

SYNERGETIC ADSORPTION IN ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF METAL IONS IN SEAWATER

Marina MLAKAR, Ivan CULJAK and Marko BRANICA

Center for Marine Research Zagreb, Ruder Boskovic Institute,
P.O.B 1016, 41000 Zagreb, Croatia

To enable a simple and convenient electrochemical determination of metal-ion concentrations in natural waters it is necessary to find a system of ligands which can complex them and form a highly hydrophobic species strongly adsorbed at the mercury drop electrode surface. In that way the enhancement of metal-ion concentration occurs in the adsorption layer at the electrode surface then in the bulk of the solution. Such an approach is interesting because metal-ions in natural waters are present in a very low concentrations and as complexes with various organic substances. Due to that they are specifically adsorbed at different surfaces (sediments or particles in seawater and fresh waters).

So-called synergetic adsorption of few metal ions (uranyl-ion, copper(II)) at the mercury drop electrode surface was studied. The method is compared with the simple anion-induced adsorption (MLAKAR *et al.*, 1990). Synergetic adsorptive accumulation is based on the principles of synergetic solvent extraction that is from the aqueous to the organic phase. The phenomenon of synergism is described as a manifold enhancement of the metal-ion extraction from the aqueous solution to the organic by the system of two ligands which form a hydrophobic complex species with the metal-ion. Basic conditions which must be fulfilled are :

- (i) the neutralization of the charge at the central metal-ion by forming a chelate complex;
- (ii) the second ligand, so-called synergist, which is not soluble in the water solutions and therefore is very hydrophobic, reacts with the chelate complex and substitutes all remained water molecules from the coordination sphere in the central metal-ion;
- (iii) the convenient spatial arrangement of ligands around the central metal-ion;
- (iv) the accomplishment of maximum coordination number of the central metal-ion. Such complexes become extremely hydrophobic and they are formed only in the organic phase.

As the adsorption layer at the mercury drop electrode surface can be very good replacement for the organic phase, due to its highly hydrophobic behaviour, it can serve as a good replacement for the organic phase. Therefore, the hydrophobic mixed ligand complex will be formed only in the adsorption layer at the electrode surface (MLAKAR and BRANICA, 1988). In that way the concentration of the metal-ion at the electrode surface will be manifold enhanced and it will be possible to measure very low concentration levels of metal-ions present in natural water systems. In the adsorbed state the metal-ion remains to be electroactive with the increased overpotential and it responds well to various voltammetric excitation signals.

In this study it will be presented a synergetic adsorption of uranyl-ion mixed ligand complex with 2-thenyltrifluoroacetone and tributylphosphate and copper(II)-ion mixed ligand complex with 1,10-phenanthroline and tributylphosphate.

The effect of synergetic adsorption in the system UO_2^{2+} -TTA-TBP was obtained at pH about 3.6. After the accumulation at -0.15 V very sharp and pronounced peak was registered at about -0.5 V vs. Ag/AgCl. By this system of ligands the lowest detection limit by linear sweep voltammetry after the accumulation of 10 minutes at -0.15 V was found to be $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$ mol/l. The results of uranyl ion measurements in natural water samples of saline and fresh waters will be presented.

By the system Cu(II)-Phen-TBP (CULJAK *et al.*, 1994) the situation was more complicated. The mixed ligand complex with copper(II)-ion and the synergetic adsorption were obtained in narrow pH range between 9.5 and 10. In spite that the phenanthroline molecules chelate copper(II)-ion in a broad range, they do not neutralize the charge of the Cu-chelate complex. The charge of Cu^{2+} -phen₂ complex is neutralized by two hydroxide ions in pH range between 9 and 10.5, in accordance with the calculated distribution curves of Cu(II)-ion. After that step TBP molecules in the adsorption layer form a mixed ligand complex $Cu(OH)_2$ Phen₂TBP. The reduction peak was registered after the accumulation at -0.3 V at the potential about -0.6 V. A detection limit of Cu(II)-ion by square-wave voltammetry (after the accumulation of 10 minutes at -0.3) was found to be $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$. The concentration of copper(II)-ion was detected in fresh and saline water samples from the Rasa Bay and Rasa River.

REFERENCES

- M. MLAKAR, M. LOVRIC and M. BRANICA, 1990. *Collect. Czech. Commun.* 55 : 903.
M. MLAKAR, and M. BRANICA, 1988. *J. Electroanal. Chem.* 257: 269.
I. CULJAK, M. MLAKAR and M. BRANICA, 1994. *Anal. Chim. Acta*, in press.

DÉTERMINATION DES COMPOSÉS PHOSPHORÉS PAR TRAITEMENT SÉQUENTIEL. APPLICATION AUX SÉDIMENTS ESTUARIENS RÉCENTS EN MÉDITERRANÉE ORIENTALE

S. NOUREDDIN, H. ALDASH & A.K. YOUSSEF

Institut de Recherches Marines, B.P. 2242, Université de Tichrine, Lattaquié, Syrie

Le phosphore existe dans les sédiments estuariens récents sous trois formes principales : organiques (phospholipides, acides nucléaires, phosphoglucides,...), inorganiques simples ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) et polyphosphates. Le bilan de ces trois formes peut être dressé par une analyse faisant appel à un traitement séquentiel. Dans le cadre d'un programme intégré pour mieux connaître l'écosystème estuarien en Syrie, nous avons effectué ce travail sur les estuaires des rivières Al-Kabir Al-Chimali (ERKC), Al-Sin (ERS), Al-Hassein (ERH) et Al-Abrache (ERA). La rareté des données géochimiques et océanographiques concernant les différentes rivières syriennes, débouchant sur les côtes Est de la mer Méditerranée, justifie en outre la réalisation de ce type de travail.

Les résultats présentés ont été acquis au cours de plusieurs sorties réalisées mensuellement entre janvier 1991 et février 1992 dans l'ERKC, et saisonnièrement dans les quatre estuaires précités. Les prélèvements ont été effectués manuellement en plongée autonome, et à l'aide d'un tube en PVC de 4.5 cm. de diamètre. La colonne sédimentaire étudiée est de 12 cm. d'épaisseur; les carottes sont découpées en tranches de 2 cm. d'épaisseur, séchées à l'étuve à 80°C, tamisées à 2 mm. et finalement gardées à l'obscurité jusqu'à leur analyse.

La détermination du phosphore organique et des orthophosphates dans les sédiments a été faite selon la technique d'ASPILA *et al.* (1976); cette technique consiste à diviser l'échantillon en deux sous-échantillons, l'un est pyrolysé à 450°C, puis traité avec HCl (1N), le phosphore organique est ainsi libéré en forme d'orthophosphates; l'autre sous-échantillon est traité directement avec HCl (1N), pour libérer uniquement les orthophosphates. Une détermination spectrophotométrique des orthophosphates est ensuite réalisée selon la méthode de MURPHY & RILEY (1962); le phosphore organique est alors calculé par différence. Le polyphosphore a été déterminé dans les résidus de sous-échantillons après avoir déterminé leur contenu en phosphore organique et orthophosphates. Les polyphosphates ont été déterminés selon une méthode similaire à celle de KOROLEFF (1983); elle consiste à hydrolyser les polyphosphates sédimentaires à 80°C, en présence d'acide sulfurique (0.5M); les polyphosphates sont ensuite déterminés dans l'extrait acide, en forme d'orthophosphates, selon la technique de MURPHY & RILEY (1962).

L'étude annuelle, effectuée sur l'ERKC, indique que les orthophosphates ainsi que le phosphore organique présentent des variations saisonnières en liaison avec le cycle biologique de l'écosystème étudié; des teneurs relativement importantes en ces matériels ont été également enregistrées en début de période hivernale en raison d'apports externes. Les polyphosphates ne présentent pas, par contre, des variations saisonnières notables et leur distribution verticale est plutôt homogène; ceci indique que leur accumulation dans les sédiments estuariens étudiés n'est liée ni au cycle biologique de l'estuaire, ni à son cycle hydrologique.

Le phosphore inorganique en forme d'orthophosphates représente la partie majeure au sein du phosphore sédimentaire total (entre 45 et 87%), alors que le phosphore organique représente entre 1 et 43% du phosphore sédimentaire total (et uniquement entre 5 et 10% pour 53% des échantillons sédimentaires étudiés). Le polyphosphore sédimentaire représente moins que 20% du phosphore sédimentaire total.

La comparaison de nos valeurs avec la littérature internationale indique une certaine pauvreté des sédiments étudiés, concernant leur contenu en différents composés phosphorés étudiés. Une autre comparaison entre les résultats concernant les différents estuaires syriens étudiés témoigne que chacun d'eux possède des caractéristiques bien particulières. Une accumulation relativement importante des polyphosphates a été, par ailleurs, mise en évidence dans les estuaires de la partie sud des côtes syriennes sur la Méditerranée.

REFERENCES

- ASPILA K.I., AGEMIAN H. & CHAU A.S.Y., 1976. A semi automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphates in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.
KOROLEFF F., 1983. *Determination of phosphorus in: "Methods of Seawater Analysis"*; Edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt & K. Kremling; Second, Revised and Extended Edition; Verlag Chemie, 125-139.
MURPHY J. & RILEY J.P., 1962. A modified single solution method for determination of phosphates in natural water. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.

