

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ДИФЕРЕНЦИАЛЕН ДВУИМПУЛСЕН ПОЛЯРОГРАФСКИ МЕТОД ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРСЕН В ОТПАДНИ ВОДИ ОТ МЕДОДОБИВНИ ПРОИЗВОДСТВА

Маргарита Стойчева

Минно-геоложки университет
“Св. Иван Рилски”
София 1700, България
E-mail: margarita@mail.mgu.bg

Славейко Цветков

Минно-геоложки университет
“Св. Иван Рилски”
София 1700, България

РЕЗЮМЕ

Разработена е методика за директно определяне на As(III) в промивни и отпадни води от медодобивни производства, като за целта е приложен диференциален двуимпулсен полярографски метод. Високата му разделителна способност позволява да се избегне предварителната пробоподготовка – маскиране и отлъчване от матрицата на пречещите компоненти. Същевременно се решават двата основни проблема, свързани с определянето на арсен – снижаване на границата на откриването му и разграничаване на двете му форми – As (III) и As (V).

ВЪВЕДЕНИЕ

Арсенът, химически активен, токсичен и канцерогенен елемент [Moore, et al., 1984], е един от приоритетните замърсители на околната среда. Той постъпва във въздуха, почвата и водата главно в резултат на дейността на минно-добивните и минно-преработващите предприятия [Moore, et al., 1987], под формата на As(III) и As(V). Поради високата токсичност на арсена и в частност на As(III), неговата пределно допустима концентрация (ПДК) е ниска – за води първа категория тя е 20 µg/L, за втора – 50 µg/L и за трета – 200 µg/L [Д. В. бр. 96, 1986]

За определяне на концентрацията на As в проби от околната среда понастоящем се използват преди всичко методите на атомно абсорбционната спектрометрия (AAS), индуктивно свързаната плазма (ICP) и неутронния активационен анализ (NNA) [Stoytcheva, et al., 1998]. Тези инструментални методи са чувствителни и позволяват да бъдат измерени концентрации от порядъка на ПДК на арсена. Те обаче дават резултат само за общото съдържание на As, без да се разграничават двете му форми As(III) и As(V), различаващи се по токсичност, биологична активност и физиологично действие. Известно е, че токсичността на съединенията на As(III) е много по-висока от тази на As(V), факт от решаващо значение при екологичната експертиза на замърсяването с арсен. Друг недостатък на изброените инструментални методи е високата цена на апаратурата, оттам и на определенията.

За да бъдат определени двете форми на арсена As(III) и As(V), те трябва да бъдат разделени чрез предварителна химична или физико-химична обработка на пробата, обикновено посредством екстракционни, сорбционни или хроматографски методи [Tam, 1974; Kamada, 1976; Chan-Huan Chung, et al., 1984; Mok, et al., 1986; Slovák, et al., 1977; Mu-Ging Yu, et al., 1983; Howard, et al., 1989; Русева,

и др., 1989]. Този прием обаче усложнява определението, води до значително увеличение на времетраенето му и възможност за грешки в резултатите.

Алтернатива на посочените методи за анализ на As-съдържащи проби са волтамперометричните – главно анодна волтаметрия с натрупване (DPASV) и диференциална импулсна полярография (DPP) [Forsberg, et al., 1975; Davis, P., et al., 1978; Myers, et al., 1973; Henry, et al., 1979; Reed, et al., 1987]. Тези електрохимични методи позволяват директното определяне на As(III), който е електрохимически активен и разграничаването му от електрохимически неактивния As(V). Пречещото действие на Pb(II), Tl(I), Tl(III), Sn(II) и Sn(IV), чиито пикове се припокриват с този на As(III) налага елиминирането им чрез предварителна обработка на пробата. За тази цел се използват катион-обменни смоли, задържащи посочените катиони, но не и As(III), който е в анионна форма (AsO₃³⁻) [Reed, et al., 1987].

Полярографските методи от втори порядък като радиочестотна полярография (RFP) [Barker, 1958; Barker, et al., 1973], полярография с Фарадеево изправяне (DFRP) [Saur, 1979], диференциална двуимпулсна полярография (DDPP) [Zlatev, 1984] или променливотокова полярография на втора хармонична честота (SHACP) позволяват проблемът с интерференцията на споменатите катиони да се реши по по-прост начин. Регистрираните полярограми за всеки определян компонент имат форма на втора производна на полярографско стъпало с много малка полуширина на пика. При определяне на компоненти с припокриващи се пикове, единият се идентифицира по “положителния” а другият – по “отрицателния” пик останали на полярограмата след припокриването. Недостатъци на полярографските методи от втори порядък са или сложната и скъпа апаратура необходима за осъществяването им (RFP и DFRP), или недостатъчно

високата им чувствителност (SHACP), или други проблеми породени от използваната висока честота (RFP).

От споменатите полярографски методи от втори порядък единствено DDPP съчетава висока чувствителност и проста апаратура, а разделителната му способност е по-висока от тази на останалите методи от втори порядък. [Zlatev, 1984]. Поради това DDPP бе приложен за директното определяне на As(III) във води от минно-добивните и минно-преработващите предприятия.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Апаратура и реагенти

Определенията бяха извършвани с компютърен полярограф Z 52 (Zenith Laboratory, Bulgaria), свързан с конвенционален тип електролизна клетка с работен електрод - статичен капков живачен електрод (SMDE), противоелектрод от платина и сравнителен електрод - наситен каломелов електрод.

Бяха използвани стандартни разтвори на As(III) и Pb(II) от Merck с концентрация 1000 mg/L. Разтвори с по-ниски концентрации, необходими за построяване на стандартни прави или за определяне на интерференцията бяха приготвяни директно в електрохимичната клетка с помощта на автоматични пипети с малък обем.

Разтвореният кислород бе отстраняван от разтворите чрез продухване с Ag в продължение на 5 минути.

Като фонов електролит бе използвана HCl – 1 mol/L.

Експериментите се провеждаха при обикновена температура.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Диференциалният двуимпулсен полярографски метод, както и другите полярографски методи от втори порядък е основан на нелинейността на волт-амперната крива. В резултат на тази нелинейност, при наслагване на разнополярни импулси върху потенциала на работния електрод, възникват импулсни фарадееви токови компоненти с противоположна полярност и различни по абсолютна стойност амплитуди. Сумата на всяка двойка разнополярни импулси за съответната стойност на електродния потенциал представена графически като функция на потенциала има форма на втора производна на полярографското стъпало (фиг. 1).

Амплитудата на пика е пропорционална на концентрацията, а потенциалът му съответства на природата на определяния компонент. Полуширината на пика при DDPP е само 60 % от полуширината на пика при най-широко използвания конвенционален полярографски метод диференциалната импулсна полярография (DPP) [Zlatev, 1984]. Именно тази малка полуширина на пиковите позволява съвместното определяне на компоненти с много близки потенциали на пиковите, какъвто е случаят с As (III) и Pb(II).

Фигура 1. DDPP теоретични полярограми във функция на амплитудата на импулса

При припокриването им концентрацията на As (III) се определя по височината на отрицателния пик, а концентрацията на Pb(II) - по височината на положителния пик, останали на полярограмата след припокриването. За сравнение върху фигура 2 е представена полярограма (горната крива), регистрирана по конвенционален метод на диференциалната импулсна полярография (DPP).

As(III) дава два пика в среда на HCl и H₂SO₄ като първият съответства на 3-електронната редукция на As(III) до As(0). Вторият пик, който е по добре очертан, съответства на следващата редукция до AsH₃. При концентрации над 300 µg/L между двата пика се появява много тесен трети пик, който е полярографски максимум и може да се елиминира с подходяща ПАВ добавка. На фигура 2 е представен вторият пик на As(III) - първият е при по-положителен потенциал.

Установено бе, че височината на втория редукционен пик е линейна функция от концентрацията на As(III) в пробата за анализ в диапазона от концентрации 10 µg/L – 60 mg/L. От получените опитни данни бе построена стандартна права при следните експериментални условия:

- начален потенциал = - 250 mV
- скорост на сканиране = 5mV/s
- амплитуда на импулсите = 50 mV

Стандартната права е представената на фиг. 3.

Установено бе, че границата на откриване при определяне на As(III) по метода на DDPP е 0,3 µg/L (доверителен интервал 99 %). Тази стойност съпада с границата на откриване по метода на диференциалната импулсна полярография (DPP) [Myers, 1973].

Относителното стандартно отклонение характеризиращо възпроизводимостта в горната граница на посочения линеен концентрационен диапазон е по-малко от 3 %.

Таблица 1. Съдържание на As(III) в промишлени води, mg/L

| № | Метод | | | Грешка, % |
|---|-------|------|-------------------|-----------|
| | DDPP | AAS | Спектрофотометрия | |
| | 1340 | 1360 | - | 1.47 |
| | 1018 | 1030 | - | 1.16 |
| | 990 | 1000 | - | 1.00 |
| | 810 | 830 | - | 2.41 |
| | 712 | 730 | - | 2.46 |
| | 1.42 | - | 1.46 | 2.07 |

Посочените в таблица 1 резултати, получени по различни методи в независими лаборатории, имат много добра съпоставимост.

ИЗВОДИ

Предложен е нов полярографски метод за определяне на арсен. Той съчетава високата чувствителност на диференциалната импулсна полярография с голямата разделителна способност на полярографските методи от II порядък и позволява директното определяне на ниски концентрации As(III) и разграничаването му от As(V).

Методът е приложен за определяне на As(III) в промишлени води.

ЛИТЕРАТУРА

- Barker, G., 1958. *Anal. Chim. Acta*, 18, 118
- Barker, G., Gardner, A., Williams, 1973. *M., Electroanal. Chem.*, 42, 21.
- Chan-Huan Chung, Iwamoto, E., Yamamoto, M., 1984. *Spectrochim Acta*, 39B, 459.
- Davis, P., Dulude, G., Griffin, R., Matson, W., Zink, E., 1978. *Anal. Chem.*, 50, 1, 137.
- Forsberg, G., O'Laughlin, J., Megargle, R., 1975. *Anal. Chem.*, 47, 9, 1586.
- Henry, F., Kirch, T., Thorpe, T., 1979. *Anal. Chem.*, 51, 2, 215.
- Howard, A., Volkan, M., Ataman, D., 1989. *Analyst*, 112, 159.
- Kamada, T., 1976. *Talanta*, 23, 835.
- Mok, W., Shah, N., 1986. *Anal. Chem.*, 58, 110.
- Moore, J., Ramamoorthy, S., 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*, Springer-Verlag, N.Y.
- Mu-Ging Yu, Gui-Gin Liu, Qin Han Jin, 1983. *Talanta*, 30, 265.
- Myers, D., Osteryoung, J., 1983. *Anal. Chem.*, 45, 2, 267.
- Reed, M., Stolzberg, R., 1987. *Anal. Chem.*, 59, 3, 393.
- Русева, Е., Хавезов, И., 1989. *Пета научно техническа среща с международно участие "Методи и средства за санитарно-химичен контрол"*, София.
- Saur, D., 1979. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 298, 128
- Slovák, Z., Smerž, M., Dočekal, B., 1975. *Anal. Chim. Acta*, 79, 93.
- Stoytcheva, M., Sharkova, V., Panayotova, M., 1998. *Anal. Chim. Acta*, 364, 195-201.
- Tam, K., 1974. *Environmental Sci. Technol.*, 8, 734.
- Zlatev, R., DD 84-262924 19840510
- Zlatev, R., 1984. *Euroanalysis V*, Cracow Poland.

Фигура 2. Полярограма на разтвор, съдържащ 20 µg/L As(III) и 16 µg/L Pb(II)

Фигура 3. Стандартна права - зависимост на височината на пика от концентрацията на As(III)

Беше определена грешката на определението на As(III) в присъствие на Pb(II) при концентрационни съотношения на двата компонента [As(III)]/ Pb(II)] от 100:1 до 1:10. В най-неблагоприятния случай – концентрационно съотношение [As(III)]/ Pb(II)] = 1:10, относителното стандартно отклонение не превишаваше 6,5 % .

Разработеният метод за определяне на As(III) на базата на DDPP бе приложен за директен анализ на промивни и отпадни води от МДК - Пирдоп. Резултатите бяха сравнени с получените в други лаборатории – ЦНИЛ при ХТМУ – София и РИОС – София (таблица 1).

APPLICATION OF A DIFFERENTIAL DOUBLE PULSE POLAROGRAPHY FOR ARSENIC DETERMINATION IN WASTE WATERS FROM COPPER PRODUCING PLANTS

Margarita Stoytcheva

Slaveyko Tzvetkov

University of Mining and Geology

University of Mining and Geology

“St. Ivan Rilski”

“St. Ivan Rilski”

Sofia 1700, Bulgaria

Sofia 1700, Bulgaria

E-mail: margarita@mgu.bg

ABSTRACT

A method for direct As(III) determination in technological and waste waters from copper producing plants has been developed, using differential double pulse polarography. Its high resolution allows avoiding the preliminary samples' processing - masking and elimination from the matrix of the interfering components. In the same time, the two essential problems, related to the arsenic determination - the lowering of the detection limit and the distinction between its two forms have been solved.

INTRODUCTION

Arsenic, chemically active, toxic and carcinogenic element [Moore, et al., 1984], is one of the important environmental pollutants. It enters the air, the ground and the water mainly as a result of the activity of the ore-extracting and mineral-processing plants [Moore, et al., 1987], in form of As(III) and As(V). Because of the high toxicity of the arsenic and especially of As(III), its admissible concentration limit is low - 20 µg/L for first category waters, 50 µg/L for second category waters and 200 µg/L for third category waters [Bulgarian Official Journal. No 96, 1986].

Arsenic concentration in environmental samples is determined, before all, using atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma (ICP) and neutron activation analysis (NNA) [Stoytcheva, et al., 1998]. These instrumental methods are sensitive and allow the determination of arsenic in concentrations from the order of the admissible concentration limit. However, the results they provide express the total arsenic content, without distinction between its two forms As(III) and As(V), with different toxicity, biological activity and physiological action. It is known that the toxicity of As(III) compounds is more important than that of As(V) compounds, fact of primordial importance for the ecological expertise of the pollution with arsenic. An other disadvantage of the enumerated instrumental methods is the high price of the equipment and by consequent - of the analyses.

In order to determine the two forms of arsenic, As(III) and As(V), they have to be separated by

preliminary chemical or physical - chemical processing of the samples, in general by extraction, by sorption or by chromatography [Tam, 1974; Kamada, 1976; Chan-Huan Chung, et al., 1984; Mok, et al., 1986; Slovák, et al., 1977; Mu-Ging Yu, et al., 1983; Howard, et al., 1989; Russeva, et al., 1989]. However, this approach renders complex the determination, prolongs the analysis and introduces errors in the results.

The voltammetric methods - before all differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), and differential pulse polarography (DPP) [Forsberg, et al., 1975; Davis, P., et al., 1978; Myers, et al., 1973; Henry, et al., 1979; Reed, et al., 1987] constitute an alternative of the mentioned methods of analysis of arsenic containing samples. These electrochemical methods allow the direct determination of the electroactive As(III) and its distinction from As(V) that has not an electrochemical activity. The interference of Pb(II), Ti(I), Ti(III), Sn(II) и Sn(IV), whose peaks overlap that of arsenic imposes their elimination by preliminary processing of the sample. For this purpose cation-exchange resins are used. They retain the mentioned cations, but not the arsenic, that is in anionic form (AsO_3^{3-}) [Reed, et al., 1987].

The polarographic methods of second order as radio frequency polarography (RFP) [Barker, 1958; Barker, et al., 1973], differential polarography with Faradaic rectification (DFRP) [Saur, 1979], differential double pulse polarography (DDPP) [Zlatev, 1984] or second harmonic AC polarography (SHACP) allow to solve in a simple manner the problem of the interference of the mentioned cations. The recorded polarogrammes for each component

possess the form of a second derivative of polarographic wave with an insignificant half-width of the peak. When determining components with overlapping peaks, the first one is identified by the "positive" peak and the second one - by the "negative" peak remaining on the polarographic curve after their recovery. The disadvantages of the polarographic methods of second order consist in the complex and expensive equipment (RFP и DFRP), or in their insufficient sensitivity (SHACP), or in the problems generated by the applied high frequency.

Among the cited methods of second order solely the method DDPP combines high sensitivity and simple equipment, while its resolution is more important than that of others methods of second order [Zlatev, 1984]. For this reason DDPP has been applied for the direct determination of As(III) in waters coming from ore-extracting and mineral-processing plants.

EXPERIMENTAL

Apparatus and reagents

The determinations have been accomplished with a computerized polarograph Z52 (Zenith Laboratory, Bulgaria), conjugated with an electrolytic cell of conventional type with a working electrode - static mercury drop electrode (SMDE), a counter electrode from Pt, and a reference electrode - saturated calomel electrode.

The standard solutions of As(III) and Pb(II) with concentrations of 1000 mg/L have been purchased from Merck. The solutions with a lower concentration, necessities to construct calibration curves or for the determination of the interference have been prepared directly in the electrochemical cell using automatic pipettes of small volume.

The solution was purged with Ar during 5 minutes in order to eliminate the dissolved oxygen.

HCl – 1 mol/L served as supporting electrolyte.

The experiences were carried out at ambient temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

The differential double pulse polarographic method, as well as the other polarographic methods of second order, is based on the non-linearity of the voltammetric curve. As a result, when superposing pulses with different polarity on the potential of the working electrode, pulse faradaic current components with opposite polarity and with different value amplitude appear. The sum of each couple of pulses with opposite polarity for the corresponding value of

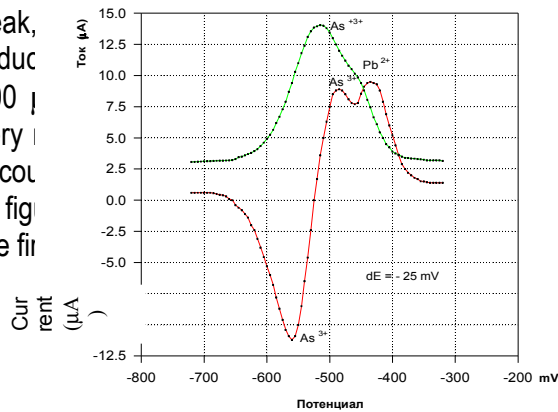
the electrode potential, presented graphically as a function of the potential, possesses the form of second derivative of polarographic wave (figure 1).

Figure 1. Theoretical DDPP polarographic curves as a function of the pulse amplitude.

The peak current is proportional to the concentration, and the potential of the peak corresponds to the nature of the determined component. The half-width of the peak for DDPP is only 60% from the half-width of the peak obtained by the most widespread conventional polarographic method differential pulse polarography (DPP) [Zlatev, 1984]. Namely that small peak's half-width allows the simultaneous determination of components with very close peak's potentials, as in the case of As(III) et Pb(II).

For overlapping peaks, As(III) concentration could be determined measuring the height of the negative peak, and Pb(II) concentration - by the height of the positive peak, remaining on the polarographic curve after the recovery. For a comparison, in figure 2 is presented the polarographic curve (the upper curve), recorded using the conventional method differential pulse polarography (DPP).

As(III) produces two peaks in HCl and H₂SO₄ medium. The first one corresponds to the three electron reduction peak, very low current. It could be fitted



Potential

Figure 2. Polarographic curve of a solution, containing As(III) - 20 µg/L and Pb(II) - 16 µg/L

It has been established that the height of the second reduction peak is a linear function of the concentration of As(III) in the analysed sample in the concentration range 10 µg/L – 60 mg/L. The experimental data have been used for constructing the calibration curve in the following experimental conditions:

- potential = 250 mV
- scan rate = 5 mV/s
- pulse amplitude = 50 mV.

The standard curve is presented in figure 3.

It has been established that the detection limit for As(III) determination by the method DDPP is 0.3 µg/L (confidence interval 99 %). This value coincides with the detection limit of the determination reached with the method differential pulse polarography (DPP) [Myers, 1973].

The relative standard deviation characterising the reproducibility was inferior to 3 %, in the upper limit of the linear concentration.

The error of As(III) determination in presence of Pb(II) for a concentration ratio of the components [As(III)]/[Pb(II)] varying from 100:1 to 1:10 has been determined. In the less favourable case - concentration ratio [As(III)]/[Pb(II)] = 1 :10, the relative standard deviation did not surpass 6.5 %.

Figure 3. Standard curve – peak current as a function of As(III) concentration.

The developed method for As(III) determination on the basis of DDPP has been applied for the direct analysis of technological and waste waters from Pirdop copper producing plant. The results have been compared to those, obtained by others laboratories – the Central Research Laboratory at the University of Chemical Technology and Metallurgy, and the Laboratory of Sofia Regional Ecological Service (Table 1).

Table 1. As(III) content in industrial waters, mg/L

CONCLUSION

A new polarographic method for arsenic determination is proposed. It combines the high sensitivity of the differential pulse polarography with the great resolution of the polarographic methods of second order and allows the direct determination of arsenic in low concentrations, as well as the distinction between As(III) and As(V).

The method found an application for As(III) determination in industrial waters.

REFERENCES

- Barker, G., 1958. *Anal. Chim. Acta*, 18, 118
- Barker, G., Gardner, A., Williams, 1973. M., *Electroanal. Chem.*, 42, 21.
- Chan-Huan Chung, Iwamoto, E., Yamamoto, M., 1984. *Spectrochim Acta*, 39B, 459.
- Davis, P., Dulude, G., Griffin, R., Matson, W., Zink, E., 1978. *Anal. Chem.*, 50, 1, 137.
- Forsberg, G., O'Laughlin, J., Megargle, R., 1975. *Anal. Chem.*, 47, 9, 1586.
- Henry, F., Kirch, T., Thorpe, T., 1979. *Anal. Chem.*, 51, 2, 215.
- Howard, A., Volkan, M., Ataman, D., 1989. *Analyst*, 112, 159.
- Kamada, T., 1976. *Talanta*, 23, 835.
- Mok, W., Shah, N., 1986. *Anal. Chem.*, 58, 110.
- Moore, J., Ramamoorthy, S., 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*, Springer-Verlag, N.Y.
- Mu-Ging Yu, Gui-Gin Liu, Qin Han Jin, 1983. *Talanta*, 30, 265.
- Myers, D., Osteryoung, J., 1983. *Anal. Chem.*, 45, 2, 267.
- Reed, M., Stolzberg, R., 1987. *Anal. Chem.*, 59, 3, 393.
- Russeva, E., Havezov, I., 1989. *V meeting "Methods for sanitary and chemistry control, Sofia*.
- Saur, D., 1979. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 298, 128
- Slovák, Z., Smerž, M., Dočekal, B., 1975. *Anal. Chim. Acta*, 79, 93.
- Stoytcheva, M., Sharkova, V., Panayotova, M., 1998. *Anal. Chim. Acta*, 364, 195-201.
- Tam, K., 1974. *Environmental Sci. Technol.*, 8, 734.
- Zlatev, R., DD 84-262924 19840510
- Zlatev, R., 1984. *Euroanalysis V*, Cracow Poland.

The results presented in table 1 obtained by applying different methods in independent laboratories match very well.

*Recommended for publication by Department of
Chemistry, Faculty of Mining Technology*