

УДК 543.33

**ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В
ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
МАРКИ «ЭКОТЕСТ-ВА» С ДАТЧИКОМ «МОДУЛЬ ЕМ-04»**

А. И. Фокина, Е. И. Лялина

ГОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет»

Россия, 610007, г. Киров, ул. Ленина, 198

anya_var@mail.ru

Ключевые слова: *Инверсионная вольтамперометрия, марганец, восстановители, датчик «Модуль ЕМ-04».*

Фокина Анна Ивановна – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры химии Вятского государственного гуманитарного университета.

Область научных интересов: Аналитическая химия тяжелых металлов, влияние тяжелых металлов на микроорганизмы.

Автор более 50 печатных работ.

Лялина Екатерина Игоревна – студентка 4-го курса химического факультета Вятского государственного гуманитарного университета.

Область научных интересов: Аналитическая химия тяжелых металлов.

Автор 3 печатных работ.

Введение

Одним из путей поступления марганца в организм человека является вода. Источники поступления металла в воду могут быть как естественного, так и техногенного происхождения. Причем природные источники могут быть поставщиками в поверхностные воды очень большого количества Mn. Так в этом году на некоторых водозаборах, например в г. Тольятти и г. Кирове возникла

проблема при окислительном обеззараживании воды. После воздействия окисляющих агентов, вода принимала бурую окраску и специфический запах. С чем это было связано? Первоначально специалисты водозаборов предполагали, что такие изменения окраски вызваны окислением гумусовых веществ, химический же анализ показал, что дело в больших концентрациях марганца в воде. При окислении марганец переходит в окрашенные соединения четырехвалентного марганца. Ученые связывают повышение концентрации металла с развитием бурых и сине-зеленых водорослей. Значительные количества марганца поступают в воду в процессе разложения водорослей. А высокая температура воздуха лета этого года способствовала процессу.

Марганец необходим для правильного пищеварения, размножения, функционирования нервной системы, но в больших концентрациях соединения марганца становятся протоплазматическими ядами, действуют на нервную систему, вызывая в ней органические изменения, поражают почки, легкие и печень. Поэтому необходим постоянный контроль содержания марганца в поверхностных и питьевых водах. Существует несколько применяемых для этих целей методов, одним из которых является инверсионная вольтамперометрия. Преимуществом инверсионной вольтамперометрии является то, что даже в условиях финансовых ограничений у лабораторий имеется надежный и доступный метод определения микроэлементов в экологических объектах. В настоящее время в каждой второй лаборатории, занимающейся контролем качества воды можно встретить инверсионный вольтамперометрический анализатор (ИВА). В последнее время в лабораториях России представлено около 10 типов анализаторов. В г. Кирове широкое применение нашли два типа анализаторов: «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», г. Москва) и анализаторы с тремя электрохимическими ячейками марок «ТА» (г. Томск). Несмотря на сходство в принципе работы, они имеют существенные различия в методиках анализа. Стоимость ИВА «Экотест-ВА» несколько ниже, поэтому приобретение анализатора именно этой марки доступнее для многих лабораторий. К сожалению, методика, предлагаемая в сборнике методик к этому прибору, представлена для работы с автосамплером, а

аттестованной методики определения Mn с датчиком «Модуль EM-04» пока не существует.

Поэтому **целью** работы было адаптировать к анализатору «Экотест-ВА» с датчиком «Модуль EM-04» методики, существующие для определения Mn на других типах приборов и усовершенствовать их.

Методика исследования

Для исследований использовали инверсионный вольтамперметр марки «Экотест-ВА» с датчиком «Модуль EM-04». В качестве электрода сравнения был хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М4, в качестве вспомогательного электрода – стеклоуглеродная ячейка.

В комплект прибора «Экотест-ВА» входит рабочий углеситалловый электрод. В состав фонового раствора обязательно должен входить нитрат ртути (II). В ходе анализа ртуть восстанавливается на рабочей поверхности измерительного электрода, образуя каплю. В литературе очень мало данных по работе именно с таким электродом. Наибольшее сходство механизма процесса определения металлов на углеситалловом электроде имеет процесс определения на ртутно-пленочном электроде (РПЭ). Поэтому предлагаемые фоновые растворы для РПЭ мы попытались опробовать на углеситалловом. Основным принципом в пробоподготовке воды для определения марганца является нейтрализация кислых растворов, так как восстановление марганца из кислых растворов очень затруднено. Нейтрализация пробы требуется во всех случаях, так как даже нейтральная проба становится кислой после добавления фонового раствора, потому что последний приготовлен на растворе соляной кислоты. Фоновый раствор для определения марганца использовали аналогичный фоновому раствору для определения кадмия, свинца и меди. Так как это позволяет определять марганец из одной пробы с указанными металлами и легче варьировать значением pH.

По литературным данным для РПЭ можно использовать несколько реагентов для «гашения» кислотности: 0.02 М раствор гидроксида аммония (накопление при $-1500mV$), 0.02 М раствор гидроксида аммония в смеси с 0.1 М хлоридом натрия (накопление при $-1400mV$), 0.1 М гидрокарбонат натрия (накопление при $-1500mV$),

сульфит натрия (накопление при -1500мВ), 0.5 аммиачная буферная смесь (накопление при -1540мВ) [1-3].

Результаты и их обсуждение

Подбор состава нейтрализующего раствора и установление оптимального для анализа значения рН

При определении марганца из кислых растворов ($\text{pH} < 3$) пик на вольтамперограмме соответствует напряжению -1500 мВ , но имеет неправильную и громоздкую форму (рис. 1) или практически отсутствует (рис. 2).

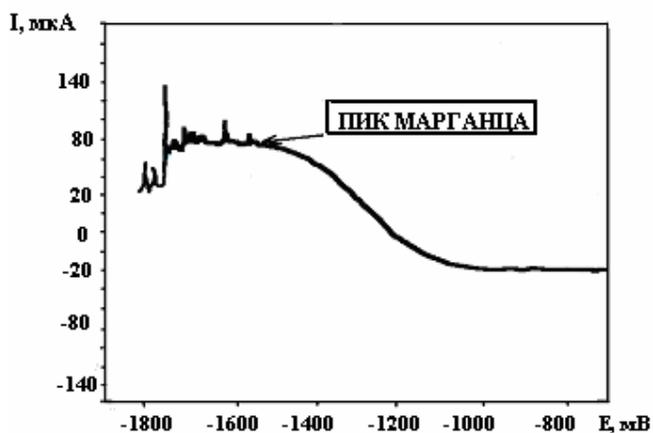


Рис. 1. Вид вольтамперограммы при анализе раствора, содержащего $10\text{ мкг/дм}^3\text{ Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 3$ (пик марганца имеет громоздкую форму).

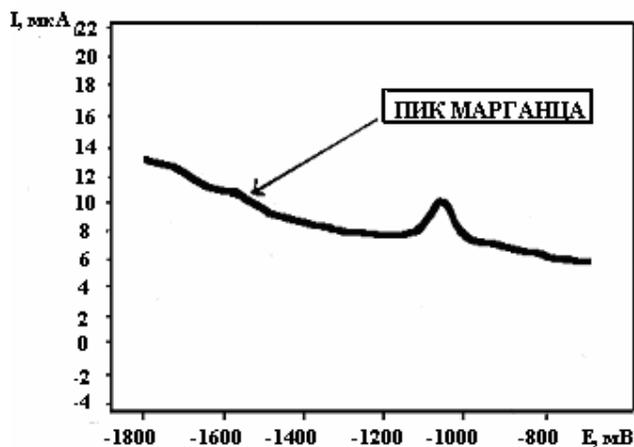


Рис. 2. Вид вольтамперограммы при анализе раствора, содержащего $10\text{ мкг/дм}^3\text{ Mn}^{2+}$ при $\text{pH} < 3$ (пик марганца почти отсутствует).

Определение марганца с добавлением в фон 0.02 М раствора гидроксида аммония затруднено тем, что во время проведения анализа происходит гидролиз

нитрата аммония (получился при нейтрализации кислоты гидроксидом аммония) и рН с необходимого значения сдвигается в кислую область, неблагоприятную для накопления марганца на поверхности рабочего электрода.

Добавление 1 мл 0.1 М раствора хлорида натрия позволяет стабилизировать рН на нужном уровне. Экспериментально установлено, что оптимальным значением является рН 5–6. При таком значении кислотности пик правильной формы (рис. 3). Удаётся обнаружить 8.4 ± 0.4 мкг/дм³ из раствора с концентрацией 10 мкг/дм³, что отвечает нормам правильности определения на приборе «Экотест-ВА», так как погрешность определений составляет 25%. Более высокие значения рН приводят к сглаживанию пика.

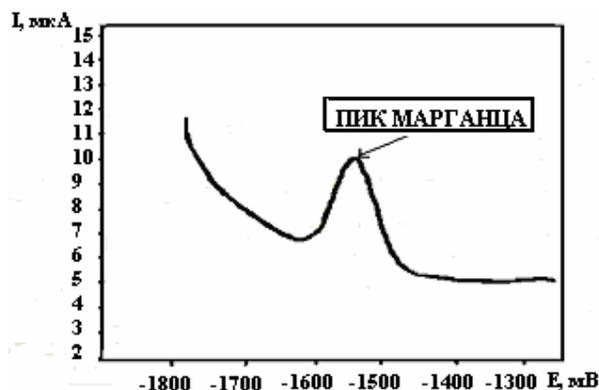


Рис. 3. Вид вольтамперограммы при анализе раствора, содержащего 10 мкг/дм³ Mn²⁺ при рН 5–6 (пик марганца правильной формы).

При нейтрализации пробы раствором 0.1 М гидрокарбоната натрия удаётся обнаружить количество еще более близкое к истинному значению (9.9 ± 0.2 мкг/дм³). Оптимальной областью определения, как и в предыдущем случае, является рН 5–6.

В результате проделанной работы выявили, что самые близкие к истинному значению содержания марганца в растворе получены при нейтрализации пробы раствором гидрокарбоната натрия. Поэтому для дальнейших исследований мы использовали только его.

Растворы типа: «Фон», «Проба», «Проба + добавка» должны находиться в трех разных электрохимических ячейках. Не соблюдение данного условия приводит к значительному занижению результатов анализа. Перед снятием

вольтамперограммы раствора каждой ячейки, измеряют рН раствора (должно быть близко к 5). После снятия вольтамперограммы рабочий электрод промыть раствором сульфита натрия в 1 М соляной кислоте, протереть фильтровальной бумагой, обмыть спиртом и после этого применять в последующих измерениях, т. е. полностью удалить остатки соединений марганца.

Подбор восстановителя

Во время проведения исследований столкнулись с тем, что ионы марганца очень легко окисляются, выделяющимся на вспомогательном электроде кислородом. В случае с углесталловым электродом важно соблюдать равновесие $Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn^0$. В присутствии кислорода равновесие нарушается. Часть ионов марганца переходит в оксид марганца (IV). Прибор определяет в исследуемом растворе так называемую «мнимую» концентрацию. Происходит искажение результатов измерений.

Нужно было найти решение и для данной проблемы.

Для решения проблемы было решено использовать сильный восстановитель как добавку к каждому типу анализируемого раствора («фон», «проба», «проба+добавка»), который не позволяет марганцу окисляться и не мешает прохождению процесса определения. В качестве восстановителей брали сульфит натрия и аскорбиновую кислоту. Применение сульфита натрия предложено для анализаторов марки «ГА» [4]. На аскорбиновую кислоту литературных ссылок не найдено. В растворы типа «Фон», «Проба», «Проба+добавка» перед снятием вольтамперограммы добавляли по 0.1 мл концентрированного раствора сульфита натрия в первом случае и аскорбиновой кислоты – во втором. Так как целью было не только уменьшение влияния кислорода, но и расширение области определяемых концентраций, то за нижнюю концентрацию брали концентрацию, указанную за верхнюю границу определения на приборе «Экотест-ВА» с автосамплером, т. е. 20 мкг/дм³ [1]. Влияние восстановителей показано в табл. 1.

Таблица 1

Влияние восстановителей на правильность определения марганца

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³		
	Вода	Вода с добавлением 0.1 мл Na ₂ SO ₃	Вода с добавлением 0.1 мл аскорбиновой кислоты
80.0	—	80.3 ± 0.3	—
40.0	35.4 ± 2.6	40,9 ± 1.2	39.3 ± 1.3
20.0	18.8 ± 0.4	19.8 ± 0.3	20.6 ± 1.2

«—» – получаемые результаты недостоверны.

Таким образом, можно сделать вывод, что аскорбиновая кислота как восстановитель позволяет правильно определить содержание марганца в оговоренных методикой пределах обнаружения (до 20 мкг/дм³) и расширить данный предел до 40 мкг/дм³, но сульфит натрия превосходит по возможностям аскорбиновую кислоту, расширяя предел до 80 мкг/дм³. Таким образом, рекомендуется использовать сульфит натрия как добавку к исследуемым растворам для расширения предела обнаружения и предотвращения окисления марганца.

Заключение

Адаптирована к анализатору «Экотест-ВА» с датчиком «Модуль ЕМ-04» методика, существующая для определения Mn на других типах инверсионных анализаторов. Предложен ряд усовершенствований, позволяющих не только правильно проводить анализ, но и с более широкими, чем предложено в сборнике методик к прибору, границами обнаружения. Настойчиво рекомендуем придерживаться трех из них: «гасить» кислотность проб раствором гидрокарбоната натрия до pH = 5–6; добавлять в исследуемые пробы концентрированные растворы сульфита натрия или аскорбиновой кислоты; проводить снятие вольтамперограмм из растворов типа «Фон», «Проба», «Проба + добавка» в разных электрохимических ячейках.

1. Сборник методик измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт», 2004. 61с.

2. Выдра В., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278с.

3. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. М.: Изд-во стандартов, 2004. 20с.

4. МВИ 01.008-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов марганца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии с применением анализатора инверсионного вольтамперометрического.