

УДК 516.3:574; 681.513

А. Э. Татаринов, асп.;

И. В. Суровцев, к. т. н.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИМПУЛЬСНОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Теоретические положения метода инверсной хронопотенциометрии позволяют использовать импульсные методы анализа. Показано, что применение импульсных методов инверсной хронопотенциометрии увеличило чувствительность приборов в 10 раз.

Полярографические методы анализа, применяемые для определения концентрации токсичных химических элементов (тяжелых металлов) в пищевых продуктах и в объектах окружающей среды, по-прежнему являются актуальными и используются в практике аналитических измерений. Приборы на основе этих методов значительно дешевле и проще приборов с атомно-абсорбционными методами анализа, хотя уступают им в скорости проведения анализов, поскольку требуют отдельных измерений для каждого химического элемента, но не уступают им в чувствительности.

Большинство полярографических приборов используют классические методы инверсной импульсной вольтамперометрии, измеряя ток инверсии на уровне пико- и наноампер, что приводит к сложным техническим решениям, к низкой помехозащищенности и к плохой воспроизводимости результатов измерений. Импульсные методы позволяют увеличить чувствительность до 25 % и широко используются в вольтамперометрических анализаторах.

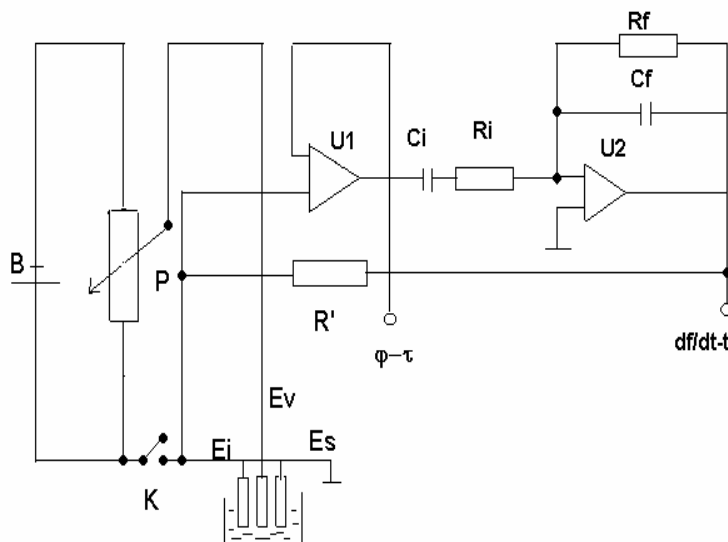
В Национальном аграрном университете (НАУ, г. Киев) под руководством профессора А. И. Карнаухова были разработаны теоретические основы аналитического метода инверсной хронопотенциометрии (ИХП), не уступающие по точности методу инверсной вольтамперометрии. При использовании метода ИХП измеряется изменение напряжения инверсии во времени (в милливольтках), что не требует специального усиления сигнала, позволяет упростить конструкцию прибора и повысить его помехозащищенность. В содружестве с Международным научно-учебным центром информационных технологий и систем НАН и МОН Украины была разработана серия аналитических приборов с использованием метода ИХП. Более 250 приборов активно используются для контроля качества и сертификации продуктов питания, питьевой воды, для анализа кормов, продукции растениеводства и животноводства, анализа почвы и атмосферного воздуха в системе санэпидемстанций МОЗ Украины.

Чувствительность метода ИХП, реализованная в приборах, составляет 0,01 мг/л, которой порой недостаточно для измерения низких концентраций токсичных тяжелых металлов в анализируемых объектах. Для повышения чувствительности метода ИХП возникла идея использовать методы импульсной вольтамперометрии в методе ИХП. Поскольку теоретические основы полярографических методов инверсной вольтамперометрии и ИХП близки, то правомерно было бы использовать в ИХП импульсные методы вольтамперометрии.

Суть метода инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) состоит в предварительном концентрировании деполяризатора на электроде при постоянном потенциале перемешиваемого раствора и следующем замыкании ячейки на калиброванное внешнее сопротивление [1—4], который нашел широкое практическое применение [5-8].

Первые работы по электрохимической инверсии в Украине были проведены в НАУ (Скобец Е. М., Карнаухов А. И.), начиная с 1963 г., а уже в конце 60-х и в начале 70-х годов приоритет был отдан инверсной хронопотенциометрии (Скобец Е. М., Карнаухов А. И., Галинкер Э. В.).

Схема метода и некоторые его особенности представлены на рис.



Описание электрической схемы метода ИХП

1. Во включенном положении коммутатора К происходит накопление металла на индикаторном электроде E_i при потенциале, который задается потенциометром Р от источника напряжения В (работает пара электродов: E_i — индикаторный — E_v — вспомогательный)

2. В выключенном положении К (работает вторая пара электродов: E_i — индикаторный — E_s — сравнения) контролируется время растворения металла как функция потенциала индикаторного электрода ($\varphi - t$ кривая) при постоянном калиброванном внешнем сопротивлении цепи R' . При необходимости сигнал может быть дифференцирован с помощью одной или двух RC цепей. Дифференцирующая схема, содержащая только входной конденсатор C_i и резистор обратной связи R_f (цепь $C_i R_f$), нестабильна во времени и усиливает компоненты шумов сигнала, что видно из соотношения для выходного напряжения

$$\varphi_0 = R_f C_i \frac{d\varphi_i}{dt}.$$

Эти недостатки могут быть легко устранены добавлением элементов R_i и C_f . Схема ведет себя на низких частотах как дифференцирующая, а на высоких — как интегрирующая [8].

Теоретические основы метода ИХП следующие.

Обозначим R' — внешнее сопротивление цепи, r — внутреннее омическое сопротивление ячейки, φ — перенапряжение. Тогда получим

$$i = \frac{\varphi}{R' + r} = \frac{\varphi}{R}, \tag{1}$$

где i — ток, протекающий в цепи $R = R' + r$.

Выражение для концентрации возле поверхности электрода имеет вид

$$C_R^S = C_R^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int \frac{i(t') dt'}{zFS\sqrt{t-t'}}, \tag{2}$$

если растворение происходит очень быстро. Здесь C_R^S — концентрация восстановленной формы деполаризатора возле поверхности электрода, C_R^0 — одно и то же в глубине амальгамы, i — ток, S — поверхность электрода, другие обозначения общеизвестны.

Объединив (1) и (2), получим:

$$C_R^S = C_R^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_t^0 \frac{\varphi(t') dt'}{zFS\sqrt{t-t'}}. \tag{3}$$

В момент переходного времени $t = \tau$ и $C_R^S = 0$, тогда

$$C_R^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^\tau \frac{\varphi(t') dt'}{zFS\sqrt{t-t'}}. \quad (4)$$

Перемножая правую и левую части уравнения (4) и интегрируя, получим

$$zFSC_R^0 R \sqrt{\pi D_R} \int_0^\tau \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}} = \int_0^\tau \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}} \int_0^{t'} \frac{\varphi(t'') dt''}{\sqrt{t-t''}}. \quad (5)$$

Изменяя порядок интегрирования в (5) и дифференцируя [10], запишем выражение

$$\frac{zFSC_R^0 R \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^\tau \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}} = \varphi(t), \quad (6)$$

где $\varphi(\tau)$ — потенциал в момент τ . Предположив, что точность регистрации перенапряжения (мВ) $\alpha = \alpha \cdot 10^{-3}$, превратим (6) в

$$\frac{10^3 \cdot zFSC_R^0 R \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi}} = \frac{\sqrt{t_{инв}}}{R}. \quad (7)$$

Из (7) вытекает, что в данном методе при постоянном времени предыдущего электролиза выполняется равенство

$$\frac{\sqrt{\tau}}{R} = \text{const}. \quad (8)$$

Очень часто условия линейной полубесконечной диффузии не выполняются, диффузия восстановленной формы деполаризатора происходит в ограниченном объеме амальгамы, поэтому уравнения (2) надо записать [9]

$$C_R^S = C_R^0 - \frac{Y_0}{D_R} \int_0^{V_R} \frac{i(V_R)}{zFS} \left\{ (2\gamma + 2) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\mu_\pi^2 (V_R - V_R)] \right\} dV_R, \quad (9)$$

где $V_R \equiv \frac{D_R \cdot t}{y_0^2}$, y_0 — размер электрода (толщина ртутной пленки или радиус сферического ртутного электрода), μ_π — положительные корни трансцендентного уравнения

$$I_{\gamma+1}(Z) = 0, \quad (10)$$

γ — коэффициент, который учитывает форму электрода ($\gamma = -\frac{1}{2}$ для плоского, $\gamma = \frac{1}{2}$ для сферического электродов). Поскольку μ_π достаточно большие, ряд в (9) сходится быстро, в особенности для пленочного ртутного электрода. Пренебрегая в (9) всеми слагаемыми под интегралом кроме первого, получим

$$C_R^S = C_R^0 - (2\gamma + 2) \frac{y_0}{D_R} \int_0^{V_R} \frac{i(V_R) dV_R}{zFS}. \quad (11)$$

Заменяв V_R на $\frac{D_R \cdot t}{y_0^2}$, получим выражение

$$C_R^S = C_R^0 - \frac{2\gamma + 2}{y_0} \int_0^t \frac{i(t') dt'}{zFS}, \quad (12)$$

где $\int_0^t i(t') dt'$ — количество металла, растворенного из амальгамы к моменту времени t . Предполагая, что $i(t)$ слабо изменяемая функция всюду, кроме окрестности точки $t=\tau$, то есть

$$\frac{di}{dt} \equiv \frac{1}{R} \frac{d\varphi}{dt} \approx \text{const}, \text{ выводим из (12)}$$

$$\frac{zFSRC_R^0 Y_0}{2\gamma + 2} = \varphi_{\tau/2} \tau, \quad (13)$$

где τ — переходное время окисления, $\varphi_{\tau/2}$ — перенапряжение при $t = \tau/2$. Поскольку

$$\frac{SY_0}{2\gamma + 2} = V_e, \quad (14)$$

где V_e — объем электрода или диффузного промежутка, то (13) можно записать в виде

$$zFRC_R^0 V_e = \varphi_{\tau/2}. \quad (15)$$

Из (15) вытекает, что при данных условиях электролиза должна выполняться равенство

$$\frac{\varphi_{\tau/2}}{R} = i_{\tau/2} \tau = zFC_R^0 V_e = zFQ = \text{const}, \quad (16)$$

где Q — количество металла в амальгаме в момент $t = 0$ (моль). Предполагая, что в процессе электролиза потенциал электрода равняется потенциалу граничного тока, можно записать

$$zFQ_0 = \frac{zFSD_0 C_0^0 t_{эл}}{\delta}, \quad (17)$$

где $t_{эл}$ — время электролиза, δ — толщина диффузного слоя. Подставив (17) в (16), получим

$$\tau = \frac{zFSRD_0 C_0^0 t_{эл}}{\delta \varphi_{\tau/2}}, \quad (18)$$

откуда вытекает, что должна выполняться прямо пропорциональная зависимость τ от $t_{эл}$, концентрации деполяризатора в растворе, от сопротивления внешней цепи.

В реализацию метода ИХП нами впервые были добавлены новые импульсные методы (ИХПИ — Инверсная Хронопотенциометрия Импульсная и ИХПСИ — Инверсная Хронопотенциометрия Слежения Импульсная). Наиболее эффективным оказался метод ИХПСИ, суть его в том, что на этапе измерения потенциалов инверсии $\varphi(t)$ подаются постоянные по времени импульсы, амплитуда которых связана линейным соотношением с текущим потенциалом измерения $\varphi_{i+1} = \varphi_i \pm \Delta\varphi$, длина импульса и интервала между импульсами задаются.

Исходный сигнал инверсной полярограммы по напряжению является строго убывающим, что позволило использовать оригинальный метод фильтрации [11]. Вначале сигнал проходит цифровую фильтрацию для устранения шумов АЦП, затем — гистограммную фильтрацию (подсчитывается число точек сигнала, попавших в интервал $\varphi_i \pm \Delta\varphi$, где $\Delta\varphi = 1$ мВ). Сигнал преобразуется в дифференциальный спектр $dt/d\varphi$, который фильтруется методом скользящего среднего. Такой подход позволяет получить гладкую, незашумленную кривую дифференциальной полярограммы. Каждый экстремум кривой является качественной характеристикой — потенциалом инверсии анализируемого химического элемента, а площадь кривой экстремума, по отношению к нулевой (базовой, фоновой) линии, является временем инверсии элемента, пропорциональным концентрации химического элемента в анализируемом растворе. Для правильной идентификации элементов дифференциальная полярограмма представляется в виде суммы нормальных распределений, в которой экстремумы сигнала и распределения совпадают.

Разработанная информационная технология обработки полярографических сигналов позволила создать конкурентоспособный аналитический прибор, новую модификацию анализатора «М-ХА1000-5», который успешно используется в ряде санэпидемстанций МОЗ Украины.

Использование новой элементной базы и математических методов цифровой фильтрации позволило на порядок повысить чувствительность и воспроизводимость измерения токсичных тяжелых металлов, что дало возможность измерять концентрации порядка 0,001...0,0005 мг/л, т. е. ниже минимальных уровней предельно допустимых концентраций.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скобец Е. М., Косматий В. Е., Карнаухов О. І. Вплив опору ланцюга на зворотні кидкові струми // Укр. хім. журнал. — 1969. — Т. 35, № 12. — С. 1212—1214.

2. Галинкер Е. В. Автоматический контроль содержания цветных металлов в растворах // Новая аппаратура и автоматические устройства по технологии обработки воды. — К.: Наукова думка. — 1972. — С. 217—223.
3. Карнаухов О. І., Галімова В. М. Електрохімічний програмно-комп'ютерний прилад екомоніторингу важких металів // Збірник праць з техн. хімії. — К. — 1997. — С. 21—24.
4. Карнаухов О. І., Галімова В. М. Електроаналітичні методи в екологічному моніторингу важких металів // Наук. вісн. НАУ. — 1999. — № 13. — С. 61—72.
5. Скобец Е. М., Косматый В. Е., Карнаухов А. И. Определение примесей $X \cdot 10^{-3}$ % меди и свинца в цинковых сплавах методом инверсионной полярографии // Хим. пром. Украины. — 1969. — № 6. — С. 41—43.
6. Карнаухов А. И., Гриневич В. В., Скобец Е. М. Определение растворимости малорастворимых соединений инверсионной хронопотенциометрией // Журн. анал. химии. — 1973. — № 28. — С. 2298—2300.
7. Карнаухов А. И., Гриневич В. В., Скобец Е. М. Применение инверсионной хронопотенциометрии для определения цинка, свинца и меди в растительных объектах // Агрохимия. — 1973. — № 8. — С. 140—143.
8. Карнаухов О. І., Полумбрик О. М., Безніс А. Т., Суровцев І. В. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища // Науково-методична розробка. — К.: УГУПТ. — 1997. — 88 с.
9. Захаров М. С., Пнев В. В. Теория анодной амальгамной вольтамперометрии с заданным током или потенциалом электрода // Изв. ТПИ. — 1967. — № 164. — С. 72—74.
10. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Физматгиз. — 1963. — С. 33.
11. Суровцев И. В., Татаринев А. Э. Информационная технология измерения концентрации химических элементов методом импульсной хронопотенциометрии // Автоматика — 2005. Матеріали 12-ої міжнародної конференції з автоматичного управління. Том 1. — Харків. — С. 42—42.

Татаринев Алексей Эдуардович — аспирант, **Суровцев Игорь Викторович** — старший научный сотрудник.

Международный научно-учебный центр информационных технологий и систем НАН и МОН Украины