

УДК 546.56+546.74+546.73

Использование вольтамперометрического метода в анализе биологических объектов

А.В. Хаданович, В.Г. Свириденко, Н.И. Дроздова

Усовершенствованные методики группового вольтамперометрического определения ионов меди, цинка, никеля, свинца и кадмия впервые позволили определить их содержание в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-7} моль/л в модельных растворах, почвах, растительных образцах и природных водах. Достоверность полученных результатов подтверждена методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Ключевые слова: медь, цинк, никель, свинец, кадмий, ионы металлов, концентрация, вольтамперометрический метод, растения, почвы.

Improved methods of group voltamperometric measuring of copper, zinc, nickel, lead and cadmium ions first allowed the definition of contents of their elements in the range of concentrations 10^{-6} – 10^{-7} moles per liter in model solutions, soils, vegetable samples and natural waters. The reliability of the results is proved by the method of atomic-absorption spectroscopy.

Keywords: copper, zinc, nickel, lead, cadmium, ions of metals, concentration, voltamperometric method, plants, soils.

Введение

Для определения микроколичеств элементов в природных объектах наряду с атомно-абсорбционным методом применяют электрохимические методы анализа, в частности, метод вольтамперометрии, с помощью которого принципиально возможно количественно определять любые соединения, способные электроокисляться или электровосстанавливаться, исследовать косвенными приемами электрохимически неактивные вещества [1]. Метод обладает высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью, доступностью и значительно более низкой стоимостью оборудования (в 10–15 раз) по сравнению с атомно-абсорбционным методом. По эксплуатационным затратам данный метод не требует никакого специального оборудования, дорогих стандартных образцов или особых производственных мероприятий, нет специальных требований к прилагаемой энергии (стабилизации силового напряжения) и качеству атмосферы лаборатории (климатизации) [2]. Многие описанные в литературе методы количественного определения элементов разработаны для отдельных ионов и во многих случаях не учитывают мешающее действие сопутствующих элементов в сложных природных объектах (в почвах, водах и растениях) [3].

Цель работы: усовершенствование методик вольтамперометрии при определении микроколичеств катионов при совместном присутствии их в биологических объектах.

Объект и методы исследования

Для вольтамперометрического определения ионов металлов были использованы образцы дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв, растения естественного фитоценоза и природные воды.

В этой связи нами выполнены исследования по совершенствованию методики группового количественного определения ионов меди, свинца, цинка, кадмия и никеля без их предварительного разделения в почвенных вытяжках и растительных образцах. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 с применением ртутного капельного электрода (в трапецидальном режиме развертки), период капания ртути 3,2 с, скорость развертки 4 мВ/с, амплитуда 8 мВ. Потенциалы на полярограммах отнесены к потенциалу донной ртути, полярографирование проводили в интервале потенциалов от 0 до -1,3 В. В качестве индифферентного электролита использовали раствор 0,1 М хлороводородной кислоты с добавлением водного раствора аммиака при различных значениях pH. Ионы свинца определяли на фоне

0,1 М раствора хлороводородной кислоты при рН 1. Регистрировались четкие полярографические пики ионов меди, цинка и кадмия при рН 5,1. Ионы никеля восстанавливались в пределах рН 8,1–8,5, максимальная высота полярографического пика отмечалась при рН 8,1.

Экспериментальные опыты показали, что хлоридно-аммиачный фон при различных значениях рН растворов обеспечивает определение ионов меди, цинка, никеля, свинца и кадмия при одновременном присутствии их в растворе [4]. Использование хлоридно-аммиачного фона при определенном значении рН позволяет фиксировать четкие полярографические пики восстановления ионов со следующими значениями потенциалов: для меди – $-0,35$ В; для кадмия – $-0,70$ В; для никеля – $-1,08$ В; для цинка – $-1,20$ В (относительно донной ртути). Минимально определяемые концентрации составили для меди $2 \cdot 10^{-6}$; цинка – $5 \cdot 10^{-7}$; никеля – $6 \cdot 10^{-7}$; кадмия – $1 \cdot 10^{-6}$; свинца – $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Для определения основных погрешностей методики совместного вольтамперометрического определения микроколичеств исследуемых катионов при различных значениях рН фонового электролита провели анализ четырех параллельных модельных растворов, каждый из которых содержал 0,417 мкг/л ионов меди и цинка, 0,364 мкг/л ионов никеля и 0,835 мкг/л ионов кадмия. Расчет дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала проводили при вероятности $P = 0,95$ [5]. Результаты расчетов свидетельствовали о достаточно высокой точности и воспроизводимости количественного определения ионов меди, цинка, никеля и кадмия, при этом доверительный интервал составил $\pm 0,011$ мкг/л; $\pm 0,012$ мкг/л при содержании меди и цинка 0,417 мкг/л; $\pm 0,028$ мкг/л при содержании кадмия 0,835 мкг/л; $\pm 0,018$ мкг/л при содержании никеля 0,364 мкг/л.

Учитывая, что в почвах и растительных объектах определению ионов меди, кадмия, никеля и цинка мешают ионы железа, так как определяемые элементы соосаждаются выпадающим гидроксидом железа, нами найдены условия определения элементов с использованием в качестве маскирующего реагента для ионов железа 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты. Использование данного реагента практически не влияло на чувствительность определения элементов, но исключало возможность их соосаждения до рН 5,1 (рисунок 1, таблица 1).

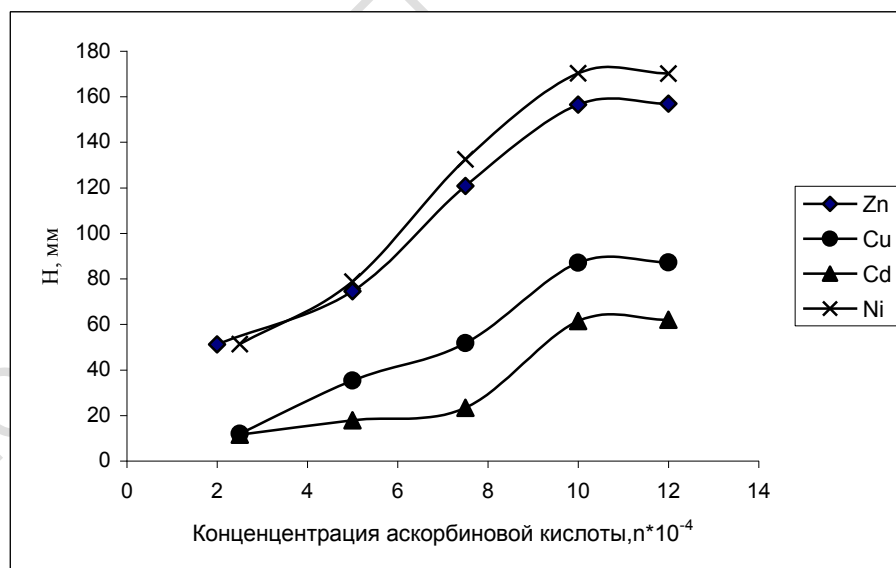


Рисунок 1 – Зависимость высоты усредненных пиков определяемых элементов от концентрации аскорбиновой кислоты

Исследуемые элементы определяли без предварительного концентрирования на 0,1 М хлоридно-аммиачном фоне в интервале рН 3–9. В присутствии аскорбиновой кислоты потенциалы восстановления ионов меди, кадмия, никеля и цинка сдвигались в более положительную область, что указывало на эффект ускорения электродного процесса восстановления комплексов ионов металлов с аскорбиновой кислотой. Полученный ход кривых можно объяснить поведением возникающих в растворе полиядерных аммиакатных комплексов металлов.

Таблица 1 – Содержание ионов железа в модельных растворах

Добавлено Fe ³⁺ , моль/л · 10 ⁻²	Найдено Fe ³⁺ , моль/л · 10 ⁻⁴	
	в присутствии 0,1 М раствора лимонной кислоты	в присутствии 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты
2,28	$\frac{4}{2}$	—
3,56	$\frac{8}{4}$	$\frac{2,5}{2}$

Примечание: над чертой – 0,5 мл кислоты; под чертой – 1 мл кислоты; - – не определено.

Потенциал полуволны для ионов меди – -0,25 В; кадмия – -0,65 В; никеля – -1,05 В; цинка – -1,18 В (относительно донной ртути). Расчет дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала, проведенный при вероятности $P = 0,95$ и $n = 4$, свидетельствовал о достаточной точности и воспроизводимости результатов анализа на стадии маскировки железа аскорбиновой кислотой. Относительная погрешность при введении 1 мл 0,1 М аскорбиновой кислоты не превышала 6,0%, стандартное отклонение составило в среднем $\pm 0,035$ мкг/л. Таким образом, оптимальным фоном для определения указанных элементов являлся хлоридно-аммиачный раствор с добавлением $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л аскорбиновой кислоты при pH 5,1–8,1.

С целью определения случайной составляющей погрешности методики на стадии устранения мешающего действия ионов железа (III) были проведены исследования на модельных растворах, содержащих $2,28 \cdot 10^{-2}$ – $5,18 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов железа (III). Для каждой концентрации проведено пять измерений. Установлено, что введение 1 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты полностью исключало влияние ионов железа (III) на количественное определение ионов меди, цинка, кадмия и никеля. Полярограммы не искажались при соотношении концентраций медь : цинк = 500:1; цинк : медь = 100:1; медь : кадмий = 250:1; кадмий : медь = 300:1; никель : цинк = 250:1; цинк : никель = 500:1.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты вольтамперометрического определения ионов меди, свинца, цинка, кадмия и никеля при совместном присутствии были подтверждены их количественным определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии (таблица 2). На основании полученных данных был разработан проект методики вольтамперометрического определения исследуемых элементов, включающий стадии перевода озоленного остатка в жидкую фазу и полярографирование аликвотных частей раствора на индифферентных фонах. Методика была апробирована для определения содержания ионов металлов в почвах (таблица 3). Для определения ионов металлов в почве использовали неселективные экстрагенты (раствор 1 н соляной кислоты и ацетатно-аммонийный раствор с pH 4,8).

Таблица 2 – Определение ионов меди, кадмия, никеля и цинка на хлоридно-аммиачном фоне вольтамперометрическим методом в модельных растворах (pH 4,2–5,1; $n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент · 10 ⁴	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	
		Вольтамперометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
Медь	1,33	$1,32 \pm 0,12$	1,34
	2,67	$2,64 \pm 0,14$	2,60
	2,20	$2,22 \pm 0,12$	2,22
Кадмий	3,30	$3,31 \pm 0,24$	3,33
	5,30	$5,30 \pm 0,25$	5,53

Цинк	2,40	2,39 ± 0,11	2,42
	4,20	4,02 ± 0,32	4,03
	5,90	5,72 ± 0,44	5,75
Никель	1,10	1,03 ± 0,12	1,06
	2,60	2,41 ± 0,24	2,43
	6,20	6,07 ± 0,52	6,10

Таблица 3 – Содержание ионов свинца, меди, кадмия и цинка в почве (мг/кг, n = 4, P = 0,95)

Вольтамперометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
Медь	
152 ± 4	150
152 ± 9	150
Кадмий	
0,34 ± 0,06	0,31
0,61 ± 0,05	0,66
Цинк	
27,3 ± 2,0	26,2
36,9 ± 1,2	38,5
Свинец	
16,3 ± 0,3	15,7
19,7 ± 0,8	18,7

Проведено количественное определение меди, цинка и никеля в растительном материале (таблица 4).

Растительный образец массой 5 г озоляли в муфельной печи при температуре красного каления (550–600°C). Озоленный остаток обрабатывали на песчаной бане 2 мл азотной и 3 мл соляной концентрированными кислотами, выпаривали до исчезновения оксидов азота, сухой остаток растворяли в 0,1 М растворе соляной кислоты. Получали четкие полярограммы для меди – -0,35 В, для свинца – -0,6 В. Затем раствор нейтрализовали раствором 0,1 М гидроксида аммония до рН 5,1 и фиксировали полярографический пик цинка – -1,18 В. При рН 8,1 на предлагаемом фоне никель восстанавливался с пиком – -1,08 В.

Таблица 4 – Совместное определение меди, никеля и цинка в растениях естественного фитоценоза (n = 4; P = 0,95)

Растение	Содержание элементов, мг/кг		
	Медь	Никель	Цинк
Мятлик луговой	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	14,8 ± 1,8
	1,6	1,5	14,5
Лапчатка гусиная	2,6 ± 0,5	3,2 ± 0,2	30,6 ± 2,4
	2,5	3,5	30,2
Клевер ползучий	1,7 ± 0,08	1,5 ± 0,1	27,5 ± 2,3
	1,8	1,6	27,0
Подорожник большой	1,8 ± 0,2	2,1 ± 0,1	17,2 ± 1,4
	1,6	2,0	17,0
Ромашка непахучая	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	10,5 ± 0,8
	2,5	3,5	10,5

Относительная ошибка вольтамперометрического определения в растительных образцах по меди составила 6,4%; по цинку – 5,7%; по никелю – 6%.

Усовершенствованную методику одновременного определения исследуемых катионов применили для их анализа в природных водах (таблица 5).

Таблица 5 – Совместное полярографическое определение меди, свинца, кадмия и цинка в природных водах (мкг/л, n = 4; P = 0,95)

Элемент	Полярографический метод			ААС	
	$x_{cp} \pm \Delta x$	S_r	Относительная ошибка, %	x_{cp}	Относительная ошибка, %
Медь	$2,41 \pm 0,05$	0,02	2,2	2,38	3,5
Свинец	$1,11 \pm 0,02$	0,02	2,3	1,07	2,9
Цинк	$45,28 \pm 0,83$	0,01	1,8	45,02	1,8
Кадмий	$0,14 \pm 0,01$	0,08	8,1	0,13	7,9

Ошибка определения находилась в пределах, допустимых полярографическим методом анализа (10%).

На основе усовершенствованных методик группового определения микроколичеств ионов металлов были выполнены исследования по определению концентрационных интервалов при поглощении их почвой и транслокации в системе почва-растение.

Заключение

Разработаны методические решения для количественного определения ионов металлов в природных объектах путем применения хлоридно-аммиачного фона при различных значениях рН растворов, маскировки ионов железа аскорбиновой кислотой, без предварительного отделения компонентов при совместном присутствии в растворах, исключающих использование приемов экстракции органическими растворителями. Усовершенствованную методику применяли для количественного определения ионов металлов в почвах, растительных образцах и природных водах.

Усовершенствованные методики группового вольтамперометрического определения ионов меди, цинка, никеля, свинца и кадмия впервые позволили определить их содержание в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-7} моль/л в модельных растворах, почвах, растительных образцах. Достоверность полученных результатов подтверждена методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Литература

1. Свириденко, В.Г. Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в природных и биологических объектах / В.Г. Свириденко, Н.И. Дроздова, Е.Л. Зыкова // Аналитика и аналитики : каталог реф. и стат. Междун. форум, Воронеж, 2–6 июня 2003 г. : в 3 т. / Ворон. гос. технол. акад. ; редкол. Я.И. Коренман. – Воронеж, 2003. – Т. 1. – С. 217.
2. Долежал, Я. Полярографический анализ минерального сырья / Я. Долежал, Й. Мусий ; под ред. Я. Долежал. – М. : Мир, 1980. – 262 с.
3. Ладонин, Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2000. – № 11 – С. 1285–1293.
4. Хаданович, А.В. Применение вольтамперометрии в изучении перехода ионов меди, никеля, цинка в системе почва – растения / А.В. Хаданович, В.Г. Свириденко, Ю.А. Пролесковский // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. Биология. – 2007. – № 6(45). – С. 101–108.
5. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель ; под ред. Ю.П. Адлера. – М. : Мир, 1994. – 267 с.