

УДК 543.253

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ БИОГЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

В.М. Иванов, К.В. Осколок*, Г.В. Прохорова*(кафедра аналитической химии; *e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)*

В работе обсуждены литературные данные по электрохимическому мониторингу биогенных микроэлементов в природных и промышленных объектах. Особое внимание уделено вопросам определения следовых количеств ряда переходных металлов методом инверсионной вольтамперометрии после адсорбционного накопления их в виде комплексов с диметилглиоксимом на поверхности рабочего электрода. Сопоставлены аналитические возможности адсорбционной инверсионной вольтамперометрии при использовании ртутных и безртутных электродов. Статья посвящена памяти Вадима Михайловича Иванова.

Ключевые слова: адсорбционная инверсионная вольтамперометрия, ртутные и безртутные электроды, биогенные микроэлементы.

Для комфортного жизнеобеспечения организмы животных и растений извлекают из окружающей среды необходимые им химические элементы. К ним относятся порядка 65 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева [1]. Все элементы, содержание которых в организме ниже содержания железа (менее 10^{-3} %) принято называть микроэлементами, а наиболее важные из них (Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Se, Mo, I, F) биогенными [2, 3]. В табл. 1 приведены данные по среднему содержанию биогенных микроэлементов в объектах окружающей среды (природных водах, почве, атмосфере городов и др.) [4].

Несмотря на низкое содержание, микроэлементы играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов благодаря их единственной общей характерной особенности – способности функционировать в организме в малых количествах в качестве катализаторов или активаторов, участвующих в реакциях гормонов, витаминов или ферментных цепей. Микроэлементы насыщают ферментные системы и окружающие жидкости, но при высоком содержании они скорее вредны, чем благотворны. Почва – основной источник химических элементов, но, к счастью, произрастающие на ней растения совершают значительную работу по регулированию количества микроэлементов, достигающих организма животных.

Итак, живой организм страдает как от недостатка, так и от избытка микроэлементов. Любые отклонения от нормы могут привести к свойственным данной местности (эндемическим) заболеваниям. Поэтому очень важно контролировать содержание микроэлементов не

только в объектах окружающей среды (табл. 1), но и в пищевых продуктах, лекарственных препаратах и т.д.

Объекты, в которых необходимо контролировать содержание микроэлементов, значительно различаются не только по качественному и количественному составу, но и по составу матрицы, и агрегатному состоянию, что неизбежно отразится на стадии пробоотбора и пробоподготовки и, в конечном итоге, повлияет на правильность полученных результатов.

Каким же должен быть метод анализа, позволяющий правильно и надежно контролировать содержание микроэлементов? Необходим метод, обладающий совокупностью следующих характеристик:

высокая чувствительность, т.е. низкий предел обнаружения;

высокая точность, т.е. высокая правильность и воспроизводимость результатов определения;

высокая скорость определения (при этом желательна возможность одновременного определения нескольких элементов, т.е. необходим многоэлементный метод анализа);

достаточно широкий интервал линейной зависимости интенсивности аналитического сигнала (любое химическое или физическое свойство, например оптическая плотность раствора, функционально связанное с концентрацией определяемого компонента) от концентрации определяемого микроэлемента;

универсальность относительно природы анализируемого объекта;

возможность автоматизации;

доступность и низкая стоимость оборудования.

Т а б л и ц а 1

Среднее содержание биогенных микроэлементов в окружающей среде [4]

Микроэлемент	Биосфера, %	Океаны, мкг/м ³	Почва, мг/кг	Морская вода, мг/л	Пресная вода, мг/л	Атмосфера городов, мкг/м ³
Co	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	1–40	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2,0 \cdot 10^{-6}$	0,38
Ni	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	2–20	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,32
Cu	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2–100	$< 3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$	1,2
Mn	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	200–3000	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$	0,76
Zn	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	3–50 мкг/кг	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$	2,2
Se	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,1–2,0	$0,5$ – $2,0 \cdot 10^{-4}$	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	2,2
Mo	–	$6,1 \cdot 10^{-6}$	0,5–40	0,01	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	0,01
I	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1–40	0,05	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,14
F	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,3 мг/л	10–100	1,3 мг/л	$\sim 0,1$	–

Одним из немногих методов, отвечающих перечисленным требованиям, является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) – stripping voltammetry (SVA). Одной из важнейших стадий инверсионной вольтамперометрии является стадия предварительного концентрирования определяемого компонента (обычно это ион) на поверхности индикаторного электрода. В результате становится возможным достижение предела обнаружения порядка 10^{-10} – 10^{-11} М.

Для снижения предела обнаружения можно использовать два варианта предварительного концентрирования – электролитическое и адсорбционное. Электролитически на поверхности индикаторного электрода можно сконцентрировать только электроактивные металлы или их ионы, которые восстанавливаются в интервале поляризации ртутного индикаторного электрода, зависящего от рН фонового раствора и природы растворителя. Это в значительной мере усложняет и ограничивает возможности применения этого варианта концентрирования.

Предварительное адсорбционное концентрирование успешно применяют для инверсионного вольтамперометрического определения следов веществ, которые невозможно сконцентрировать на электроде в результате электролиза. К ним относятся не только органические соединения, но и ионы металлов, малорастворимых в ртути, а также ионы, не являющиеся электроактивными

в диапазоне потенциалов поляризации ртутного электрода. Для определения ионов таких металлов методом катодной инверсионной вольтамперометрии их можно сконцентрировать на поверхности стационарного ртутного электрода в виде комплекса с поверхностно-активным органическим лигандом. В качестве таких лигандов пригодны органические реагенты с O- или N-донорными (8-гидроксихинолин, диоксими, гидроксиазосоединения) и S-донорными (дитиокарбаминаты, меркаптохинолин) атомами [5].

Органический реагент, пригодный для эффективного концентрирования ионов металлов на поверхности ртутного электрода, должен:

1) обладать поверхностно-активными свойствами, т.е. он должен либо хемосорбироваться, либо адсорбироваться на электроде (желательно, чтобы адсорбция проходила быстро и обратимо);

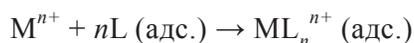
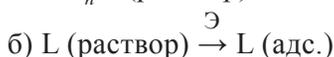
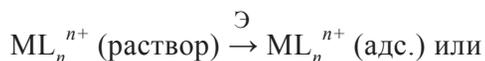
2) селективно взаимодействовать с определяемым ионом (реакция комплексообразования должна протекать быстро);

3) образовывать устойчивый адсорбирующийся на поверхности индикаторного электрода комплекс, обладающий свойствами, пригодными для прямого или косвенного определения иона металла.

Последнее требование означает, что при катодной развертке потенциала из адсорбированного комплекса должен восстанавливаться либо центральный атом (механизм I, пригодный для

прямого определения ионов металла), либо лиганд (механизм II, пригодный для косвенного определения ионов металла). Иногда адсорбированный комплекс катализирует выделение водорода (механизм III, также пригодный для аналитических целей). Как это выглядит схематически показано ниже [5].

1. Стадия адсорбционного концентрирования



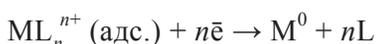
Трудно сказать, какой из этих двух вариантов наиболее предпочтителен [5], особенно если скорости адсорбции и химической стадии сравнимы. Но в ряде случаев незначительное различие электрокапиллярных кривых ртутного электрода в растворе свободного лиганда и комплекса указывает на то, что более вероятен вариант (б).

2. Стадия регистрации катодной инверсионной вольтамперограммы

Эта стадия может протекать по трем различным механизмам.

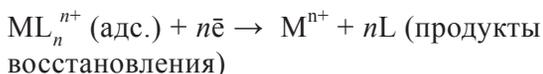
М е х а н и з м I

Восстановление иона металла из адсорбированного комплекса:



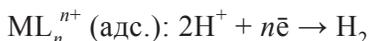
М е х а н и з м II

Восстановление лиганда из адсорбированного комплекса:



М е х а н и з м III

Каталитическое выделение водорода:



Уникальным методом одновременного определения следовых количеств таких близких по свойствам элементов, как Ni и Co, является адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с использованием α -диоксимов. Особое место среди них занимает реагент Чугаева – диметилглиоксим (ДМГ). Первые сообщения о его применении для определения микроколичеств Ni и Co появились в конце 60-х годов прошлого сто-

летия [6]. В результате систематического изучения зависимостей потенциалов и высот пиков Ni и Co от состава, концентрации и pH буферного раствора, концентрации диметилглиоксима, потенциала и времени предварительного концентрирования, площади поверхности электрода найдены оптимальные условия одновременного определения Ni и Co, использованные для анализа ряда природных объектов [5]. Позднее диметилглиоксим применили для определения Cu и одновременного определения Cu, Ni и Co [7].

Интерес к диметилглиоксиму не ослабевает до сих пор. Причин для этого немало. Высокая адсорбционная способность диметилглиоксима на поверхности ртутного электрода позволила достичь весьма низких пределов обнаружения Ni и Co при относительно коротком времени концентрирования. Их пики четко выражены и достаточно хорошо разделены: в интервале соотношений концентраций Ni и Co от 1:10 до 10:1 разность потенциалов пиков составляет около 100 мВ. Это позволяет одновременно определять Ni и Co в разнообразных природных объектах. Большинство других металлов при их естественном содержании в природных объектах не мешают определению из-за огромного различия в чувствительности. Очень важно, что при анализе жидких проб (воды любых типов, вытяжки из почв, соки, напитки) обычно не требуется пробоподготовка, за исключением разбавления и, иногда, УФ-облучения для разрушения природных органических лигандов.

Методики определения Ni и Co с использованием адсорбционного накопления в виде диметилглиоксиматов отличаются не только высокой чувствительностью и селективностью, но и высокой воспроизводимостью и правильностью результатов. Кроме того, они просты, надежны и дешевы, поскольку не требуется дорогостоящее оборудование [8]. Именно эта совокупность характеристик позволила использовать методику определения Ni и Co в реальных природных водах в качестве лабораторной работы в практикуме для обучения студентов старших курсов (химиков и экологов) в одном из университетов Испании (Univ. Las Palmas de Gran Canaria) [9].

Роль диметилглиоксима в достижении столь высокой чувствительности определения Ni и Co (в ряде работ [10] приведены пределы обнаружения на уровне 10^{-10} – 10^{-11} М при времени концентрирования 120–300 с) до сих пор является предметом разногласий и споров. Но если отвлечься от деталей предлагаемых механизмов электродного процесса, можно выделить главное – поми-

мо адсорбционных явлений в этой системе проявляются каталитические эффекты. Возможные механизмы электродного процесса с участием диметилглиоксиматов Ni и Co обсуждены в обзорной статье [10]. Существующие разногласия в трактовке механизма электродного процесса ни в коей мере не мешают успешному применению диметилглиоксима для разработки высокочувствительных, селективных и точных методик одновременного определения микроколичеств Cu, Ni и Co, а также одновременного определения микроколичеств Co и значительно преобладающих количеств Ni. Последнее важно для ряда типов морских вод, содержащих 50–70-кратные избытки Ni относительно Co.

Для изготовления индикаторного электрода для вольтамперометрии традиционно используют металлическую ртуть. Это обусловлено тем, что из-за высокого перенапряжения водорода ртуть почти идеально поляризуема в широком интервале катодных потенциалов, что позволяет даже в кислых растворах регистрировать токи при потенциалах до $-1,5$ В. Кроме того, агрегатное состояние ртути позволяет легко и практически идеально воспроизводить площадь поверхности ртутного электрода любой конструкции (капающего, стационарного или статического капельного). Это очень важно и при изучении механизма адсорбционных процессов, и при выборе условий их применения для анализа конкретных объектов.

Практически единственный недостаток ртути – весьма высокая токсичность ее паров. Из-за ужесточения требований к нормам содержания ртути в окружающей среде в ряде европейских стран активно вели поиск заменителей ртути для изготовления индикаторных электродов в целях определения микроколичеств элементов после адсорбционного концентрирования. В результате проведенных исследований предложены три вида безртутных электродов – цельнометаллические, пастовые и электроды с металлическим покрытием [11].

Цельнометаллические электроды, промышленно изготавливаемые из металлического иридия [12] и сплава Bi–Ag (1:1 по массе) [13], широкого применения не нашли: электроды дорогие, а чувствительность определения довольно низкая.

Пастовые электроды изготавливают на основе углеродной пасты, пластифицированной глицерином и жидким парафином. Для этого в смеси расплавленного парафина [14] или нуйола [15] с тонким графитовым порошком вводят катионообменную смолу и из еще не остывшей пасты формируют электрод нужной формы и размера [14].

Основное достоинство таких электродов – возможность их использования для анализа не только водных растворов, но и растворов в других полярных растворителях. Следует отметить еще один важный момент. Если в неостывшую пасту ввести диметилглиоксим, то с помощью изготовленного из нее электрода можно одновременно определять по каталитическим токам водорода до $n \cdot 10^{-10}$ М Ni^{2+} и Co^{2+} при соотношении от 1:100 до 100:1.

Новейшей конструкцией пастового электрода является электрод на основе многослойных углеродных нанотрубок [16]. В оптимизированных условиях с его помощью можно определять Ni(II) в интервале концентраций $8,0 \cdot 10^{-9}$ – $9,0 \cdot 10^{-5}$ М при времени накопления 120 с. Электрод применяют для определения массовой доли никеля в нефтяных продуктах.

Электроды с металлическим покрытием. Вместо ртути пытались использовать Au, Pt, Ir [17, 18], но ни один из этих металлов не смог стать полноценным заменителем ртути. Примеры использования безртутных электродов для анализа природных и промышленных объектов приведены в табл. 2 [13, 14, 19–23]. Из этих данных видно, что весьма часто при применении безртутных электродов для достижения желаемых пределов обнаружения требуется проводить адсорбционное накопление в течение более длительного времени – иногда 600–1200 с, а не 5–20 с, как в случае статического ртутного электрода [8]. Поэтому не удивительно, что периодически появляются сведения об использовании и ртутных электродов. Так, для определения следов Pd(II) применяют цилиндрический серебряный электрод, покрытый пленкой ртути, с рабочей поверхностью $8,7$ мм². При накоплении в течение 60 с при $-0,45$ В на фоне $0,5$ М ацетатного буферного раствора (рН 4,4), содержащего $2,0 \cdot 10^{-4}$ М ДМГ, достигнут предел обнаружения $1,4 \cdot 10^{-9}$ М [24]. При использовании статического ртутного электрода получены важные сведения о механизме адсорбции и восстановлении комплекса Pd(II) с ДМГ [25], проведен также длительный контроль, в результате которого получены надежные и интересные данные по влиянию ежедневного всасывания Ni(II) на бионакопление, массу и длину тела рыбы семейства тилапиевых [26].

Таким образом, продолжается работа по созданию новых индикаторных электродов, изучению механизмов адсорбционных процессов различных аналитов на их поверхности, а также выбору

Т а б л и ц а 2

Примеры использования безртутных электродов для определения биогенных микроэлементов в природных и технологических объектах

Объект	Элемент ($E_{\text{пик}}$), $c_{\text{мин}}$, $t_{\text{адс.}}$	Условия определения (фон, $E_{\text{адс.}}$)	Литература
Электрод пастовый (графит–нуйол)			
Этанол для топлива	Ni (–0,87 В), $2 \cdot 10^{-9}$ М, 1200 с	$2,5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9), $1 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, –0,7 В	14
Электроды с пленкой висмута			
Железная руда, фосфорные удобрения	Ni (–0,95 В), $1 \cdot 10^{-8}$ М, Co (–1,1 В), $1 \cdot 10^{-10}$ М, 60 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, –0,7 В	19
Железная руда, речная вода	Ni (–0,9 В), $1,7 \cdot 10^{-9}$ М, Co (–1,1 В), $1,2 \cdot 10^{-9}$ М, 150 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $8 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ, –0,7 В	20
Почва	Co (–1,12 В), $1,2 \cdot 10^{-9}$ М, 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,2), $5 \cdot 10^{-5}$ М ДМГ; –0,72 В	21
Грунтовые воды	Ni (–0,95 В), $1 \cdot 10^{-7}$ М (600 с), $1 \cdot 10^{-8}$ М (900 с)	0,01 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,0), $1 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, –0,7 В	22
Стоки металлургического производства	Ni (–0,95 В), $1 \cdot 10^{-7}$ М, Co (–1,08 В), $1 \cdot 10^{-8}$ М, 300 с	0,01 М $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 11), $4 \cdot 10^{-2}$ М ДМГ, –0,7 В	13
Электроды с пленкой свинца			
Дождевая вода, чай	Ni (–0,95 В), $1 \cdot 10^{-9}$ М, Co (–1,1 В), $2,8 \cdot 10^{-10}$ М, 120 с	0,1 М $\text{NH}_3 + 0,1$ М пиперазин-N,N'- бис(2-этансульфоновая) кислота (рН 7,4), $5 \cdot 10^{-3}$ М ДМГ, –0,7 В	23

условий их применения для анализа конкретных систем. По совокупности характеристик адсорбционная инверсионная вольтамперометрия до сих пор остается одним из наиболее сбалансиро-

ванных, эффективных и востребованных методов электрохимического мониторинга биогенных микроэлементов в природных и промышленных объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. Химический элементный состав организмов и периодическая система элементов Д.И. Менделеева // Тр. БИОГЕЛ АН СССР. 1935. Т. 3. С. 63.
- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М., 1994.
- Эмели Дж. Элементы. М., 1993.
- Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М., 2004.
- Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 219.
- Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В. // ЖАХ. 1968. Т. 23. № 11. С. 1666.
- Прохорова Г.В., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 235.
- Прохорова Г.В., Шпигун Л.К., Гармаш А.В., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 5. С. 313.
- Herrera-Mellian J.A., Dona-Rodriguez J.M., Hernandez-Brito J. // J. Chem. Educ. 1997. Vol. 74. N 12. P. 1444.
- Mairanovskii S.G., Prokhorova G.V., Osipova E.A. // J. Electroanal. Chem. 1989. Vol. 266. P. 205.
- Борисов И.С., Прохорова Г.В., Статкус М.А., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 5. С. 263.
- Wang J., Adeniyi K., Kounaves P. // Electroanalysis. 2000. Vol. 12. P. 345.
- Mikkelsen Q., Skogvold S., Schroder K., Gjerde M., Aarhaug T. // Electroanalysis. 2003. Vol. 8. P. 679.
- Takeuchi R.M., Santos L.A., Padilha M., Stradiotto R.N. // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 584. P. 295.
- Gonzalez P., Cortinez V.A., Fontan C.A. // Talanta. 2002. Vol. 58. P. 679.
- Cheng L. // Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). 2012. Vol. 28. P. 487.
- Achterberg E.R., Braungardt C. // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 400. P. 381.
- Wang J., Tian B. // Anal. Chem. 1993. Vol. 65. P. 1529.
- Hutton E., Elteren T., Ogorevc B., Smyth R. // Talanta. 2004. Vol. 63. P. 849.
- Krolicka A., Bobrowski A. // Electroanalysis. 2003. Vol. 15. P. 1859.
- Hutton E., Hocevar S., Ogorevc B. // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 537. P. 285.

22. *Legeai S., Bois S., Vittori O.* // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 591. P. 93.
23. *Korolczuk M., Tuszczyk K., Grabarczuk M.* // Electrochem. Comm. 2005. Vol. 7. P. 1185.
24. *Bobrowski A., Gawlicki M., Mirceski V., Spasovskii F., Zarebski J.* // Electroanalysis. 2009. Vol. 21. P. 36.
25. *Ramirez S., Gordillo G.J.* // J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 629. P. 147.
26. *Vargas A.M.M., Paulino A.T., Nozaki J.* // Toxicological and Environmental Chem. 2009. Vol. 91. P. 751.

Поступила в редакцию 12.09.16

ELECTROCHEMICAL MONITORING OF BIOGENIC MICROELEMENTS

V.M. Ivanov, **K.V. Oskolok***, **G.V. Prokhorova**

*(analytical chemistry division, *e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)*

This paper reviews literary data on electrochemical monitoring of biogenic microelements in the natural and industrial subjects. Special attention is paid to questions of determination of traces of a number of the transition metals by stripping voltammetry after adsorption enrichment of these elements as dimethylglyoxime complexes on the surface of the working electrode. Analytical possibilities of the adsorption stripping voltammetry with use of mercury-based and mercury-less electrodes are compared.

Article is devoted to Vadim Mikhailovich Ivanov's memory.

Key words: adsorption stripping voltammetry, mercury and mercury-less electrodes, biogenic microelements.

Сведения об авторах: *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук; *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); *Прохорова Галина Васильевна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.