

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ТАЛИУМ ВО ВОДИТЕ ЗА ПИЕЊЕ СО ПРИМЕНА НА ДИФЕРЕНЦИЈАЛЕН ПУЛС АНОДЕН СТРИПИНГ ВОЛТАМПЕРМЕТРИСКИ МЕТОД

Корнелија Стојанова, Симка Петровска-Јовановиќ, Благоја Јорданоски

*Институт за хемија, Природно-математички факултет,
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ Скопје, Република Македонија*

Апстракт: Непостоењето на директен, едноставен и брз аналитички метод со адекватна осетливост за определување на талиумот во природните води ја наметна потребата за разработка на метод за негово определување. По својата токсичност, талиумот е сличен на оловото и арсенот.

Диференцијалната пулс анодна стрипинг волтампетрија е техника која овозможува определување на талиумот со живина стационарна електрода, на која талиумот реверзибилно се редуктира. Методот овозможува определување на концентрации од редот $0,01 - 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Како основен електролит е употребен ацетатен пуфер со додаток на EDTA, со што е избегната интерференцијата на останатите присутни јони. Работено е со поларографски анализер PAR 384 В со автоматска висечка живина електрода PAR 303 А, при следните услови: почетен потенцијал $-0,80 \text{ V}$ спрема Ag/AgCl електрода, конечен потенцијал $0,00 \text{ V}$, време на депозиција 60 s , време на урамнотежување 15 s , брзина на промена на потенцијалот 5 mV/s , брзина на скенирање 10 mV/s и брзина на капење $0,5 \text{ s}$.

Разработениот метод е применет за определување на талиум во водите за пиење од повеќе региони во Македонија. Резултатите се пресметани со користење на методот на стандарден додаток.

Вовед

Еден од тешките метали којшто е присутен во водите за пиење, а е од посебен интерес поради својата токсичност, е талиумот. Тој влијае слично како оловото и арсенот на периферниот и централниот нервен систем, на стомачниот тракт и на бубрезите. При силно труење со та-

талиум се јавува раздрзливост – невралгични болки кои можат да продолжат со години, промени на кожата на лицето и опаѓање на косата. При хронични труења се забележува вознемиреност, несоница, губење на апетит и слабеење, а можни се и психички растројства.

Талиумот претрпува серија био-трансформации, па и покрај тоа што не е присутен во концентрации така високи како други значајни тешки метали (на пр. Pb, Zn и Cd) неговите соединенија се значително потоксични [1–4].

Според литературните податоци средната содржина на талиумот во земјата е од $3 \cdot 10^{-4} \%$ до $8 \cdot 10^{-7} \%$ [5, 6]. Затоа треба да се изберат такви методи кои ќе можат да ги регистрираат овие концентрации.

Постоечките аналитички техники за определување на талиумот во водите, како што се масена спектрометрија, спектрофотометрија, неутронска активација и др. [7–10], без исклучок имаат една или повеќе непожелни карактеристики. Во прв ред тука се вбројуваат претходното концентрирање, како и разделувањето од матриксот за да се елиминира интерференцијата.

Непостоењето на директен, едноставен и брз аналитички метод со адекватна осетливост за определување на талиумот во водните ресурси ја ограничува пошироката детерминација на ниво на неговите природни концентрации во водите за пиење. Токму затоа се наметнува потребата за разработка на таков аналитички метод кој ќе ги задоволува тие критериуми.

Диференцијален пулс аноден стрипинг волтаперметриски метод (DPASV) претставува еден од најосетливите поларографски методи, што овозможува зголемување на границата на детекција на основниот метод за 2–3 реда на големини, а притоа да не се намали прецизноста [11]. Во споредба со другите високо осетливи електроаналитички методи, како што се диференцијалната осцилоскопска поларографија, пулсна и квадратнобранова поларографија, DPASV методот дава подобри резултати при определување на метали кои создаваат амалгами, како што е случајот со талиумот. Па точно затоа, DPASV е природен избор на техника за определување на $Pb(I)$ во природните води.

Во литературата се среќава примената на DPASV методот за определување на $Pb(I)$ во води, при што во едниот случај [12] авторите вршат претконцентрирање на талиумот со помош на синтетички јонски разменувачи, а како електрода е користена h.m.d.e., додека во другиот случај [13] е вршено претконцентрирање на талиумот со таложење и е применета графитна електрода.

Експериментален дел

Инструментација. За определување на микротраги на Tl(I) во водите за пиене е користен поларографот Модел 384 B Polarographic Analyzer E 68 Princeton Applied Research. Волтамперметриската ќелија, која претставува триелектроден систем, содржи автоматска живина електрода што капе (h.m.d.e.) PAR 303 A, Ag/AgCl (според KCl) како референтна електрода и Pt-електрода како помошна. Снимање на поларограмите, односно брза регистрација на кривата струја–потенцијал се врши на системот Model DMP – 40 series Digitalplotter. Оптималните услови при кои се вршени определувањата на Tl(I) во водите за пиене се дадени во табелата 1.

Реагенси. Како основен електролит е користен ацетатен пуфер ($1,530 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ и $1,420 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOK}$). Се приготвува со растворање на $17,300 \text{ g K}_2\text{CO}_3$ во $33,80 \text{ cm}^3$ глацијална CH_3COOH , додавајќи многу бавно редестилирана вода. Кога реакцијата е завршена, се додава остатокот од редестилираната вода до вкупен волумен од 200 cm^3 .

Растворот на EDTA се подготвува со растворање на $4,160 \text{ g}$ од ди-натриумова сол на етилендиаминотетраацетат во тиквичка од 100 cm^3 , при што се добива раствор со концентрација $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$. Растворот од EDTA се додава со цел да се комплексираат катјоните коишто пречат при определувањето на Tl(I) во водите за пиене [14, 15].

Основниот стандарден раствор од талиум (1000 mg dm^{-3}) се подготвува со растворање на $130,3 \text{ mg}$ (исушен на 110°C) TlNO_3 во $10,0 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ и се дополнува со редестилирана вода до $100,0 \text{ cm}^3$.

Работните стандардни раствори од Tl(I) треба секогаш да се свежи, па затоа се подготвуваат секој ден, при што разредувањето се врши со $0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$.

Употребените реагенси при сите овие испитувања – CH_3COOH , CH_3COOK , EDTA, TlNO_3 и HNO_3 (Merck), беа со р.а. квалитет.

Азотот кој се користи за потполно отстранување на кислородот од растворите (бидејќи кислородот со оксидација ја раствора живата и се добива Hg^{2+} и H_2O_2) поминува низ раствор од ванадиум(II) хлорид, за да се отстранат и последните траги од кислородот (што детално е објаснето од Meites [14]).

Анализа на води. За анализа на води, каде што концентрацијата на Tl(I) е од $0,01 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ до $100,0 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$, со примена на стационарна живина електрода што капе се користи следната процедура.

На $10,0 \text{ cm}^3$ проба за анализа, која е во поларографската ќелија, се додава $0,4 \text{ cm}^3$ ацетатен пуфер, $0,1 \text{ cm}^3$ раствор од EDTA и се вклучува мала магнетна мешалка. Пречистениот азот се внесува во пробата за време од 300 s, времето на депозиција е 60 s со мешање, при потенцијал од $-0,80 \text{ V}$, а времето на урамнотежување е 15 s при потенцијал од $-0,80 \text{ V}$ без мешање.

Добро формираните пикови, кои се јавуваат при потенцијал од околу $-0,440 \text{ V}$, кореспондираат на оксидацијата на талиумот, а нивната висина е пропорционална на концентрацијата на Tl(I) .

При определувањето на Tl(I) во водите за пиење се применува методот на стандардни податоци по Hohn [11]. Всушност, овој метод се применува во случај кога е тешко да се подготват стандарди кои се доволно слични со проба за анализа, односно кога таа содржи различни концентрации од матриксот или кога содржи многу соли чиешто ефект тешко се дуплицира. По завршеното снимање на непознатата проба, во поларографската ќелија во која е пробата се додава уште по $100 \mu\text{l}$ (односно по $200 \mu\text{l}$) од свежо подготвен стандарден раствор од TlNO_3 со концентрација $100,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ (приближни концентрации какви што се очекуваат за Tl(I) во пробите), се внесува азот и повторно се врши поларографирање.

Висока прецизност може да се добие кога ќе се извршат најмалку по четири скенирања за секоја проба со непозната концентрација на Tl(I) , како и за секој стандарден додаток, поединечно.

Резултати и дискусија

При нашите проучувања, користејќи ги DPASV методот и стационарната живина електрода што капе, најнапред се определени оптималните инструментални параметри, при анализа на вода којашто содржи точно $2,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Tl(I) , а резултатите од овие испитувања се сумирани во табелата I.

Определени се и оптималните хемиски параметри за концентрацијата на ацетатниот пуфер, како и за концентрацијата на растворот од EDTA.

Со цел да се одреди најниската концентрација на Tl(I) , која може да се определува со DPASV методот, извршени се серија испитувања на свежо подготвени работни стандардни раствори, на начин што е претходно објаснет, а добиените вредности се прикажани на табела II.

Од табелата јасно се забележува дека, кога другите експериментални параметри (како што се времето на депозиција, времето на урамнотежување, брзина на мешање и др.) се константни, висините на

анодните "stripping" криви се пропорционални на вкупната концентрација на $Pb(I)$, а позицијата на пикот на апцисната оска го идентификува моделот што се определува.

Табела I

Оптимални инструментални параметри

Параметри	Оптимални услови
Почетен потенцијал	-0,80 V
Конечен потенцијал	0,00 V
Потенцијал на кондиционирање	0,002 V
Време на чистење	300 s
Време на депозиција	60 s
Време на кондиционирање	15 s
Време на урамнотежување	15 s
Брзина на скенирање	10 mV/s
Брзина на промена на потенцијалот	5 mV/s
Брзина на капење	0,5 s

Табела II

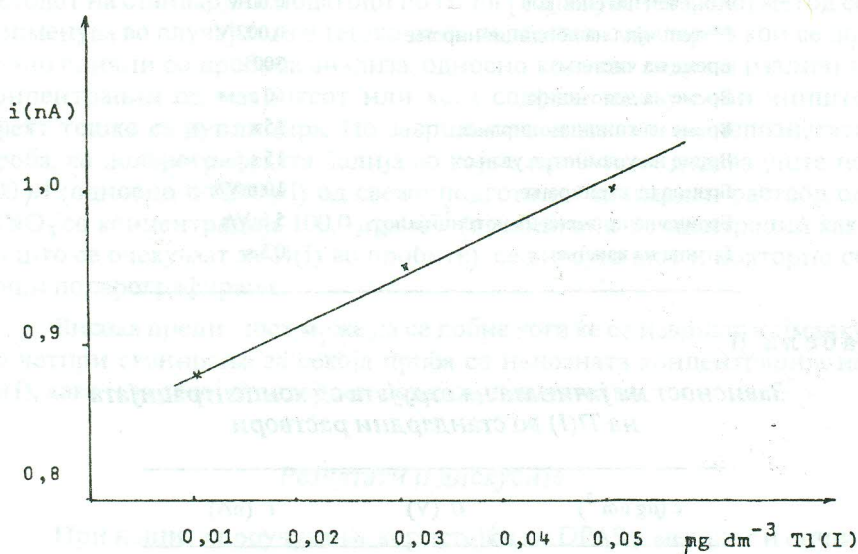
Зависност на јачината на струјата од концентрацијата на $Pb(I)$ во стандардни раствори

c ($\mu\text{g dm}^{-3}$)	U (V)	i (nA)
0,01	-0,440	$0,881 E^0$
0,03	-0,440	$0,952 E^0$
0,05	-0,434	$1,010 E^0$
0,10	-0,428	$1,157 E^0$
0,30	-0,434	$1,236 E^0$
0,50	-0,434	$1,294 E^0$
1,00	-0,440	$1,443 E^0$
5,00	-0,446	$4,730 E^0$
10,0	-0,446	$8,990 E^0$
50,0	-0,446	$5,750 E^1$
100,0	-0,446	$1,168 E^2$

Така пикот што го регистрира присуството на $Pb(I)$ во пробите се јавува при потенцијал од -0,428 V до -0,446 V. Најниската струја од $0,881 E^0$ nA се јавува при концентрацијата на $Pb(I)$ од $0,01 \mu\text{g dm}^{-3}$, а за

концентрацијата од $100,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ јачината на струјата е најголема и изнесува $1,168 \text{ E}^2 \text{ nA}$.

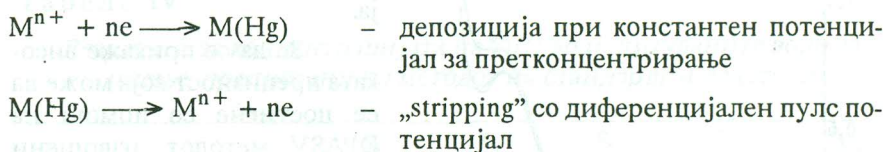
Врз основа на добиените вредности од снимените поларограми може да се конструира калибрационен дијаграм за секој ред од испитуваните концентрации на Pb(I) . Така за растворите со концентрации $0,01 \mu\text{g dm}^{-3}$, $0,03 \mu\text{g dm}^{-3}$ и $0,05 \mu\text{g dm}^{-3}$ Pb(I) на сликата 1 е прикажан калибрационен дијаграм, каде што на апсцисата се нанесени вредностите од концентрациите на Pb(I) , а на ординатната оска вредностите добиени за јачината на струјата.



Сл. 1 – Калибрационен дијаграм за определување на Pb(I)

Всушност, диференцијалниот пулс аноден "stripping" волтампетрички метод може да се смета како двостепена техника. Првиот степен е депозиција или претконцентрирање на анализираниот конститuent на површината на работната (h.m.d.e.) електрода при константен потенцијал, при што се врши редукција на Pb(I) . Депозицијата се врши делумно на микроелектродата, заради поголема прецизност и брзина на определувањето, односно од поголем волумен на раствор се акумулира само одредена електроактивна компонента (во овој случај Pb(I)).

Вториот степен опфаќа наметнување на попозитивен диференцијален пулс потенцијал (англ. "stripping") за издвојување, односно растворање на акумулираните метални јони од електродата, како и за мерење на резултантната крива струја-потенцијал. Притоа, струјата на врвот на бранот (i_p) е пропорционална на почетната концентрација на $Tl(I)$ јоните во растворот. Овие два степена можат да се прикажат на следниот начин [16]:



Пробите од вода за пиене, земени од водовод или природни извори во повеќе места во Македонија, се закиселуваат со HNO_3 (1% по маса) и се чуваат во полиетиленски шишиња. При поларографското испитување на содржината на $Tl(I)$ во вода за пиене се применува истата постапка како и при определувањата вршени на пробите со стандардни раствори. Така, по завршеното определување на јачината на струјата на водата со непозната концентрација на $Tl(I)$, во истата проба се додава најнапред $100 \mu l$ (а потоа $200 \mu l$) раствор од $Tl(I)$ со концентрација $100 \mu g \cdot dm^{-3}$ и повторно се снима волтамограм. Јачината на струјата добиена на овие начини се користи за пресметување на концентрацијата на $Tl(I)$ во непозната проба со примена на следниот математички израз [12, 17].

$$c_x = \frac{i_x V_s c_s}{i_s (V + V_s) - i_x V}$$

i_x – јачина на струјата на непознатата проба (nA)

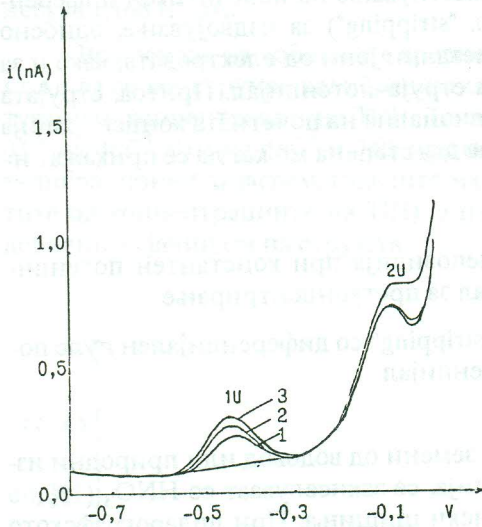
i_s – јачина на струјата со стандарден додаток (nA)

V – волумен на пробата земена за анализа (cm^3)

c_s – концентрација на растворот од стандарден додаток ($\mu g \cdot dm^{-3}$)

V_s – волумен од растворот на стандарден додаток (μl)

Пример од DPASV волтамограм, при определување на непозната концентрација на $Tl(I)$ со помош на два стандардни додатоци, е прикажан на слика 2.



Сл. 2 – Определување на Tl(I) по методот на стандарден додаток

- 1 – вода од Титов Велес со непозната конц. на Tl(I)
 2 – проба + 100 μl Tl(I), $c = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$
 3 – проба + 200 μl Tl(I), $c = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$

Јасно се забележува дека добро формираните пикови се јавуваат при потенцијал од точно $-0,440 \text{ V}$, а нивната висина е пропорционална на концентрацијата на Tl(I) во растворот што се наоѓа во поларографската ќелија.

За да се прикаже високата прецизност која може да се постигне со помош на DPASV методот, извршени се по 5 скенирања на пробата (земена од извор во Титов Велес) која е со непозната концентрација на Tl(I), како и за секој стандарден додаток, поединечно. Вредностите добиени при снимањата на волтамограмите, како и резултатите добиени со пресметувањата, се дадени во табела III.

Табела III

Резултати за концентрацијата на Tl(I) во водата од Титов Велес (извор) пресметани по методот на стандардни додатоци

Ред. број	Непозната проба		Стандард 1		Стандард 2		c_{x_1} $\mu\text{g dm}^{-3}$	c_{x_2} $\mu\text{g dm}^{-3}$	$c_{x_{cp}}$ $\mu\text{g dm}^{-3}$
	U (V)	i (nA)	U (V)	i (nA)	U (V)	i (nA)			
1	-0,428	2,310	-0,440	3,168	-0,446	3,872	2,596	2,835	2,716
2	-0,428	2,318	-0,440	3,310	-0,440	3,912	2,748	2,772	2,760
3	-0,434	2,290	-0,440	3,149	-0,440	3,890	2,571	2,729	2,650
4	-0,428	2,441	-0,440	3,360	-0,446	3,998	2,562	2,892	2,727
5	-0,434	2,343	-0,440	3,148	-0,446	3,895	2,797	2,875	2,836

$$s = 0,068 \mu\text{g}; \quad s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,030 \mu\text{g}$$

Притоа е пресметана и стандардната девијација (s), што ја карактеризира прецизноста на одделните мерења во серијата; меѓутоа, прецизноста на средната вредност ($s_{\bar{x}}$) е поголема, бидејќи со неа делум-

но се компензираат случајните грешки со спротивна насока. Пресметките се извршени врз база на познати статистички изрази [18].

Резултатите за концентрацијата на $Tl(I)$ во водите за пиење земени од 9 различни места во Македонија (од водовод или извор), пресметани со примена на методот на стандардни додатоци по Hohn [12], се прикажани на табела IV.

Табела IV

Резултати за концентрацијата на $Tl(I)$ во испитуваните води за пиење, пресметани по методот на стандардни додатоци

Место	i_x (nA)	i_{s_1} (nA)	i_{s_2} (nA)	c_{x_1} $\mu\text{g dm}^{-3}$	c_{x_2} $\mu\text{g dm}^{-3}$	$c_{x_{cp}}$ $\mu\text{g dm}^{-3}$
Кичево	1,150	1,440	1,750	3,778	3,622	3,700
Богомила	0,926	1,663	2,250	1,229	1,353	1,291
Битола	0,738	1,235	2,025	1,449	1,112	1,281
Титов Велес	1,162	1,547	1,935	2,902	2,863	2,883
Кочани (вод.)	1,118	2,117	2,883	1,096	1,227	1,162
Кочани (извор)	1,157	2,478	3,055	0,860	1,181	1,021
Стришани	1,053	1,574	1,929	1,962	2,303	2,132
Глишич	0,844	1,250	1,586	2,017	2,182	2,099
Истибање	1,698	2,135	2,669	3,705	3,309	3,507

Концентрацијата на $Tl(I)$ се определува како средна вредност од пресметаната концентрација со првиот и со вториот стандарден додатоци, што на табелата е прикажано во последната графа ($c_{x_{cp}}$).

Анализирајќи ги резултатите за концентрацијата на $Tl(I)$ во испитаните води за пиење, се заклучува дека најниски концентрации се определени во Кочани ($1,021 \mu\text{g dm}^{-3}$), како и во Битола ($1,281 \mu\text{g dm}^{-3}$), додека највисоки концентрации се регистрирани во Кичево ($3,700 \mu\text{g dm}^{-3}$).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Sabbioni, L. Goetz, E. Manafante, *Sci. Total Environ.* 15 (2), 123-125 (1980).
- [2] F. W. Oehme, *Clin. Toxicol.* 5 (2), 151-164 (1972).
- [3] H. Heydlauf, *Eur. J. Pharmacol.* 6, 340-344 (1969).
- [4] П. Кольковски, Г. Бобев, Е. Коен, *Хемически анализ на работната средина*, Техника, Софија, 1977.

- [5] А. П. Виноградов, *Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах*, М, Изд. АН СССР, 1950.
- [6] И. М. Коренман, *Аналитическая химия таллия*, Изд. АН СССР, Москва, 1960.
- [7] A. D. Matthews, J. P. Piley, *Anal. Chim. Acta*, 48, 25 (1969).
- [8] D. F. C. Morris, R. A. Killick, *Talanta*, 4, 51 (1960).
- [9] A. S. Curry, J. F. Read, A. P. Knott, *Analyst*, 94, 744 (1969).
- [10] R. L. Davison, D. F. S. Natusch, J. R. Wallace, C. A. Evans, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 1107 (1974).
- [11] I. Filipović, P. Sabiončelo, *Laboratorijski priručnik*, Zagreb, 148, 260, 1978.
- [12] G. E. Batley, T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, 61, 205 (1975).
- [13] L. V. Shevchenko, V. P. Portretnyi, V. T. Chuiko, *J. Anal. Chem. USSR*, 32, 1448 (1977).
- [14] L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2nd ed. Interscience Publishers, New York, N.Y., 1965.
- [15] E. Temmerman, F. Verbeek, *J. Electroanal. Chem.*, 19, 423 (1968).
- [16] L. K. Hoeflich, R. J. Gale, M. L. Good, *Anal. Chem.*, 55, 1591–1595 (1983).
- [17] J. P. Franke, R. A. Zeeuw, R. Hakkert, *Anal. Chem.*, 50, 9, 1374 (1978).
- [18] J. Savić, M. Savić, *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Sarajevo, 454, 1989.

Summary

DIFFERENTIAL PULSE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THALLIUM IN NATURAL WATERS

Kornelija Stojanova, Simka Petrovska-Jovanović, Blagoja Jordanoski

Institut of Chemistry, Faculty of Sciences, The "Kiril i Metodij" University, 91000 Skopje, Macedonia

The lack of a direct, convenient and rapid analytical method for thallium with adequate sensitivity for water resource monitoring has limited extensive determination of naturally occurring concentration levels of thallium in surface waters.

Differential pulse anodic stripping voltammetry is a natural choice as a technique for determination of thallium in natural waters; thallium is reduced reversibly on the hanging mercury drop electrode. The following procedure is suitable for the analysis of waters with concentrations of $0.01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ to $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ thallium.

The supporting electrolyte – buffer solution, was prepared by anhydrous potassium carbonate and glacial acetic acid. Optimum EDTA concentration was chosen to provide an adequate margin of safety from interference by cadmium, lead and copper. DPASV determinations were carried out with an Princeton Applied Research E 68 Model 384 B Polarographic Analyzer, and the working electrode used was the PAR 303 A the hanging mercury drop electrode. Optimized instrumental operating parameters are: initial potential -0.80 V , final potential 0.00 V , deposition time 60 s , equilibration time 15 s , potential scan rate 5 mV/s , drop time 0.5 s , and purge time 300 s .

In the present work, DPASV method was used to determine the concentration of the thallium in natural waters taken from different areas of Macedonia. Quantification is aided by the technique of standard additions.