1 мг/дм<sup>3</sup>



для Cd и полностью подавлены при концентрации 0,1 мг/дм<sup>3</sup> и 1,0 мг/дм<sup>3</sup> для Zn и Cd соответственно (рис. 2).

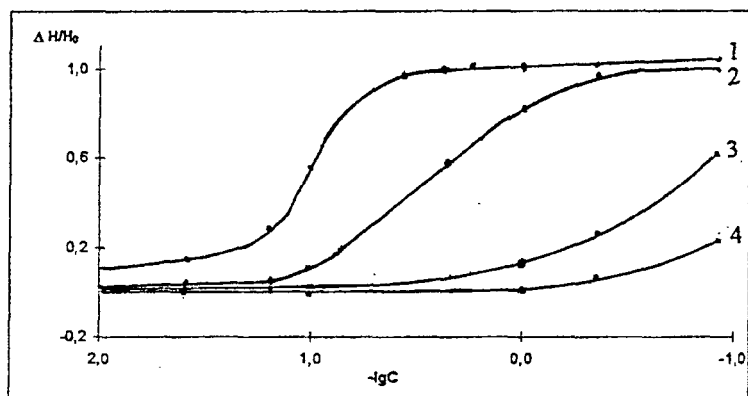


Рис. 2. Относительное понижение аналитических сигналов цинка (1), кадмия (2), свинца (3), меди (4) от концентрации ЦПХ

Влияние неиногенных СПАВ изучалось на примере неонла, представляющего собой СПАВ молекулярного типа. Можно предположить, что он будет адсорбироваться на электроде в широкой области потенциалов, включая потенциалы адсорбции катионо- и анионоактивных соединений. Его влияние на Zn и Cd значительно уже при малых концентрациях 0,01 мг/дм<sup>3</sup> и 0,06 мг/дм<sup>3</sup> соответственно (рис. 3). При этом наблюдается линейная зависимость  $\Delta H/H_0 = f(-\lg C_{\text{неонла}})$  в диапазонах 0,01–0,120 мг/дм<sup>3</sup> для Zn и 0,06–0,250 мг/дм<sup>3</sup> для Cd. Влияние неонла на аналитические сигналы Pb и Cu незначительно при концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup> и сигналы подавлены на 25 и 20% соответственно при концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup>. Совпадение диапазонов линейной зависимости  $\Delta H/H_0 = f(-\lg C_{\text{неонла}})$  и  $\Delta H/H_0 = f(-\lg C_{\text{ктив}})$  дает возможность разработать косвенную методику определения КПАВ, используя в качестве вещества-стандарта – неонл, а элементов-стандартов – цинк и кадмий.

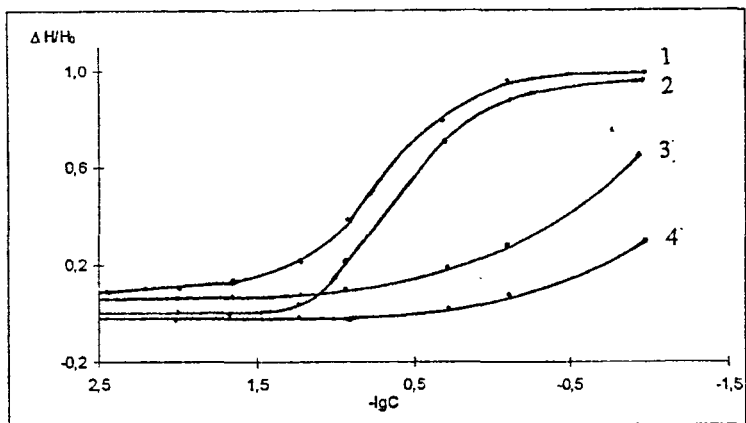


Рис. 3. Относительное понижение аналитических сигналов цинка (1), кадмия (2), свинца (3), меди (4) от концентрации нехола

При изучении влияния всех рассматриваемых типов СПАВ на аналитические сигналы металлов наблюдалось уменьшение  $AC_{me}$  с одновременным сдвигом потенциалов пиков к более положительным значениям, что свидетельствует об их адсорбции на поверхности индикаторного электрода и ингибировании электродного процесса. Процессы, протекающие на поверхности твердых электродов, можно представить следующими стадиями: доставка дополяризатора к поверхности электрода и собственно электрохимическая реакция или процесс адсорбции, при этом определяющее значение играет величина диффузионного слоя. Было показано, что замена в фоновом электролите катиона калия ( $r = 0,133$  нм) на катион лития ( $r = 0,060$  нм) не влияет на величину  $AC_{me}$  и не изменяет наклон градуировочной зависимости в отсутствие органических веществ в растворе, а также дает аналогичные зависимости  $\Delta H/H_0 = f(-lgC_{стан})$  в этих фоновых электролитах.

На основании проведенных исследований можно заключить, что органические вещества при их концентрациях свыше  $0,01$  мг/дм<sup>3</sup> влияют на

аналитические сигналы Zn, Cd, Pb, Cu: уменьшаются максимальные анодные токи пиков, сдвигаются потенциалы пиков, и, как следствие, градуировочные графики для элементов в присутствии органических веществ изменяют наклон и линейность. Нарушение линейности и пропорциональности градуировочных графиков может приводить к появлению систематической составляющей погрешности в вольтамперометрическом определении, которую необходимо учитывать в количественных расчетах. При этом возможно также и увеличение случайной составляющей погрешности, что в целом ухудшает метрологические характеристики анализа. Для достоверного количественного определения Zn, Cd, Pb, Cu в растворах требуется предварительное устранение мешающего влияния органических веществ. Для этой цели нами изучены различные способы их предварительного разрушения (окисления), при этом определяющим фактором является выбор окислителя, который должен способствовать глубокому разрушению органических веществ (до уровня меньше  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ), а его остаточные количества не должны влиять на ИВ определение металлов.

## 2. Химическое окисление органических веществ

Как показали наши исследования, максимальное окисление (разрушение) органических веществ в водах достигается с использованием солей пероксодисерной кислоты, применение которых требует оптимизации условий окисления (способа окисления, температуры, выбора исходного и промотирующего агентов, плотности тока, pH).

Для решения задачи глубокого окисления органических соединений в широком диапазоне концентраций нами реализован метод жидкофазного разложения (окисления). Количественную оценку реакции окисления осуществляли методом кулонометрического титрования, который основан на поглощении диоксида углерода, выделившегося в процессе окисления органических веществ, щелочным поглотительным раствором.

Однако соли пероксодисерной кислоты являются термически неустойчивыми, что требует использования значительного избытка реагента, в них также содержатся органические загрязнения, что затрудняет возможность окисления низких концентраций органических веществ. Для решения этой задачи нами разработан способ получения пероксодисульфат-иона путем его электрохимического синтеза при температуре глубокого окисления органических веществ пробы (80–100 °С).

Наибольший выход по току при электролизе различных солей серной кислоты получен при использовании раствора сульфата аммония. Изучались зависимости времени образования и устойчивости образующегося пероксодисульфата аммония (ПДСА) от анодной плотности тока, добавок промотирующего агента – нитрата калия и концентрации сульфата аммония. Установлено, что при концентрации сульфата аммония 3,4–3,8 М наблюдается максимальная устойчивость ПДСА во времени. При меньших концентрациях (ниже 3,4 М) наблюдается резкое сокращение времени устойчивости и количества образующегося ПДСА в растворе, концентрация выше 3,8 М не дает улучшения результатов. При изучении зависимости концентрации образующегося ПДСА от плотности тока и времени электролиза установлено, что оптимальные значения анодной плотности тока лежат в диапазоне 0,2–0,5 А/см<sup>2</sup> (табл. 1). При плотности тока выше 0,6 А/см<sup>2</sup> сокращение устойчивости образующегося ПДСА можно объяснить протеканием гидролиза, катализируемого образующимися ионами водорода.

Использование известных в литературе промотирующих агентов не представлялось возможным вследствие образования мешающих газов (Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) и отравлении поверхности платинового анода. С целью увеличения выхода по току ПДСА и времени образования его при повышенной температуре изучалось влияние нитрата калия, в качестве промотирующего агента, в концентрациях от 0,001 до 1,0 М при плотностях тока от 0,2 до 0,5 А/см<sup>2</sup>. Концентрация KNO<sub>3</sub> на уровне 0,001 М не оказывает влияния на время и

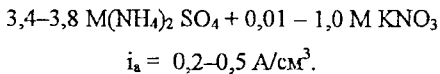
Таблица 1

Зависимость концентрации образующегося пероксодисульфат-иона от плотности тока и времени электролиза

Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Время электролиза, ч					
	2	6	10	14	18	22
	Концентрация, мМ					
0,15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,20	3,6	4,1	2,6	2,1	1,0	0,0
0,40	14,6	12,5	10,4	9,4	5,2	3,1
0,50	15,1	10,9	5,2	2,1	0,5	0,0
0,60	20,0	8,9	2,6	0,0	0,0	0,0
1,00	53,1	20,8	0,0	0,0	0,0	0,0

количество образующегося пероксодисульфата аммония. Использование раствора с концентрацией  $\text{KNO}_3$  выше 1,0 М нецелесообразно, так как не приводит к увеличению времени сохранения окислителя и увеличивает величину "холостого" опыта.

Исходя из проведенных исследований, установлены оптимальные условия получения окислителя, свободного от органических примесей и устойчивого при температуре окисления органических веществ ( $t = 90-95^\circ\text{C}$ ) в течение 20 ч электролиза:



На основании проведенных исследований по электрохимическому синтезу окислителей разработана схема окисления и определения органических веществ (рис. 4).

В анодной камере электролизера, разогретой термостатом до  $95^\circ\text{C}$ , осуществляется синтез ПДСА с одновременной его очисткой от возможных органических примесей. Затем анализируемая проба вносится в анодную камеру электролизера, где происходит окисление органических веществ до диоксида углерода. Образующийся диоксид углерода выносится потоком газоносителя из анодной камеры электролизера и, проходя через обратный

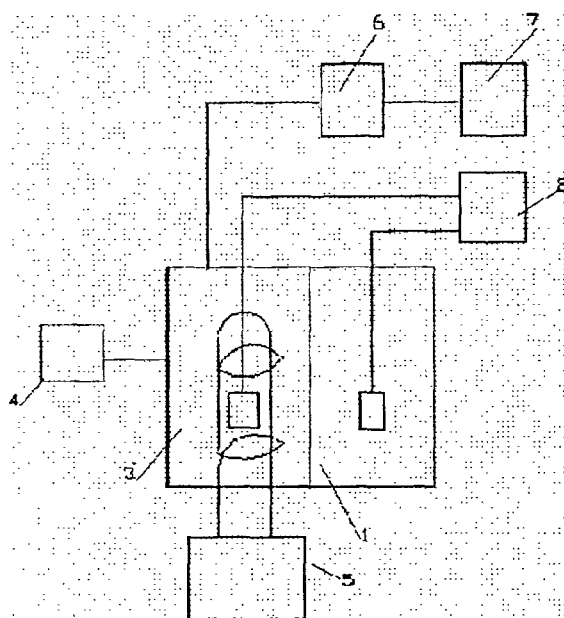


Рис. 4. Экспериментальная схема окисления и определения органических веществ

- 1 – электролизер; 2 – источник питания; 3 – анодная камера;  
 4 – газ-носитель; 5 – термостат (УТУ-2); 6 – система очистки;  
 7 – кулонометрический титратор диоксида углерода

холодильник, попадает в промывную склянку, заполненную насыщенным раствором сульфата серебра в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (поглощение хлора и хлористого водорода), затем в поглотительной трубке, заполненной ангидроном, происходит удаление воды. После осушки газ поступает в трубку, заполненную серебряно-марганцевым катализатором для разложения озона. Завершается поглотительная система промывной склянкой, заполненной гипофосфит-йодидным раствором для очистки от примесей хлора, хлороводорода, окислов азота и серы. Таким образом, осуществляется очистка анализируемого диоксида угле-

рода от мешающих примесей. Затем диоксид углерода вытесняется в кулонометрический титратор. Для определения  $\text{CO}_2$  применяется метод кулонометрического титрования с автоматической поддержкой pH. В качестве поглотительного раствора использовали 0,05 М  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  + 2% об. изопропанола. Чувствительность кулонометрического титрования зависит от pH поглотительного раствора. Установлены оптимальные условия поглощения  $\text{CO}_2$  в зависимости от уровня органического углерода в анализируемой пробе:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 9,0-9,2 & 0,1-100 \text{ мгС/дм}^3 \\ \text{pH} = 9,2-9,8 & 100-1200 \text{ мгС/дм}^3. \end{array}$$

Используя методику жидкофазного разложения органических веществ с применением в качестве окислителя пероксодисульфат-иона была определена глубина окисления различных классов органических веществ (табл. 2).

Для органических соединений, относящихся к различным классам, достигнута высокая степень химического окисления и определения (98–100%,  $S_r = 0,04-0,08$ ).

Разработанная схема, включающая в себя химическое окисление (разрушение) органических веществ и кулонометрический метод их определения, может быть использована для определения органических веществ в широком диапазоне концентраций 0,1–1200 мгС/дм<sup>3</sup>.

Однако использование химического окисления органических веществ только для пробоподготовки вод нецелесообразно ввиду сложности аппаратного исполнения, длительности процесса окисления (разрушения) – 40–60 мин, высокой трудоемкости.

Нами изучены также влияние окислителя и продуктов химического окисления на ИВ определение металлов.

Таблица 2

Степень окисления органических веществ пероксодисульфатом аммония ( $t = (95 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ;  $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

№ пп	Соединение	Концентрация, мгС/дм <sup>3</sup>		Степень окисления, %	S <sub>r</sub>
		Введено	Найдено		
1	Щавелевая кислота	1,2	1,17 ± 0,15	97,5	0,1
2	Щавелевая кислота	120	119 ± 7	99,1	0,05
3	Щавелевая кислота	1200	1190 ± 74	99,1	0,05
4	Винная кислота	120	118 ± 6	98,1	0,04
5	Винная кислота	1200	1188 ± 74	98,9	0,05
6	Бензойная кислота	120	123 ± 12	102,9	0,08
7	Сахароза	100	100 ± 5	100,0	0,04
8	Фталевая кислота	100	99 ± 5	99,8	0,04
9	Салициловая кислота	50	49 ± 2	99,0	0,04
10	L-лейцин	100	98 ± 6	98,0	0,05
11	Пролин	100	96 ± 6	96,1	0,05
12	Бифталат калия	120	119 ± 8	99,2	0,04
13	Трилон Б	100	83 ± 8	83,3	0,08
14	Мочевина	100	96 ± 6	96,0	0,05
15	Фенол	100	99 ± 6	99	0,05
16	Пиридин	100	98 ± 5	97,8	0,04
17	Глицерин	50	49 ± 3	98,9	0,05
18	Бутиламин	100	99 ± 6	99,5	0,05
19	Бензол	470	466 ± 23	99,1	0,04
20	DDSDNa	50	51 ± 2	102,0	0,05
21	ТБАВг	60	58 ± 3	96,6	0,05
22	ЦПХ	1,4	1,4 ± 0,1	100,0	0,08

### 3. Совмещенный способ разрушения (окисления) органических веществ

Достоинство фотохимического метода пробоподготовки заключается в его универсальности к различным классам органических веществ. Эффективность метода оценивается временем облучения пробы, после которого



уровень полезного сигнала обеспечивает количественную оценку примесей в соответствии с чувствительностью конкретного способа определения. Нами исследовалась возможность УФ-обработки проб для целей инверсионно-вольтамперметрического определения токсичных металлов. Литературные данные и наши исследования показали, что при ИВ определении металлов не требуется полного удаления органических веществ и достаточно разрушить мешающие анализу комплексообразующие и поверхностно-активные вещества до концентрации ниже  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ . Оптимальное время облучения для соответствующих проб определяется эмпирически как время достижения постоянной и воспроизводимой величины аналитического сигнала.

Облучение анализируемой пробы проводят с помощью УФ-источников – мощных ртутно-кварцевых ламп высокого давления. Поскольку значительная доля излучательной энергии таких ламп приходится на видимое и ИК-излучение, пробы воды сильно разогреваются и частично испаряются. Приходится охлаждать пробу и лампу, что усложняет аппаратное оформление и снижает КПД УФ-излучения.

Нами совместно со специалистами ОАО "Сорбполимер" г. Краснодара разработана экспериментальная установка для УФ-облучения растворов, включающая ртутную лампу низкого давления ДБ-30 с излучаемой длиной волны 254 нм, обеспечивающую в основном дискретное УФ-излучение и характеризующуюся низкой степенью излучения в ИК-области, в результате чего удается избежать потерь аналита в процессе пробоподготовки в результате его испарения.

При разработке методики фотохимического окисления в качестве модельного использовали раствор, содержащий тяжелые металлы и ЭДТА, ввиду его способности образовывать прочные комплексы с металлами, а также из-за сложности разрушения (окисления).

Аналитические исследования проводили в растворах с концентрацией ЭДТА  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , при которой аналитические сигналы Zn и Pb подавлены

полностью, а аналитические сигналы Cd и Cu уменьшились в 2 и 1,5 раза соответственно, и далее не изменялись.

Для ускорения процесса фоторазрушения обычно рекомендуется применять окислители и(или) фотокатализаторы. В качестве окислителя нами была выбрана перекись водорода, наиболее часто используемая в УФ-пробоподготовке вод и способствующая быстрому и глубокому разрушению органических веществ.

Были проведены исследования влияния концентрации перекиси водорода на АС<sub>мс</sub> в фоновом растворе. Установлено, что при концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7·10<sup>-3</sup> М она отрицательно сказывается на виде вольтамперной кривой, подавляя пики металлов. Облучение проводили при той же концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, предполагая, что в процессе облучения она разрушается и ее остаточная концентрация не будет мешать определению. Зависимость остаточных количеств ЭДТА и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе от времени облучения показала, что наиболее эффективно процесс фотоокисления протекает первые 20 мин (рис. 5,6). В интервале концентраций (1·10<sup>-3</sup>–1·10<sup>-2</sup> М) время облучения, необходимое для восстановления АС металлов до первоначального уровня, составляет 60 мин. При уменьшении или увеличении концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> время облучения увеличивается. В первом случае это связано с недостатком окислителя в облучаемом растворе; во втором – с необходимостью фоторазрушения избытка перекиси водорода, на что затрачивается дополнительное время. Фотоллиз с участием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> идет по радикальному механизму, в результате облучения в растворе образуется большое количество перекисных соединений, мешающих определению металлов. Нагревание пробы приводит к их разрушению, но оно нецелесообразно ввиду частичного испарения пробы и, как следствие, ухудшение метрологических характеристик определения металлов.

Нами были проведены исследования по изучению возможности применения совмещенного УФ-фотоллиза с одновременным использованием пероксодисульфат-иона в качестве окислителя с последующим ИВ определением

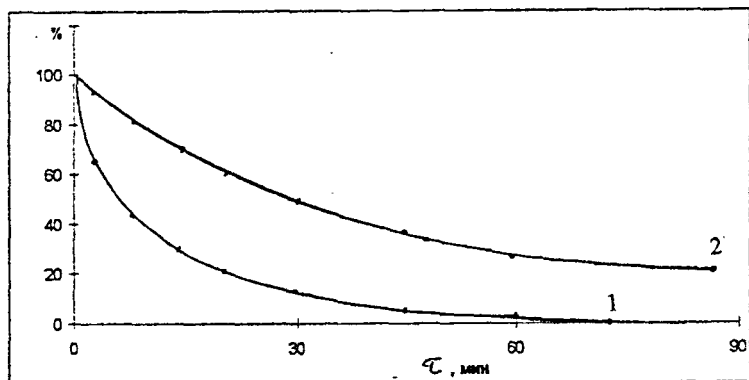


Рис. 5. Степень разрушения  $H_2O_2$  (1) и ПДС-иона (2) в растворе после облучения

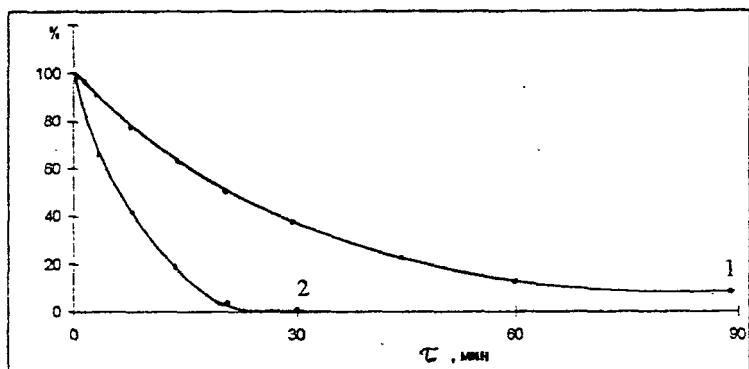


Рис. 6. Степень разрушения ЭДТА с  $H_2O_2$  (1), ПДС-ионом (2) после УФ-фотолиза

тяжелых металлов. При концентрациях  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  М пероксодисульфат-ион не оказывает влияния на вольтамперные кривые металлов и теоретически его количества достаточно для разрушения больших концентраций органических веществ. При увеличении концентрации окислителя от  $1 \cdot 10^{-3}$  М до  $5 \cdot 10^{-3}$  М время облучения, необходимое для восстановления металлов, уменьшается от

45 до 15 мин. Наибольшая эффективность протекания процесса окисления в первые 15 мин подтверждается и зависимостью остаточных количеств ЭДТА и ПДС-иона в растворе от времени облучения (рис. 6.5). Увеличение концентрации пероксодисульфат-иона целесообразно в связи с тем, что время пробоподготовки существенно не изменяется, а величина "холостого" опыта может достигать существенной величины за счет загрязнения применяемого реактива.

Таким образом, были выбраны оптимальные условия фотохимического окисления пробы для целей ИВ определений металлов:

$$C_{\text{пдс}} = (1-5) \cdot 10^{-3} \text{ М}, \tau_{\text{обл}} = 15 \text{ мин.}$$

Выбранные оптимальные условия фотохимического разрушения использованы при окислении различных классов органических веществ и достигнута высокая степень разрушения (табл. 3).

Таблица 3

Степень разрушения органических веществ пероксодисульфат-ионом при фотохимическом окислении

Органическое вещество	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		Степень разрушения, %
	введено	найдено после облучения	
Нефтепродукты	1,0	0,01	99,0
Фенол	5,0	0,1	98,0
Триптофан	0,05	–	100,0
ЭДТА	10	0,1	99,0
ЦПХ	1,0	0,01	99,0
ТБАВг	100	0,3	99,7
DDSNa	100	0,1	99,9
Неопол	1,0	0,01	99,0

В результате проведенных исследований разработана схема анализа вод, включающая пробоподготовку с использованием УФ-фотолиза в присутствии пероксодисульфат-иона с последующим инверсионно-вольтамперометрическим определением Zn, Cd, Pb, Cu.

По данной схеме проведено измерение содержания токсичных металлов в образцах реальных объектов (табл. 4).

Таблица 4

Влияние фотохимического окисления на определение тяжелых металлов в пробах воды ( $n = 5, P = 0,95$ )

Проба	Концентрация металлов, мкг/дм <sup>3</sup>							
	без фотоокисления				после фотоокисления			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
Вода р. Кубань	17±7	0,10±0,04	8±2	19±4	37±11	0,20±0,07	8±2	17±3
Вода оз. Карасун	20±4	0,07±0,04	8±2	20±4	52±15	0,10±0,03	10±3	19±4
Водопродовная вода	13±5	–	4±1	11±2	18±5	–	4±1	11±2

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

#### ВЫВОДЫ

1. Изучены характер и влияние, определены максимально допустимые концентрации различных классов органических соединений (нефтепродукты, гуминовые и фульвокислоты, углеводы, СПАВ) на аналитический сигнал металлов при их вольтамперометрическом определении в различных типах вод.
2. Предложен способ пробоподготовки – жидкофазное окисление органических веществ в водах с использованием пероксодисульфат-иона, обеспечивающий снижение их концентраций до 0,1 мгС/дм<sup>3</sup>. Изучены и оптимизированы условия применения пероксодисульфат-иона в процессе химического окисления (электрохимический синтез, рН, температура) органических веществ в водах.
3. Разработан кулонометрический способ определения степени окисления (разрушения) органических веществ с использованием пероксодисульфат-иона в водах, диапазон линейности определенный 0,1–1200 мгС/дм<sup>3</sup>.

4. Определены основные достоинства и недостатки пробоподготовки с использованием различных схем УФ-фотолиза. Предложена эффективная схема пробоподготовки, включающая УФ-фотолиз и химическое окисление (разрушение) с использованием пероксодисульфат-иона. Уровень содержания органических веществ при этом снижастся до 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.
5. Реализована оперативная схема ИВ определения металлов в различных типах вод, включающая пробоподготовку с УФ-фотолизом и одновременным химическим окислением пероксодисульфат-ионом.
6. Разработаны основы косвенного вольтамперометрического определения катионоактивных ПАВ в поверхностных и природных водах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО  
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Шмалыц В.В., Турьян Я.И., Темердашев З.А., Воронова О.Б. Кулонометрический титратор для определения органического углерода в воде // Дип. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы. №947-хп89. 1989. С.7.
2. Шмалыц В.В., Воронова О.Б. Электрохимический способ определения растворенного органического углерода // Дип. в ВИНТИ 957-В93. 1993. С.12.
3. Шмалыц В.В., Турьян Я.И., Воронова О.Б., Темердашев З.А. Анализатор органического углерода в водных растворах с электрохимической генерацией окислителя // Завод. лаб. 1994. Т.60. №.5. С.13–15.
4. Шмалыц В.В., Турьян Я.И., Воронова О.Б., Темердашев З.А. Особенности использования пероксодисульфат-иона при кулонометрическом определении органического углерода в водных растворах // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. №10. С.1107–1110.
5. Шмалыц В.В., Воронова О.Б., Темердашев З.А. Особенности определения растворенного органического углерода в воде // Тез. докл. Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-94». Краснодар. 1994. С.174–175.

6. Temerdashev Z.A., Tsyupko T.G., Voronova O.B., Schmalz V.V. Determination of heavy metals and organic carbon in Environmental objects // Abstr. Intern. Conf. «Analyses for geology and environment 97». Slovakia. 1997. P.24–25.
7. Темердашев З.А., Воронова О.Б., Цюпко Т.Г., Шмальц В.В. Оценка возможности определения растворенного органического углерода в природных и сточных водах методом ИВА // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. С-Пб. 1998. Т.3. С.253.
8. Воронова О.Б., Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Альхименко М.А. Косвенный вольтамперометрический метод определения органического углерода в водах // Тез. докл. III Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-98» с международным участием. Краснодар. 1998. С.221–222.
9. Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Рейзова М.В. Фотохимическая подготовка проб для целей ИВА // Тез. докл. V Всерос. конф. "Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)" с участием стран СНГ. Москва. 1999. С.215.
10. Воронова О.Б., Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Альхименко М.А. Косвенный вольтамперометрический метод определения суммы поверхностно-активных веществ в водах // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55. №1. С.82–85.
11. Темердашев З.А., Воронова О.Б., Цюпко Т.Г., Азарова Ю.М. Экспресс-подготовка вод для целей инверсионно-вольтамперометрического анализа // Тез. докл. IV Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2000» с международным участием. Краснодар. 2000. С.363.