

УДК 534.253:556.5

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe(III) В СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 2008 А. Е. Васюков, А. Г. Гарбуз

Показаны аналитические возможности вольтамперометрии на ртутном капаящем электроде для определения Fe(III) в сточных водах от 0,04 мг/л и выше на фоне 0,1 М цитрата калия и ЭДТА. Для снижения мешающего влияния Cu(II) при определении Fe(III) на уровне 1...5 мг/л при соизмеримых концентрациях рекомендован метод стандартных добавок, а при меньших концентрациях – и определение с помощью градуировочного графика. Предложено для определения Fe(III) повторно применять хлороводородную аликвоту после определения в ней Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II), добавляя ЭДТА и раствор цитрата калия до pH 3,7...6.

Многокомпонентный вещественный анализ объектов окружающей среды часто включает трудоемкую и длительную подготовку исследуемой пробы в условиях ее ограниченной массы или объема. В этих условиях преимущества имеют те аналитические методы, в которых одну и ту же аликвоту исследуемой пробы после соответствующей подготовки можно многократно применять в анализе с целью расширения перечня определяемых неорганических компонентов. К таким методам относится вольтамперометрия на ртутном капаящем [1, 2] и стационарном [3] электроде. Использование цитратного буферного раствора в качестве фона дает возможность с помощью добавок 0,1 М HCl или 0,1 М NaOH менять в исследуемом растворе водородный показатель в области 1...8 pH [4] и определять большое число нормируемых в природных водах ионов металлов. Среди нормируемых веществ выделяются Cu(II), Cr(VI) и Cr(III), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Ni(II), токсические свойства которых во многом определяются наличием в воде растворенных ионных форм [5, 6]. К этой группе токсичных металлов относится и железо, концентрации ионов которого нормируются по содержанию общих растворенных форм в воде рыбохозяйственных (ПДК_{рыб.-хоз.} = 0,1 мг/л) [7] и хозяйственно-питьевых (ПДК_{хоз.-пит.} = 0,3 мг/л) [8] водоемов. Широко используемая фотометрическая методика [9] не позволяет определять общее содержание железа в сточной воде ниже 0,3 мг/л.

В отличие от других ионов металлов, ионы железа редко определяют в сточных водах вольтамперометрическим методом на ртутном капаящем электроде. Это связано с тем, что в отсутствие комплексообразователей волна восстановления Fe(III), например, в хлороводородной кислоте, наиболее часто используемой в качестве фона при определении Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II), начинается уже при нулевом значении приложенного напряжения [1]. Поэтому при анализе сточных вод значительные концентрации растворенных форм железа определению на фоне хлороводородной кислоты указанных ионов металлов не мешают. В присутствии комплексообразователей, например, ЭДТА [1], в растворе ацетата натрия Fe(III) восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем в растворах неорганических кислот и солей.

Цель данной работы – оценка аналитических возможностей вольтамперометрии на ртутном капаящем электроде для прямого определения Fe(III) в сточных водах на уровне ПДК путем повторного вольтамперометрирования модифицированной исследуемой аликвоты после определения в ней Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II).

Экспериментальная часть

Работу проводили на универсальном полярографе ПУ-1 с ртутным капаящим электродом с $t = 3,0$ с и $m = 1,52$ мг/с. Был выбран переменноточковый режим, наиболее широко используемый в аналитической практике контролирующих органов. В качестве основного фонового электролита использовали буферный раствор 0,4 М цитрата калия (навески 21,014 г $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 5,61 г KOH растворяли в 250 мл бидистиллированной воды), 0,1 М ЭДТА и 0,1 М HCl. Рабочие фоновые электролиты 0,1 М цитрата калия готовили разбавлением основного электролита бидистиллированной или сточной водой. Использовали государственные стандартные образцы составов растворов Cu(II) – ДСЗУ 022.47-96 и Fe(III) – ДСЗУ 022.38-96. Сточные воды отбирали на предприятиях г. Харькова в соответствии с требованиями [10, 11].

Полученные результаты и их обсуждение

Восстановление Fe(III) в переменноточковом варианте на фоне 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА (рН = 4,9) происходит при потенциале пика (E_p), равном -0,22 В по отношению к донной ртути. Для построения градуировочного графика в этих условиях использовали метод стандартных добавок: рабочий раствор Fe(III), приготовленный из ДСЗУ 022.38-96 ($C = 50$ мг/л), с помощью микропипетки вносили по 0,01...0,03 мл в вольтамперометрическую ячейку, содержащую 4 мл 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА. Градуировочный график, построенный по результатам исследований при диапазоне тока (ДТ) равном 5, представлен на рис. 1. Чувствительность градуировочного графика ($H = 45,6 \times C$, где C - концентрация Fe(III), мг/л; H - высота пика, мм; ДТ = 5) дает возможность при минимальной высоте пика $H=10$ мм, как правило, используемой для достоверных определений в вольтамперометрии, определять Fe(III) на уровне 0,2 мг/л.

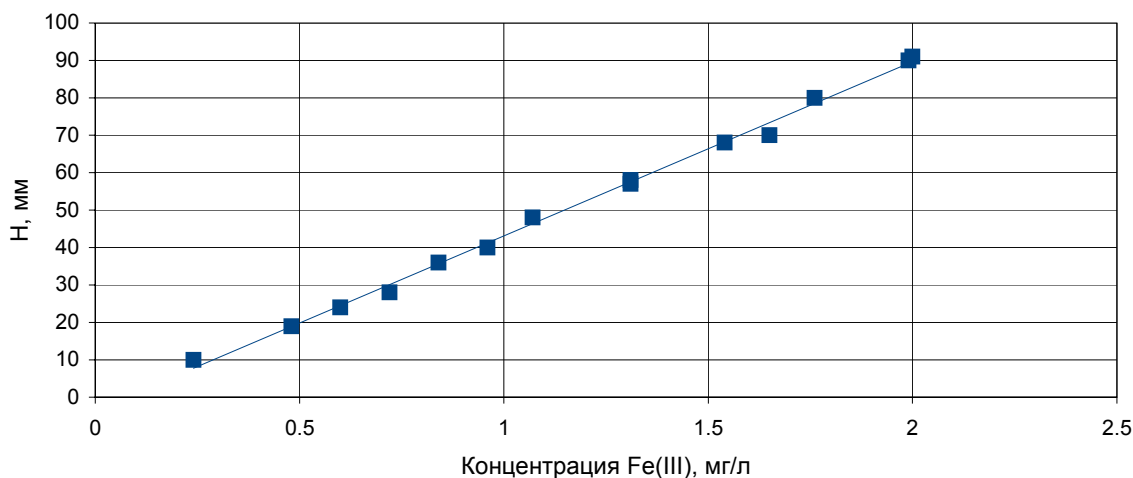


Рис. 1. Градуировочный график Fe(III) на фоне 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА. Полярограф ПУ-1, ДТ= 5.

Следует остановиться на особенности восстановления 0,1 М цитрата калия, связанной с величиной его емкостного тока в области напряжений 0...-0,2 В. Для неорганических кислот и солей в этой области напряжений величина емкостного тока значительно увеличивается при уменьшении ДТ, что не дает возможности проводить определения ионов металлов при ДТ менее 5. Пропорциональное увеличение высоты пика восстановления Fe(III) на цитратном фоне в присутствии ЭДТА с изменением ДТ (рис. 2) указывает на возможность проводить определения Fe(III) при меньших ДТ, например ДТ = 1. В этих условиях высота пика восстановления Fe(III) $H = 10$ мм будет соответствовать концентрации 0,04 мг/л, что позволяет определять Fe(III) на уровне 0,5 ПДК_{рыб.-хоз.} в соответствии с требованиями ГОСТ [12].

В отсутствие комплексообразователей волны восстановления Fe(III) и Cu(II) на цитратном фоне очень близки, что не дает возможности определять их при совместном присутствии [1]. Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что в присутствии ЭДТА в исследуемом растворе при соизмеримых концентрациях Fe(III) и Cu(II) на уровне 0,1...0,4 мг/л пик восстановления Cu(II) ($E_p = -0,45$ В) не влияет на определение параметров восстановления Fe(III).

При концентрациях Fe(III) и Cu(II) в исследуемом растворе более 2 мг/л каждого иона пик восстановления Cu(II) может существенно влиять на высоту пика восстановления Fe(III), снижая ее на 30...40 % (рис. 3), что ограничивает использование градуировочного графика для определения Fe(III) в сточной воде неизвестного состава. Но незначительная часть определяемого компонента, которая восстанавливается на ртутной капле в процессе измерения величины аналитического сигнала и уходит из анализируемого раствора, дает возможность многократно повторять съемку вольтамперограмм, поэтому в этом случае можно рекомендовать метод стандартных добавок.

Таблица. Результаты определения Fe(III) в модельных растворах

№ раствора	Вода для приготовления модельного раствора	Введено Fe(III), мг/л	Найдено, мг/л	
			по градуировочному графику	методом стандартных добавок
1	Дистиллированная	0,40	(0,42; 0,39; 0,41) $C_{cp}=0,41$	(0,38; 0,44; 0,42) $C_{cp}=0,41$
2	То же	0,60	(0,60; 0,63; 0,58) $C_{cp}=0,60$	(0,56; 0,60; 0,58) $C_{cp}=0,58$
3	То же	1,0	(1,11; 1,04; 0,97) $C_{cp}=1,04$	(0,93; 0,99; 0,97) $C_{cp}=0,97$
4	Сточная вода №1	-	(0,21; 0,20; 0,19) $C_{cp}=0,20$	(0,25; 0,22; 0,21) $C_{cp}=0,23$
5	Сточная вода №2	-	(0,17; 0,15; 0,14) $C_{cp}=0,15$	(0,14; 0,12; 0,12) $C_{cp}=0,13$
6	Сточная вода №2	0,40	(0,51; 0,49; 0,51) $C_{cp}=0,50$	(0,56; 0,50; 0,47) $C_{cp}=0,51$
7	Сточная вода №2*	-	(0,18; 0,15; 0,17) $C_{cp}=0,16$	(0,17; 0,12; 0,16) $C_{cp}=0,15$
8	Сточная вода №2*	0,40	(0,57; 0,53; 0,52) $C_{cp}=0,54$	(0,57; 0,50; 0,54) $C_{cp}=0,53$
9	Сточная вода №2*	0,60	(0,63; 0,66; 0,64) $C_{cp}=0,64$	(0,67; 0,68; 0,72) $C_{cp}=0,69$

* - второй вариант подготовки модельных растворов.

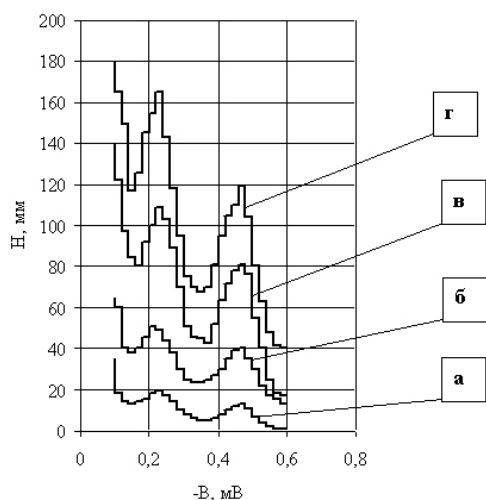


Рис. 2. Вольтамперограммы Fe(III) ($C=0,2$ мг/л) и Cu(II) ($C=0,2$ мг/л) на фоне 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА при различных диапазонах тока: а — 5; б — 2,5; в — 1; г — 0,75.

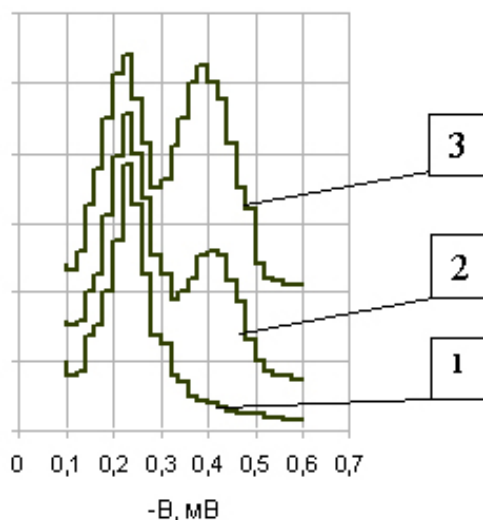


Рис. 3. Влияние концентрации Cu(II) на восстановление Fe(III) ($C= 2$ мг/л) на фоне 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА. Введено Cu(II) (мг/л): 1 — 0; 2 — 1,2; 3 — 2,4.

Результаты апробации двух вариантов вольтамперометрической методики определения Fe(III) в модельных растворах, в зависимости от способа подготовки проб, приведены в таблице.

Модельные растворы для вольтамперометрических исследований готовили в двух вариантах. В первом случае в дистиллированную воду (растворы №1...№3) или отфильтрованную сточную воду (растворы №4...№6) вводили стандартные добавки рабочего раствора Fe(III) до концентраций, указанных в таблице. В вольтамперометрическую ячейку помещали 3 мл модельного раствора, добавляли 1 мл 0,4 М раствора цитрата калия и 0,1 мл 0,1 М раствора ЭДТА. Из полученного раствора удаляли кислород с помощью аргона и снимали вольтамперограмму в области напряжений от -0,05 до -0,6 В. Измерив высоты пика и оценив концентрацию Fe(III) в исследуемом растворе, в него добавляли стандартную добавку Fe(III) и вновь снимали вольтамперограмму. По градуировочному графику или по известной формуле метода добавок рассчитывали концентрацию Fe(III) в модельном растворе.

Во втором случае (раствор №7...№9) 10 мл модельного раствора, приготовленного на сточной воде, без добавки и с добавкой Fe(III) помещали в фарфоровую чашку, раствор с добавками 1 мл HNO_3 и 1 мл H_2O_2 упаривали на песчаной бане досуха и остаток прокачивали 2 ч в муфеле при 450 °С. Сухой остаток растворяли в 10 мл 0,1 М HCl, из которых для анализа брали 4 мл, помещали в вольтамперометрическую ячейку и определяли концентрации Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II) в сточной воде. Затем в ячейку добавляли 1 мл 0,4 М раствора цитрата калия и 0,1 мл 0,1 М раствора ЭДТА. (Следует отметить, что исследуемый раствор при таком смешении объе-

мов 0,1 М кислоты и 0,4 М цитрата калия имеет $pH=3,7$. В этих условиях $Cu(II)$ восстанавливается при $E_p=-0,40$ В. При снижении pH исследуемого раствора потенциал пика восстановления смещается в положительную область потенциалов, а при $pH<3$ волны восстановления $Cu(II)$ и $Fe(III)$ сливаются).

Полученные результаты показывают (см. табл., раствор № 7 и №8), что найденные средние концентрации $Fe(III)$ в модельных растворах, приготовленных на сточной воде, практически совпадают, соответственно, со средними концентрациями $Fe(III)$ в модельных растворах №5 и №6. Если величина добавки $Fe(III)$ (0,60 мг/л) в несколько раз превышает определяемую концентрацию (0,15 мг/л), найденная концентрация $Fe(III)$ меньше (0,64...0,69 мг/л), чем введенная в сточную воду. Это указывает на потери $Fe(III)$ при вымывании сухого остатка из фарфоровой чашки хлороводородной кислотой. Если вымывание $Fe(III)$ проводить с помощью вольтамперометрического фона (цитратного буфера), то потери могут достигать более 50 %.

Таким образом, вольтамперометрическое определение $Fe(III)$ в сточных водах возможно в широком диапазоне концентраций от 0,5 ПДК_{рыб.-хоз.} на 0,1 М цитратном буфере в присутствии ЭДТА, которая устраняет мешающее влияние $Cu(II)$. В хлороводородной вытяжке из сточной воды, обычно используемой только для определения $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ и $Zn(II)$, можно определять $Fe(III)$ после добавления в нее раствора цитрата калия до $pH>3,7$ и ЭДТА, что расширяет аналитические возможности вольтамперометрии при анализе объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Литература

1. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
2. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. – М.: СЭВ. – 1987. – Т. 1 и 2. – 2217 с.
3. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Салихджанова Р.М.-Ф. Химия и техн. воды. – 1992. – Т. 14, № 6. – С. 422 – 427.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
5. Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. – 256 с.
6. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: Изд-во ВНИРО. – 1999. – 304 с.
8. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР, 69 с.
9. КНД 211.1.4.040-95. Методика фотометричного визначення заліза(III) та заліза(II, III) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах.
10. КНД 211.1.0.009-94 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу та властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення.
11. ДСТУ ISO 5667-3-2001. Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанова щодо зберігання та поводження з пробами.
12. ГОСТ 17.0.0.02-79 Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения.
13. Воробьева Л.А., Орлов Д.С. Полярографические методы исследования почв. – М.: Из-во МГУ, 1972. – 280 с.

Поступила в редакцию 19 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. E. Vasuykov, A. G. Garbuz. Voltamperometrical determination of $Fe(III)$ in wastewater.

Analytical ability of voltammetry with using mercury drop electrode for $Fe(III)$ determination (from 0.04 mg/l and higher with background of 0.1 M of potassium citrate and EDTA) in wastewater is shown. When $Fe(III)$ is measured on the level 1...5 mg/l, the following is recommended for reducing $Cu(II)$ negative influence: to use standard additive method in the case of comparable concentrations and calibrating graph in the case of lower concentrations. It is proposed to use hydrochloric aliquot repeatedly after $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ and $Zn(II)$ have been measured in it, then EDTA and potassium citrate solution were added up to $pH 3,7...6$ and then to determine $Fe(III)$.