

УДК
543.55:628.4

КИСЛОВА О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У СТІЧНИХ ВОДАХ

Мета. Порівняти ефективність різних сучасних електрохімічних методів дослідження, які застосовуються для визначення концентрації важких металів у стічних водах, використовуючи дані літературних джерел.

Методика. Аналіз даних літератури щодо можливостей, переваг та недоліків вольтамперометричних, потенціометричних, кулонометричних та кондуктометричних методів дослідження вмісту важких металів у стічних водах.

Результати. Електрохімічні методи є одними з найпоширеніших сучасних методів аналізу складу стічних вод. Їх перевагами є висока селективність, низька межа реєстрації концентрацій (до 10^{-10} М для інверсійних вольтамперометричних методів), простота у виконанні, відсутність попередньої тривалої підготовки проб для аналізу, можливість проведення вимірів в мікрооб'ємах без руйнування зразків та автоматизації процесу для безперервного визначення концентрацій металів в процесі очищення стічних вод, відносно недороге обладнання, здатність визначення концентрацій декількох іонів металів в суміші.

Наукова новизна. Проведені дослідження показали, що серед електрохімічних методів дослідження найчастіше для визначення концентрації важких металів в стічних водах використовують різні варіанти вольтамперометричних методів дослідження (полярографію та різновиди інверсійної вольтамперометрії) та потенціометричних методів дослідження, зокрема з високочутливими та специфічними іоноселективними індикаторними електродами.

Практична значимість. Узагальнено теоретичний матеріал по електрохімічним методам визначення вмісту йонів важких металів у стічних водах.

Ключові слова: стічні води; важкі метали; електрохімічні методи дослідження.

Вступ. Одними з найбільш небезпечних забруднювачів природних вод є важкі метали, які містяться в значній кількості в промислових стічних водах підприємств чорної та кольорової металургії, машинобудування, електрохімічного виробництва, гірничодобувної та харчової галузі, сільського господарства [1].

Хімічний аналіз стічних вод на вміст важких металів передбачає визначення як високих концентрацій металів, так і залишкових на рівні гранично допустимих. Для цього широко застосовуються різні хімічні та інструментальні методи: тест-методи з візуальним контролем рівня концентрації металів, хроматографічні, титриметричні та гравіметричні методи, спектрофотометрія, атомно-адсорбційна та атомно-емісійна спектроскопія, рентгено-флуоресцентний аналіз. Вибір відповідного методу визначення концентрації важких металів передбачає попередній аналіз таких критеріїв, як чутливість, точність, селективність, відтворюваність, вартість [2, 3].

Окремою групою фізико-хімічних методів визначення концентрації металів в стічних водах є електрохімічні, в основі яких лежать наступні класичні методи: вольтамперометрія, потенціометрія, кулонометрія, кондуктометрія. Їх перевагами є простота у виконанні, відсутність попередньої тривалої та кропіткої підготовки проб для аналізу, можливість проведення вимірів у мікрооб'ємах та автоматизації процесу для безперервного визначення концентрацій металів в процесі очищення стічних вод, відносно недороге обладнання, можливість визначення концентрацій декількох іонів металів в суміші [1, 2].

Постановка завдання. Узагальнити та систематизувати літературні дані по застосуванню різних електрохімічних методів визначення концентрації важких металів в складі стічних вод промислових виробництв щодо їх ефективності, чутливості, селективності.

Результати дослідження. Йони важких металів є одними з основних забруднювачів вод різного типу, в першу чергу промислових стічних вод. Як свідчать дані літератури, на сьогоднішній день для визначення концентрації важких металів з електрохімічних методів найчастіше використовуються різновиди полярографії та вольтамперометрії, потенціометричні методи, кондуктометрія та кулонометрія [1–3].

Раніше для контролю вмісту іонів важких металів в широкому інтервалі концентрацій застосовувались полярографічні методи аналізу, засновані на визначенні граничного струму електровідновлення іонів до вільного стану на крапаючому ртутному електроді. Класичний метод дає можливість визначати концентрації металів в межах до 10^{-5} моль/л з похибкою до 2% та в об'ємі проби до 1 мл. Чутливість, точність і селективність методу зростають за рахунок застосування спеціальних форм напруги, що подається на полярографічний датчик, та електронних методів індикації струму. Це призвело до появи нових варіантів полярографії - осцилографічних, змінно-струмових, радіочастотних. Вони дозволяють визначати дуже малі концентрації елементів - до 10^{-8} моль/л з помилкою від 1 до 5%.

Модифікованими методами полярографії визначають низькі концентрації свинцю, цинку, міді, кадмію, нікелю (табл. 1).

Таблиця 1

Вольтамперометричні методи визначення вмісту металів в стічних водах

Електрохімічний метод	Індикаторний електрод	Перелік металів	Чутливість методу
Класична полярографія	Крапаючий ртутний	Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Zn(II)	10^{-5} М
Різновиди вольтамперометрії (в тому числі інверсійна вольтамперометрія)	Тверді мікроелектроди, що обертаються, платиновий (від -0,1 В до +1,3 В), золотий, срібний, графітовий, амальгамований плівковий	Cu(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Sb(III), Cr(III), Mo(II), Bi(III), Fe(III), Zn(II), Cr(III), Hg(II)	до 10^{-9} М
Амперометричне титрування	Тверді електроди з платини, золота, вуглецевих матеріалів (графіту, скловуглецю)	Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Sb(III), Cr(III), Zn(II)	$10^{-5} - 10^{-6}$ М

Проте через токсичність ртуті ширше застосування знаходять вольтамперометричні методи з використанням твердих обертових електродів: скловуглецевих, графітових, платинових. Також для проведення електрохімічних реакцій можна використовувати одноразові короткоживучі електроди, поверхні яких виготовлені з металів і напівпровідникових матеріалів, вкритих плівками оксидів або інших сполук. Як електроди порівняння замість донної ртуті ефективними є електроди другого роду – каломельний або хлоридсрібний [4].

Широкого застосування набули інверсійні вольтамперометричні методи аналізу, які передбачають попереднє концентрування елемента на стаціонарному електроді з подальшою реєстрацією аналітичного сигналу в одному і тому ж розчині. Це підвищує чутливість визначення до 10^{-8} – 10^{-9} моль/л, проте значно знижує швидкість проведення аналізу [5].

Аналіз багатокомпонентних систем можна здійснити за один цикл вимірювання, якщо різниця потенціалів напівхвиль елементів становить 0,2–0,3 В. Тому значна відмінність в потенціалах іонізації більшості металів дає можливість їх селективного визначення. У

більшості приладів закладено методики визначення таких металів, як мідь, свинець, кадмій, цинк, срібло, нікель, вісмут, олово та деяких інших елементів.

Метод інверсійної вольтамперометрії дає можливість визначати вміст йонів в різноманітних існуючих формах елементів, декількох компонентів одночасно в широкому інтервалі концентрацій, автоматизувати процес аналізу, є чутливим, експресним, недорогим, відносно простим [5]. Так, для йонів деяких елементів (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) нижня межа становить 10^{-9} – 10^{-10} М (табл.1).

Недоліками інверсійних електрохімічних методів є тривалість методик; неможливість використання для безперервного аналізу через здійснення послідовних стадій накопичення і розчинення; можлива втрата частини речовини в процесі концентрування або ж внесення додаткових забруднень.

Іншим різновидом вольтамперометрії є амперометричне титрування з реєстрацією граничного дифузійного струму, який протікає через розчин при електрохімічній реакції. Використання різних типів хімічних реакцій (осадження, комплексоутворення, окисно-відновні) для проведення титрування, вибір оптимального значення потенціалу, можливість регулювання рН, використання маскуючих агентів підвищують селективність даного методу та розширюють його межі застосування. Також перевагами є швидкість проведення аналізу, недороге обладнання, здатність визначення електронеактивних речовин [3].

Потенціометричні методи аналізу базуються на вимірюванні різниці потенціалів між двома електродами (індикаторним та електродом порівняння), зануреними в досліджуваний розчин. Для оперативного аналізу іонного складу стічних вод застосовують потенціометричні методи аналізу з рН-чутливими скляними та іоноселективними індикаторними електродами (табл.2). Вони мають суттєву перевагу порівнянно з іншими методами аналізу при проведенні безперервних вимірювань концентрації металів не тільки в стічних водах, але і для контролю протікання технологічних процесів, складу промивних вод в спеціально створених проточних модулях-осередках [6].

Таблиця 2

Потенціометричні методи визначення вмісту металів в стічних водах

Електрохімічний метод	Індикаторний електрод	Перелік металів	Чутливість методу
Пряма потенціометрія	Іоноселективні електроди	V(IV) в складі VO^{2+} , Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II)	10^{-2} – 10^{-7} М
Пряма потенціометрія	Ферментативні, бактеріальні	Au(II), Co(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II)	0,05–0,2 мг/л
Потенціометричне титрування	Металічні, іоноселективні електроди	Co(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Al(II)	10^{-6} М
Хронопотенціометрія, інверсійна хронопотенціометрія	Ртутний, графітовий, платиновий	Fe(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Au(II), Pt(II)	0,4–800 мкг/л

Потенціометричні методи з використанням іоноселективних електродів дозволяють проводити як безпосереднє визначення значної кількості катіонів, так і непрямий аналіз шляхом титрування з реєстрацією зміни потенціалу в реакції досліджуваного компонента з відповідним титрантом. В даний час широко використовуються промислові іоноселективні електроди для іонів K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} . Вони характеризуються високою швидкістю (зазвичай секунди-десятки секунд) і широким діапазоном вимірюваних концентрацій (10^{-1} – 10^{-5} моль/л), є простими в користуванні і недорогими, можуть

використовуватись в забарвлених, каламутних і агресивних рідинах; придатні для створення автоматизованих систем; портативні [7, 8].

Поява великої кількості нових електродів значно розширила інструментальну базу потенціометричного методу [9]. Проте недоліками іоноселективних електродів є необхідність постійного калібрування приладів, труднощі стандартизації вимірювань, відносно низька селективність ряду електродів.

Іншим електрохімічним методом дослідження вмісту йонів металів є кулонометрія, принцип дії якої полягає в вимірюванні кількості електрики, витраченої на проведення електрохімічної реакції відповідно до законів Фарадея. Найпростішим варіантом кулонометрії є електрогравиметрія, в основі якої лежить зважування електроосажденного досліджуваного елемента. Це безеталонний, проте тривалий метод, який за точністю і відтворюваністю результатів перевершує інші методи при визначенні таких металів, як Cu, Sn, Pb, Cd, Zn [1].

Перспективним є різновид кулонометричного методу аналізу з проведенням електролізу при постійному, характерному для досліджуваного йона значенні потенціалу. Концентрацію розраховують по абсолютній кількості електрики, яку отримали в результаті інтегрування струму. Особливістю методу є відсутність стандарту для проведення аналізу, що дає можливість проводити хімічну стандартизацію. Метод характеризується високою селективністю та точністю (з відносною помилкою 0,001%) та інтенсивно розвивається завдяки досягненням електроніки. Його вже використовували для визначення близько 50 електрохімічно активних елементів. Іншим сучасним різновидом методу є кулонометрія при постійному струмі для визначення малих концентрацій речовин з невеликою помилкою.

В основі кондуктометричного методу дослідження лежить вимірювання електропровідності розчинів металів, яка залежить від концентрації компонента. Перспективним методом є високочастотне титрування, що має ряд переваг, зокрема, безконтактність, оскільки електроди прикладаються до зовнішньої поверхні комірки, що дає можливість аналізувати суспензії, емульсії, каламутні розчини. Перевагами методу є висока чутливість (до 10^{-4} мг/дм³), простота і достатня точність (2 %), проте мала селективність є основним недоліком [10].

Висновок. Таким чином, для аналізу вмісту важких металів у стічних водах промислових виробництв можуть бути успішно використані різноманітні інструментальні методи. Найбільш перспективними є електрохімічні методи аналізу, які дозволяють швидко і точно визначати як високі, так і низькі концентрації важких металів. Актуальним завданням сьогодення є подальше вдосконалення електрохімічних методик визначення вмісту важких металів у воді на рівні гранично допустимих концентрацій.

References

1. Mourya, A., Mazumdar, B., Sinha, S. (2019). Determination and quantification of heavy metal ion by electrochemical method. *J. of Environmental Chem. Engineering*, 7(6): 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103459>.
2. Pujol, L., Evrard, D., Groenen-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A., Gros, P. (2014). Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water. *Front. Chem.* <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>.
3. Companys, E., Galceran, E., Pinheiro, J., Puy, J., Salaun, P. (2017). A review on electrochemical methods for trace metal speciation in environmental media. *Current Opinion in Electrochem*, 3(1): 144–162.

Література

1. Mourya A., Mazumdar B., Sinha S. Determination and quantification of heavy metal ion by electrochemical method. *J. of Environmental Chem. Engineering*. 2019. 7(6). P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103459>.
2. Pujol L., Evrard D., Groenen-Serrano K., Freyssinier M., Ruffien-Cizsak A., Gros P. Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water. *Front. Chem.* 2014. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>.
3. Companys E., Galceran E., Pinheiro J., Puy J., Salaun P. A review on electrochemical methods for trace metal speciation in environmental media. *Current Opinion in Electrochem*. 2017. No. 3(1). P. 144–162.

4. Lu, Y., Liang, X., Niyungeko, C., Zhou, J., Xu, J., Tian, G. (2018). A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, 178: 324–338.
5. Alves, G., Rocha, L., Soares, H. (2017). Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review. *Talanta*, 175: 53–68.
6. Dai, X., Wu, S., Li, S. (2018). Progress on electrochemical sensors for the determination of heavy metal ions from contaminated water. *J. Chin. Adv. Mater. Soc.*, 6: 91–111.
7. March, G., Nguyen, T., Piro, B. (2015). Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. *Biosensors*, 5: 241–275.
8. Koirala, K., Santos, J., Tan, A., Ali, M., Mirza, A. (2016). Chemically modified carbon paste electrode for the detection of lead, cadmium and zinc ions. *Sens. Rev.*, 36, 339–346.
9. Zhang, R., Zou, H., Zhang, X., Wang, X. (2019). Advances in Electrochemical Methods for Heavy Metal Determination Sensors. *DEStech Transactions on Engineering and Technol. Res.* DOI: [10.12783/dtetr/icaen201/28982](https://doi.org/10.12783/dtetr/icaen201/28982).
10. Soldatkin, O., Kucherenko, I., Pyeshkova, V., Kukla, A. et al. (2012). Novel conductometric biosensor based on three-enzyme system for selective determination of heavy metal ions. *Bioelectrochem*, 83: 25–30. doi: 10.1016/j.bioelechem.2011.08.001.
4. Lu Y., Liang X., Niyungeko C., Zhou J., Xu J., Tian G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*. 2018. No. 178. P. 324–338.
5. Alves G., Rocha L., Soares H. Multi-element determination of me-tals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes. *Talanta*. 2017. No. 175. P. 53–68.
6. Dai X., Wu S., Li S. Progress on electrochemical sensors for the determination of heavy metal ions from contaminated water. *J. Chin. Adv. Mater. Soc.* 2018. No. 6. P. 91–111.
7. March G., Nguyen T., Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. *Biosensors*. 2015. No. 5. P. 241–275.
8. Koirala K., Santos J., Tan A., Ali M., Mirza A. Chemically modified carbon paste electrode for the detection of lead, cadmium and zinc ions. *Sens. Rev.* 2016. No. 36. P. 339–346.
9. Zhang R., Zou H., Zhang X., Wang X. Advances in Electrochemical Methods for Heavy Metal Determination Sensors. *DEStech Transactions on Engineering and Technol. Res.* 2019. DOI: [10.12783/dtetr/icaen201/28982](https://doi.org/10.12783/dtetr/icaen201/28982).
10. Soldatkin O., Kucherenko I., Pyeshkova V., Kukla A. et al. Novel conductometric biosensor based on three-enzyme system for selective determination of heavy metal ions. *Bioelectrochem*. 2012. No. 83. P. 25–30. doi: 10.1016/j.bioelechem.2011.08.001.

KYSLOVA OLHA

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Department
of department of Chemistry and Electrochemical Energy,
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-0223-1860>
Scopus Author ID: 22034723000
E-mail: kievkislova@gmail.com

КИСЛОВА О. В.

Київський національний університет технологій і дизайну, Україна
**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Цель. Сравнить эффективность различных электрохимических методов исследования, применяемых для определения концентрации тяжелых металлов в сточных водах, используя данные литературных источников

Методика. Анализ данных литературы о возможностях, преимуществах и недостатках вольтамперометрических, потенциометрических, кулонометрических и кондуктометрических методов исследования содержания тяжелых металлов в сточных водах.

Результаты. Электрохимические методы являются одними из самых распространенных для анализа состава сточных вод. Среди их преимуществ следует отметить высокую селективность, низкий предел регистрации концентраций (до 10^{-10} М для инверсионных вольтамперометрических методов), простоту в исполнении, отсутствие предварительной длительной подготовки проб для анализа, возможность измерения в микрообъемах без разрушения образцов и автоматизации процесса для непрерывного определения концентраций металлов при очистке сточных вод, относительно недорогое оборудование, способность определения концентраций нескольких ионов металлов в смеси.

Научная новизна. Проведенные исследования показали, что для определения концентрации тяжелых металлов в сточных водах с наибольшей эффективностью используют различные варианты вольтамперометрических методов исследования (полярография и разновидности инверсионной вольтамперометрии) и потенциометрических методов исследования, в частности с высокочувствительными и специфическими ионоселективными индикаторными электродами.

Практическая значимость. Обобщен теоретический материал по современным электрохимическим методам определения содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах.

Ключевые слова: сточные воды, тяжелые металлы, электрохимические методы.

KYSLOVA O. V.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF THE ELECTROCHEMICAL METHODS EFFICIENCY FOR THE HEAVY METALS CONTENT STUDYING IN WASTE WATER

Purpose. Compare the various modern electrochemical research methods effectiveness used to determine the heavy metals concentration in waste water, based on the literature data.

Methodology. Analysis of literature data on the possibilities, advantages and disadvantages of voltammetric, potentiometric, coulometric and conductometric methods for the heavy metals content studying in waste water.

Findings. The electrochemical methods are the most common methods for analyzing the composition of waste water. Among their advantages, it should be noted high selectivity, low concentration registration limit (up to 10^{-10} M for stripping voltammetric methods), simplicity in execution, absence of preliminary long-term samples preparation for analysis, the ability to microvolumes measure without samples destroying and automation of the process for continuous metals concentrations determination in waste water treatment, relatively inexpensive equipment, the ability to determine the concentration of several metal ions in a mixture.

Originality. The studies have shown that most often the concentration of heavy metals in waste water determine with the using of the different modifications of voltammetric research methods (polarography and varieties of stripping voltammetry) and potentiometric research methods in particular with highly sensitive and specific ion-selective indicator electrodes.

Practical value. The theoretical material on modern electrochemical methods for the heavy metal ions content determining in waste water is generalized.

Keywords: waste water, heavy metals, electrochemical research methods.