

УДК 543;55.054.1:546.73,74

**В.А. Копилевич<sup>1</sup>, В.И. Максин<sup>1</sup>, И.В. Суровцев<sup>2</sup>,  
В.М. Галимова<sup>1</sup>, Т.К. Панчук<sup>1</sup>, В.В. Манк<sup>3</sup>**

**ИНВЕРСИОННО-ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ НИКЕЛЯ  
И КОБАЛЬТА В ВОДАХ**

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования  
Украины, г. Киев;

<sup>2</sup>Международный научно-учебный центр информационных  
технологий и систем НАН и МО Украины, г. Киев;

<sup>3</sup>Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина  
galimovav@yandex.ua

*Разработана методика измерений микроконцентраций никеля и кобальта в водных растворах и природной воде при помощи импульсной инверсионной хронопотенциометрии с достаточной воспроизводимостью и точностью по критериям метрологической аттестации.*

**Ключевые слова:** кобальт, никель, природные и питьевые воды, экологический мониторинг, электрохимический метод анализа.

**Введение.** Миграция никеля и кобальта, как и других микроэлементов, носит сложный характер. С одной стороны, эти элементы мигрируют из почвы в растения, поверхностные и подземные воды, с другой – их количество в почве может изменяться вследствие выветривания почвенных минералов, минерализации органических остатков растений и микроорганизмов, а также за счет поступления с атмосферными осадками и удобрениями [1 – 3]. Поэтому в кругообороте никеля и кобальта контроль их концентрации в водах является актуальной задачей.

Среднее содержание никеля в поверхностных и подземных водах нерудных районов составляет 0,01 – 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, но этот показатель может значительно возрасти в водах, расположенных вблизи его

© В.А. Копилевич, В.И. Максин, И.В. Суровцев, В.М. Галимова, Т.К. Панчук,  
В.В. Манк, 2015

месторождений, предприятий по добыче и переработке. Концентрация и формы нахождения никеля в водных системах зависят от соотношения следующих процессов: коагуляции, осаждения, сорбции, комплексообразования и хелатообразования с растворимыми органическими и неорганическими лигандами. Известны также случаи перераспределения неорганических форм никеля в природных водах [2] под влиянием сточных вод промышленных предприятий вследствие интенсификации комплексообразования никеля и его миграции.

В то же время никель – необходимый микроэлемент в организме человека, в частности для регуляции обмена ДНК. При дефиците никеля увеличивается выделение из организма железа и кальция, происходят нарушения в углеводном и липидном обмене, повышается концентрация холестерина. Кроме того, отмечаются задержка роста, снижение уровня гемоглобина, нарушение репродуктивной функции у мужчин и женщин, нарушение работы молочных желез у кормящих матерей, снижение активности клеток противоопухолевого иммунитета [4]. Однако его поступление в организм в избыточных количествах также может представлять опасность для здоровья.

Кобальт тоже относится к числу биологически активных элементов и всегда содержится в организмах животных и в растениях. Входя в состав витамина  $B_{12}$ , он очень активно влияет на поступление азотистых веществ, повышение содержания хлорофилла и аскорбиновой кислоты. Кроме того, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. У наблюдаемых пациентов наиболее характерными проявлениями дефицита кобальта и его органически связанной формы витамина  $B_{12}$  являются анемии. Также были отмечены дегенеративные изменения в спинном мозге, неврологические симптомы, гиперпигментация кожи. Вместе с тем соединения кобальта при повышенных концентрациях достаточно токсичны. Хронические интоксикации характеризуются заболеваниями верхних дыхательных путей, бронхов. Могут развиваться аллергические симптомы: бронхиальная астма, аллергодерматозы и так называемая "кобальтовая кардиомиопатия" [1, 4].

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация  $Co(II)$  колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в  $1 \text{ дм}^3$ , среднее содержание в морской воде –  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ . В природные воды соединения кобальта попадают в результате их выщелачивания из медно-колчедановых и других руд, из почв при разложении орга-

низмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Соединения кобальта в водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями рН. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями, в том числе с органическими веществами природных вод.

По нормативам [5, 6] содержание никеля в воде источников централизованного водоснабжения регламентируется от 20 до 100, а для кобальта – от 10 до 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Для питьевой воды нормативное содержание никеля составляет < 20, а для кобальта – < 100 мкг/дм<sup>3</sup> [7]. В действующем СанПиНе [8] данные по никелю и кобальту не представлены.

Для определения следовых количеств никеля и кобальта в водах и биологических объектах применяют спектральные и комбинированные методы [5, 6, 9]. Однако основными ограничениями их широкого применения для экологического мониторинга токсикантов являются высокая стоимость самого оборудования и его обслуживания [10], а также сложность методик пробоподготовки и измерения. В этом отношении некоторые преимущества имеют электрохимические методы измерения концентрации никеля и кобальта.

Цель данной работы – определение возможностей метода хронопотенциометрии для измерения микроконцентраций никеля и кобальта в водных растворах и природной воде.

**Методика эксперимента.** Определение содержания металла в воде при помощи инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) заключается в электрохимическом концентрировании элемента из раствора на измерительном электроде с последующим вычислением потенциалов его растворения во времени (инверсии) при заданном сопротивлении в цепи окисления. Время инверсии ионов металла прямо пропорционально их концентрации при постоянных электрохимических параметрах измерения [10 – 12]. При инверсии на измерительный электрод подаются значения заданного потенциала напряжения растворения металлов и на этот сигнал накладываются прямоугольные импульсы с постоянным приростом потенциала и продолжительностью во времени. Общая схема выполнения измерений модифицированным методом импульсной ИХП приведена в работе [13].

Перед проведением измерений всю лабораторную посуду обрабатывали хромовой смесью и концентрированным раствором HNO<sub>3</sub>,

промывали дистиллированной водой, затем бидистиллятом и высушивали. Отбор и хранение проб воды проводили согласно ДСТУ ISO 5667-3-2001 – ДСТУ ISO 5667-19:2007. Пробы отбирали в полиэтиленовые или стеклянные бутылки емкостью 0,1 – 0,5 дм<sup>3</sup> и консервировали соляной кислотой (0,5 см<sup>3</sup> конц. HCl на 0,1 дм<sup>3</sup> пробы). Для анализа пробу воды (0,1 дм<sup>3</sup>) переносили в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup> и выпаривали до 2 – 3 см<sup>3</sup>. Добавляли 1 – 3 см<sup>3</sup> конц. HNO<sub>3</sub>, 1 – 3 см<sup>3</sup> 33% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и оставляли на один час. Затем выпаривали на водяной бане до состояния влажных солей. Остаток солей растворяли в 2М HCl и количественно переносили в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> [14].

Градуировочные растворы с концентрацией 10,0; 1,0 и 0,1 мкг/см<sup>3</sup> готовили разбавлением стандартных растворов Ni(II) (МСО 0144:2000, ДСЗУ 022.83-98) и Co(II) (МСО 0137:2000, ДСЗУ 022.78-98). Непосредственно перед измерением элементов готовили фоновый электролит, который состоял из раствора А ( 2М HCl + 0,1М NaSCN + 0,4М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и раствора Б (4М NH<sub>4</sub>OH) в соотношении 3 : 2. Аналогичные операции проводили при определении концентрации Co(II).

При проведении исследований хронопотенциометрическим методом использовали электрохимическую ячейку, которая состояла из штатива, измерительного (золотой твердотельный) и сравнительного (хлорсеребряный) электродов, магнитной мешалки, электролизера (химический стакан вместимостью 10 – 25 см<sup>3</sup>) и перемешивающего элемента.

Перед началом эксперимента рабочую поверхность измерительного электрода шлифовали сульфатом кальция (химически осажденным), тщательно промывали бидистиллированной водой; сравнительный электрод заполняли раствором 2М HCl. Электроды погружали в фоновый раствор электролизера, который устанавливали на магнитную мешалку. Концентрации Ni(II) и Co(II) измеряли методом стандартных добавок в модельных растворах в диапазоне концентраций 1,0 – 0,001 мкг/см<sup>3</sup>. Параметры электролиза на золотом электроде приведены в табл. 1.

Значения массовой концентрации  $\rho$  (мг/дм<sup>3</sup>) никеля или кобальта в пробе воды определяли методом добавки известной массы стандартного образца ионов элемента. Массовую концентрацию элемента в объекте окружающей среды рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{t_{\text{п}} - t_{\text{ф}}}{t_{\text{д}} - t_{\text{п}}} \cdot m \cdot k,$$

где  $t_{\text{п}}$  – время инверсии пробы,  $t_{\text{ф}}$  – время инверсии фона,  $t_{\text{д}}$  – время инверсии добавки, с;  $m$  – масса внесенной добавки, мкг;  $k$  – переводной коэффициент (для расчета концентрации элемента в пробе объекта по значению его концентрации в электрохимической ячейке).

*Таблица 1. Параметры электролиза для измерения концентраций Ni(II) и Co(II) в водных растворах*

Параметры электролиза	Ni(II)	Co(II)
Потенциал регенерации, В	0,350	0,050
Продолжительность регенерации, с	120	120
Потенциалы концентрирования, В	-0,600 ÷ 0,200	-1,4 ÷ -0,100
Сопротивление, кОм	150	150
Продолжительность концентрирования, с	15 – 210	15 – 210

В качестве примера приведены результаты измерения концентрации Co(II) в модельных растворах (табл. 2). Установлено, что граница абсолютной погрешности измерения концентрации кобальта не превышает  $\pm 0,2\text{С}$ , относительная погрешность в зависимости от концентрации колеблется от 1,6 до 16,6 ÷ 21,2%. Для никеля такая граница абсолютной погрешности измерения концентрации не превышает  $\pm 0,3\text{ С}$ . Это свидетельствует, что разработанные способы определения концентрации Ni(II) и Co(II) импульсной ИХП соответствуют метрологическим критериям аттестации измерения микроконцентраций элементов в диапазоне от 0,001 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [14].

При электрохимическом определении Ni(II) и Co(II) в пробах воды при использовании фона в составе растворов А (2М НСl + 0,1М NaSCN + 0,4М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и Б (4М NH<sub>4</sub>OH) образуются комплексные соединения никеля и кобальта, потенциалы инверсии которых значительно отличаются от потенциалов железа и марганца.

Таблица 2. Погрешности измерений концентраций Со (II) в модельных растворах

Погрешность измерений	Концентрация кобальта в модельных растворах, мкг/см <sup>3</sup>			
	1,0	0,1	0,01	0,001
Измерение 1, мкг/см <sup>3</sup>	1,082	0,0892	0,01210	0,001155
Измерение 2, мкг/см <sup>3</sup>	1,150	0,1185	0,00890	0,000893
Измерение 3, мкг/см <sup>3</sup>	1,196	0,0702	0,00767	0,000895
Измерение 4, мкг/см <sup>3</sup>	1,035	0,0924	0,01009	0,000920
Измерение 5, мкг/см <sup>3</sup>	1,016	0,1115	0,01200	0,001130
Среднее значение, мкг/см <sup>3</sup>	1,096	0,0964	0,01015	0,000999
Среднеквадратическое отклонение	0,076	0,0192	0,00193	0,000132
Граница абсолютной погрешности, мкг/см <sup>3</sup>	± 0,196	± 0,0493	± 0,00497	± 0,000340
Абсолютная погрешность, мкг/см <sup>3</sup>	0,096	– 0,0036	0,00015	– 0,000002

**Результаты и их обсуждение.** В качестве реальной пробы для исследований использовали днепровскую водопроводную воду, содержание которой определяли при помощи импульсной ИХП по методике, представленной выше. Данные измерений сравнивали с таковыми, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии [9] (табл. 3).

В результате был установлен достаточный уровень совпадения данных измерения концентрации никеля и кобальта в образцах воды, полученных разными методами анализа.

Разработанная методика определения концентраций никеля и кобальта апробирована также при расчете количества добавок никеля и кобальта в водах различных категорий методом "введено – найдено" (табл. 4).

Таблица 3. Сравнение результатов измерений концентрации Ni(II) и Co(II) в пробах днепровской водопроводной воды различными методами

Ион, мкг/ см <sup>3</sup>	Метод ИХП				Атомно-абсорбционный метод			
	Проба			Среднее значение	Проба			Среднее значение
	1	2	3		1	2	3	
Ni <sup>2+</sup>	0,021	0,018	0,019	0,019± 0,003	0,017	0,019	0,014	0,017± 0,005
Co <sup>2+</sup>	0,068	0,067	0,065	0,067± 0,002	0,077	0,071	0,072	0,073± 0,004

Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной точности и воспроизводимости результатов определения никеля и кобальта в предложенных условиях. Нижний предел определения элементов установлен на уровне 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4. Результаты измерений внесенных добавок никеля и кобальта в водах ( $P=0,95$ ;  $n=4$ )

Вода	Введено	Найдено	Погрешность
Дистиллированная	Ni <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		
	0,050	0,049 ± 0,0098	– 0,001
Водопроводная	Co <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		
	0,01	0,0096 ± 0,0008	– 0,0004

Измерение чувствительности аналитического сигнала Ni(II) представлено на примере анализа вод с минимальной концентрацией иона металла (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения никеля в образцах воды

Вода	Концентрация никеля, мг/дм <sup>3</sup>		
	1-й отбор	2-й отбор	Среднее содержание
Озерная (с. Снитынка, Фастовский р-н)	0,0056	0,0045	0,00505
Колодезная (с. Снитынка, Фастовский р-н)	0,0049	0,0037	0,0043

Инверсионно-хронопотенциометрическое определение микроколичеств никеля и кобальта [14] позволит проводить экологический контроль этих элементов в воде различного природного происхождения в диапазоне от 0,001 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует регламентированным концентрациям ионов Ni(II) и Co(II) для источников воды. Таким образом, наиболее перспективным аналитическим методом является импульсная инверсионная хронопотенциометрия, которая используется в работе современного анализатора солей тяжелых металлов М-ХА1000-5 с применением Интернет-технологий [13]. Она имеет надежные метрологические показатели, отличается высокой точностью и селективностью, что позволяет проводить оценку состояния загрязнения водных экосистем на содержание следовых количеств тяжелых металлов и решать проблемы экологического мониторинга токсикантов [14].

**Выводы.** Разработана методика измерений микроконцентраций никеля и кобальта в водных растворах и природной воде при помощи импульсной инверсионной хронопотенциометрии с достаточной воспроизводимостью и точностью по критериям метрологической аттестации.

**Резюме.** Розроблено методику вимірювань мікроконцентрацій нікелю та кобальту водних розчинах та природній воді за допомогою імпульсної інверсійної хронопотенціометрії з достатньою відтворюваністю та точністю за критеріями метрологічної атестації.

*V.A. Kopilevich, V.I. Maksin, V.M. Galimova,  
I.V. Surovchev, T.K. Panchuk, V.V. Mank*

## **INVERSION CHRONOPOTENTIOMETRY ANALYSIS OF MICRO QUANTITIES OF NICKEL AND COBALT IN THE WATER**

### Summary

Method for measuring microconcentrations of nickel and cobalt in aqueous solutions and natural water using pulsed stripping chronopotentiometry has been developed. Technique has been characterized sufficient reproducibility and high accuracy according to metrological certification criteria.



## Список использованной литературы

- [1] *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат., Ленингр. отд-ние, 1987. – 142 с.
- [2] *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М., 1983. – 272 с.
- [3] *Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
- [4] *Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А.В.* Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. – СПб. : Наука, 2008. – 544 с.
- [5] *ДСТУ 4808:2007.* Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
- [6] *Рекомендації ВООЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality. Recommendations.* – Geneva: World Health Organization, 1993. – Vol. 1. – 188 p.
- [7] *ДСТУ 7525:2014.* Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 26 с.
- [8] *ДСанПІН 2.2.4-171-10.* Державні санітарні норми і правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною." – Наказ МОЗ України від 12.05.2010, № 400.
- [9] *Лурье Ю. Ю.* Унифицированные методы исследования качества вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
- [10] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Суровцев И.В.* // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. – 1999. – Вип. 13. – С. 61–72.
- [11] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р.* // Там же. – 2000. – Вип. 32. – С. 204–209
- [12] *Пат. 56623 Україна, МПК G01N 27/48 / І.В. Суровцев, І.А. Мартинів, В.М. Галімова, О.В. Бабак.* – Опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.
- [13] *Пат. 104062 Україна, МПК G01N 27/48 / І.В. Суровцев, В.А. Копілевич, В.М. Галімова, І.А. Мартинов, О.В. Бабак.* – Опубл. 25.12.2013, Бюл. №24.
- [14] *Методика МВВ 081/36-0762-11.* Виконання вимірювання масової концентрації ртуті, миш'яку, нікелю та кобальту у воді методом інверсійної хронопотенціометрії / В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова, К.Г. Козак. – К.: ДП "Укрметртестстандарт", 2011.

Поступила в редакцию 20.04.2015 г.