

Міністерство освіти України  
Національний аграрний університет  
Український державний університет харчових технологій

О.І. Карнаухов  
О.М. Полумбрик  
А.Т. Безніс  
І.В. Суровцев

Інверсійно-хронопотенціометричне  
визначення важких металів в об'єктах  
навколишнього середовища

Науково-методична розробка для студентів та  
фахівців, які спеціалізуються з питань екології  
агропромислового комплексу  
(російською мовою)

КИЇВ 1997

Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: Наук.-метод. розробка для студентів та фахівців, які спеціалізуються з питань екології агропромислового комплексу (рос. мовою)/Укл.:О.І. Карнаухов, О.М. Полумбрик, А.Т. Безніс, І.В. Суровцев. - К.: УДУХТ, 1997. - 90 с.

Укладачі: О.І. Карнаухов, канд. хим. наук, проф.  
О.М. Полумбрик, докт. хим. наук, проф.  
А.Т. Безніс, канд. хим. наук, доц.  
І.В. Суровцев, канд. тех. наук.

Співробітниками Національного аграрного Університету, Українського державного університету харчових технологій та Інституту кібернетики НАН України на базі сучасних досягнень в галузі електрохімії, інформатики, мікропроцесорної та комп'ютерної техніки створені аналізатори М-ХА1000-5 та МА-1020 для автоматичного моніторингу важких металів.

Аналізатор М-ХА1000-5 пройшов державні приймальні випробування в Українському державному центрі стандартизації та метрології, його занесено до Державного реєстру України як типовий за № У 457-95 та допущено до серійного виробництва по ТУ У 13694790.002-95.

На основі експертного висновку НДІ харчування МОЗ України №485/181 від 18.08.95 Державним санітарним лікарем України аналізатор М-ХА1000-5 дозволено для визначення важких металів в харчових продуктах № 5.08.07/344 від 23.08.95.

Більш 150 аналізаторів М-ХА1000-5 та МА-1020, виготовлених МКП "Міріада" (м. Київ), експлуатуються в лабораторіях санітарно-епідеміологічних станцій МОЗ України, в контрольних аналітичних лабораторіях харчової промисловості, в агрохімічних лабораторіях станцій хімізації сільського господарства, територіальних органах ЦСМ Держстандарту, а також за межами України.

Аналізатори не мають аналогів у державному аналітичному приладобудуванні та не поступаються найкращим світовим зразкам.

З питань виготовлення, ремонту, поставок аналізаторів М-ХА1000-5 та МА-1020, електродів, магнітної мішалки, їх гарантійного та після гарантійного обслуговування, а також поставок різноманітної обчислювальної техніки: комп'ютерів, моніторів, принтерів, сканерів, картриджів та комплектуючих звертайтеся на адресу:

Україна, 254111, м.Київ-111, а/с 93, "Міріада"  
тел/факс (044) 443 - 50 - 69  
тел (044) 267 - 80 - 96

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>Введение</b>	<b>6</b>
<b>1. Теоретические основы метода инверсионной хронопотенциометрии (ИХП)</b>	<b>7</b>
1.1. Принцип ИХП измерений	7
1.2. Основное уравнение метода ИХП	8
1.3. Электрохимическая инверсия металлов при программируемых значениях электродвижущей силы (ЭДС) растворения	10
1.4. Диаграмма режимов поляризации электродов в ИХП	10
1.5. Автоматизация обработки хронопотенциометрии	12
<b>2. Электроды в инверсионной хронопотенциометрии металлов</b>	<b>13</b>
2.1. Индикаторный электрод	13
2.2. Электрод сравнения	13
<b>3. Подготовка фоновых электролитов и стандартных растворов</b>	<b>15</b>
3.1. Очистка воды	15
3.2. Очистка растворов соляной кислоты и установка их концентрации	15
3.3. Очистка растворов аммиака и установка их концентрации	18
3.4. Приготовление основных стандартных растворов металлов	20
3.5. Хранение стандартных растворов	22
3.6. Удаление растворенного кислорода из анализируемых растворов	23
<b>4. Условия получения оптимальных результатов при работе на ИХП-анализаторах</b>	<b>23</b>
4.1. Учет фоновых показателей	23
4.2. Определение оптимальных потенциалов цикла электрохимической инверсии	25
4.3. Определение времени концентрирования металлов	28
4.4. Влияние сопротивления на время инверсии металлов	29
4.5. Зависимость времени инверсии металлов от их концентрации в растворе	29
<b>5. ИХП определение металлов в сырье и пищевых продуктах</b>	<b>32</b>
5.1. Способ сухой минерализации проб	32
5.2. Способ мокрой минерализации	37
5.2.2. Подготовка к минерализации	37
5.2.3. Кислотная минерализация проб сырья и пищевых продуктов	38

5.2.4. Кислотная минерализация проб растительных масел, маргарина, пищевых жиров	39
5.2.5. Минерализация проб виномельческих продуктов с пероксидом водорода	39
5.3. Проведение испытаний	40
5.3.1. Определение свинца	40
5.3.2. Определение меди	41
5.3.3. Определение цинка	41
5.3.4. Определение кадмия	42
5.3.5. Определение олова	42
5.4. Определение металлов с предварительным их внесением в исследуемый раствор	42
5.5. Расчет нормирующего коэффициента	43
<b>6. ИХП определения тяжелых металлов в растительных пробах</b>	<b>44</b>
6.1. Подготовка растительного материала	44
6.2. Минерализация растительных проб	44
6.3. Расчет массы навески для анализа растительных материалов	45
<b>7. Определение содержания тяжелых металлов в пробах почвы</b>	<b>46</b>
7.1. Определение валовых количеств тяжелых металлов в почвах	48
7.2. Определение подвижных форм тяжелых металлов в почвах	49
<b>8. Определение содержания тяжелых металлов в водах хозяйственно-питьевого водоснабжения и водах технического назначения</b>	<b>51</b>
<b>9. Определение содержания тяжелых металлов в воздухе</b>	<b>52</b>
<b>10. Поверка ИХП-анализаторов</b>	<b>53</b>
<b>11. Возможные неисправности и методы их устранения</b>	
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.</b>	
<b>АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ</b>	<b>58</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2</b>	
<b>РУКОВОДСТВО ОПЕРАТОРА</b>	<b>59</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3</b>	
<b>СООТВЕТСТВИЕ НАИМЕНОВАНИЙ КЛАВИШ НА КЛАВИАТУРЕ IBM PC И ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПЭВМ</b>	<b>88</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительный общий прогресс физико-химических методов анализа, определение тяжелых металлов в почвах, природных и сточных водах, растительных объектах и пищевых продуктах сопряжено со значительными аналитическими трудностями.

Современная аналитическая и санитарно-гигиеническая служба контроля тяжелых металлов в объектах окружающей среды предъявляет следующие требования к инструментальным методам анализа:

- высокая точность, чувствительность, экспрессность и воспроизводимость,
- возможность проведения анализов при минимальном количестве подготовительных операций,
- автоматизация и компьютеризация процессов анализа.

В плане изложенных требований электрохимические методы анализа являются перспективными и в последнее время получили значительное практическое распространение.

Одним из преимуществ электроаналитических методов является их относительная простота и невысокая стоимость применяемой аппаратуры, которая не требует специально оборудованных лабораторий и высокой квалификации обслуживающего персонала. Это существенно при современной тенденции создавать многочисленные аналитические лаборатории мониторинга загрязнений окружающей среды, работающие по районным, городским, областным, государственной и международным программам охраны окружающей среды.

Среди электрохимических приемов метод инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) по многим аналитическим параметрам и информативным возможностям наиболее перспективен. На основе метода ИХП на Украине создан ряд анализаторов тяжелых металлов (М-ХА1000-5, МА-1020), не уступающих лучшим зарубежным аналогам. Эти приборы достаточно эффективно работают во многих лабораториях Украины. Однако, отсутствие единого методического обеспечения таких лабораторий создает значительные трудности при подготовке операторов-аналитиков, выполнении конкретных контрольно-аналитических измерений, единой трактовке результата анализов.

Настоящее методическое пособие призвано, по возможности, устранить этот пробел, а также привлечь внимание будущих специалистов различного профиля, занимающихся проблемами контроля и охраны окружающей среды, нуждающихся в экспрессном, автоматическом определении тяжелых металлов.

## 1. Теоретические основы метода инверсионной хронопотенциометрии (ИХП)

### 1.1. Принцип ИХП измерений

Метод инверсионной хронопотенциометрии основан на электрохимическом концентрировании определяемого металла на индикаторном электроде и последующем его растворении при заданном сопротивлении окислительной цепи. Общее уравнение электрохимической инверсии:



Электрохимическая инверсия осуществляется в цепи, представленной на рис.1:

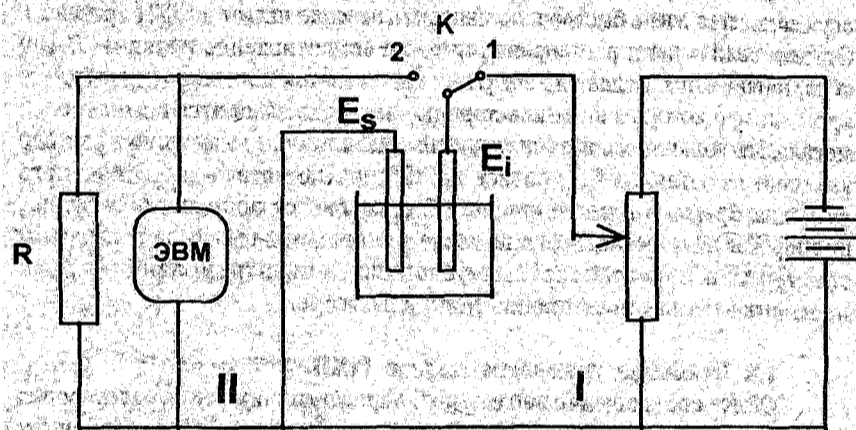


Рис. 1. Схема инверсионно-хронопотенциометрического метода

В цепи "I" при замкнутом "K" в положении "1" осуществляется процесс концентрирования определяемого металла на индикаторном "Ei" электроде при заданном потенциале, т.е. реакция по уравнению (1) протекает слева направо. По истечении времени концентрирования тумблер "K" переключается в положение "2" и в цепи "II" осуществляется процесс электрорастворения накопленного металла, т.е. реакция по уравнению (1) протекает справа налево.

Диаграмма процесса растворения в зависимости от сопротивления в цепи растворения представлена на рис. 2:

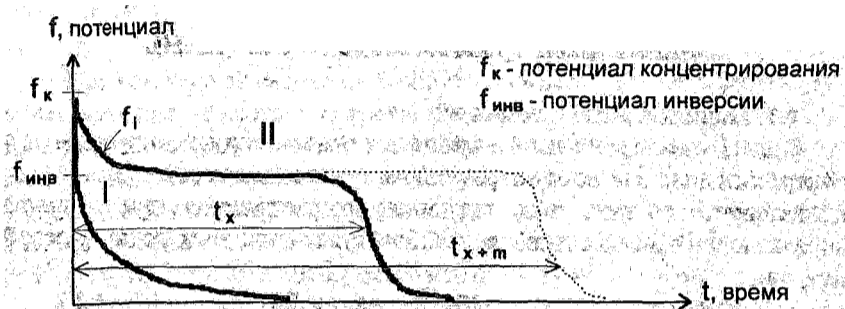


Рис. 2. Диаграмма растворения металла в зависимости от сопротивления цепи

Если сопротивление цепи невелико, то процесс растворения осуществляется очень быстро и потенциал мгновенно падает до "0" (кривая I). Однако, если в цепи растворения имеется сопротивление порядка 20-100 кОм, потенциал  $f_k$  падает до значения  $f_x$  и остается постоянным в течение времени, при котором на индикаторном электроде находится накопленный металл. Как только весь металл уходит из индикаторного электрода в раствор значение потенциала  $f_{инв}$  падает до "0" или до какого-либо заданного значения. Время, в течение которого  $f_{инв}$  сохраняет постоянное значение, пропорционально концентрации исследуемого металла на индикаторном электроде, а при стандартных условиях концентрирования, прямо пропорционально концентрации  $Me^{n+}$  в растворе.

### 1.2. Основное уравнение метода ИХП

Общее соотношение параметров, определяющих время растворения (инверсии) металла из индикаторного электрода определяется уравнением

$$t = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot S \cdot R \cdot C_{Me^{n+}} \cdot t_{кон}}{f_{инв} \cdot d} \quad (2)$$

- где  $n$  - валентность металла;
- $F$  - число Фарадея;
- $D$  - коэффициент диффузии  $Me^{n+}$  в растворе;
- $S$  - поверхность индикаторного электрода;
- $R$  - сопротивление в цепи растворения;
- $C_{Me^{n+}}$  - концентрация ионов металла в растворе;
- $t_{кон}$  - время концентрирования;
- $f_{инв}$  - потенциал инверсии;
- $d$  - толщина двойного электрического слоя.

Поскольку  $\frac{n \cdot F \cdot D \cdot S \cdot R}{d} = K$  (constanta), то

$$t = K \cdot \frac{C_{ME}^{nt} \cdot t}{f_{ИНВ}} \quad (3)$$

Основными параметрами, определяющими время растворения металла (время инверсии), являются концентрация ионов металла в растворе и время концентрирования.

После измерения времени инверсии металла в исследуемом растворе ( $t_x$ ) вносится стандартная добавка "m" и при том же регламенте повторяют измерение. При этом время инверсии увеличивается за счет добавки ( $t_{x+m} > t_x$ ). Расчет содержания исследуемого металла в растворе выполняют следующим образом

$$\Delta t = t_{x+m} - t_x,$$

$$X = \frac{t_x \cdot m}{\Delta t}$$

В случае если в растворе присутствуют несколько ионов металлов, кривая их растворения (хронопотенциграмма) имеет следующий вид:

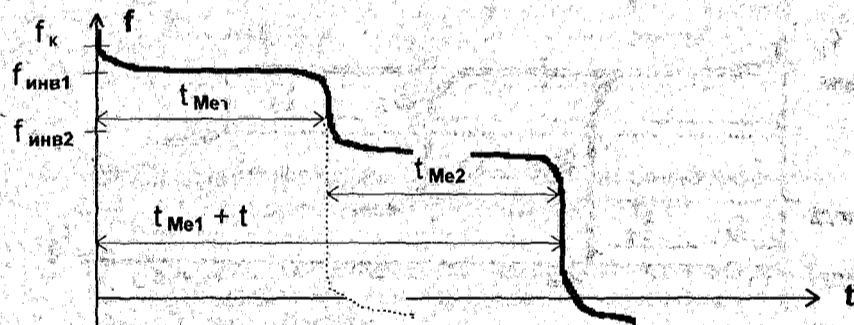


Рис. 3. Хронопотенциграмма последовательного растворения двух металлов одновременно сконцентрированных на индикаторном электроде

Вначале переходит в раствор более электроотрицательный элемент, а затем более электроположительный. Например, если из исследуемого

раствора на индикаторном электроде сконцентрированы свинец и медь, то в цикле инверсии первым ионизируется свинец, а затем медь.

Однако, при исследовании реальных объектов определение нескольких элементов из одной хронопотенциограммы не целесообразно, т.к. концентрации их могут отличаться на 1-2 порядка, что требует различных условий электрохимической инверсии и прежде всего времени концентрирования.

### 1.3. Электрохимическая инверсия металлов при программируемых значениях ЭДС (электро-движущей силы) растворения

Хотя аналитической функцией метода инверсионной хронопотенциометрии является время инверсии металла, фактически этот метод является разновидностью электрохимической кулонометрии, т.е. концентрация металла в растворе пропорциональна не только времени инверсии, но и площади под кривой "f - t" (S). Поэтому появляется возможность, задавая потенциал растворения металла ( $f_{под}$ ), изменять ЭДС растворения и тем самым оказывать влияние на время инверсии металла, увеличивая его значение и тем самым повышая чувствительность (рис. 4).

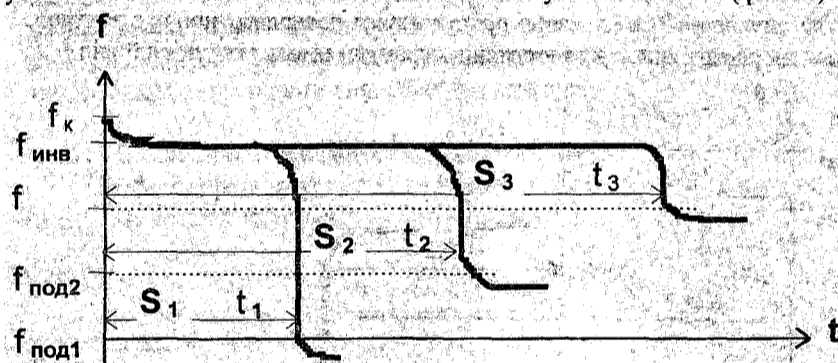


Рис. 4. Изменение времени инверсии металла в зависимости от потенциала растворения (ЭДС)

$$S_1 = S_2 = S_3$$

Однако  $t_3 > t_2 > t_1$ , что сказывается на повышении чувствительности.

### 1.4. Диаграмма режимов поляризации электродов в ИХП

Полный измерительный цикл метода инверсионной хронопотенциометрии включает в себя следующие операции:

- регенерация поверхности индикаторного электрода путем короткого замыкания электродов в течение постоянного времени, либо наложения на электрод небольшого положительного потенциала;
- электрохимическое концентрирование (восстановление) определяемого металла на индикаторном электроде при перемешивании анализируемого раствора магнитной мешалкой;
- отключение перемешивания и успокоение раствора в течение постоянного времени (практически это время постоянно и составляет 30 с);
- измерение времени инверсии при постоянном сопротивлении, либо измерение количества электричества в цикле растворения и преобразование этих показателей в цифровые значения концентраций.

На рис. 5 показана полная диаграмма смены режимов поляризации электродов в цикле электрохимической инверсии:

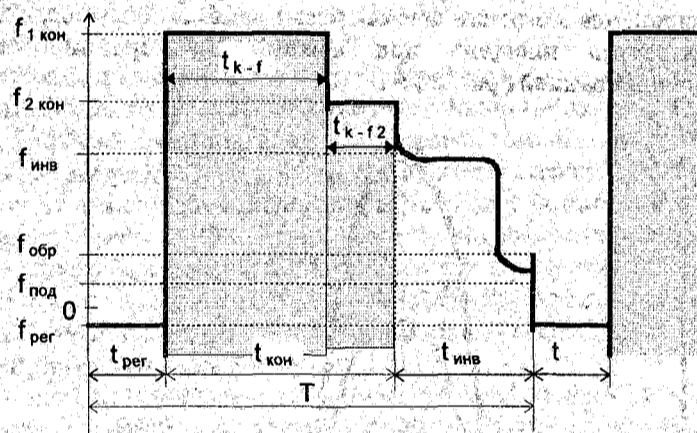


Рис. 5. Диаграмма смены режимов поляризации электродов в инверсионной хронопотенциометрии

- где
- $f_{1 \text{ кон}}$  - наиболее электроотрицательный потенциал концентрирования;
  - $f_{2 \text{ кон}}$  - потенциал электроконцентрирования в успокоенном растворе;
  - $f_{\text{ инв}}$  - потенциал инверсии;
  - $f_{\text{ обр}}$  - потенциал обработки хронопотенциограммы;
  - $f_{\text{ под}}$  - заданный потенциал растворения, определяющий ЭДС растворения;
  - $f_{\text{ рег}}$  - потенциал регенерации электродов;
  - $t_{\text{ рег}}$  - время концентрирования;
  - $t_{\text{ кон}}$  - время концентрирования при перемешивании раствора;
  - $t_{k-r1}$  - время концентрирования в успокоенном растворе;
  - $t_{k-r2}$  - время инверсии металла;
  - $t_{\text{ инв}}$  - время регенерации электродов;
  - $T$  - время полного измерительного цикла.

### 1.5. Автоматизация обработки хронопотенциограмм

На основе метода ИХП создана серия приборов (М-ХА1000-5, М-А1020) предназначенных для определения микроколичеств тяжелых металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, природных и сточных водах и др., в которых все операции цикла электрохимической инверсии автоматизированы.

Приборы обеспечивают обработку хронопотенциограмм по специальной математической программе и осуществляют в цифровой форме вычисление концентрации металлов в анализируемых пробах в необходимых единицах.

В приложении 2 содержится руководство для оператора по определению тяжелых металлов с помощью прибора М-ХА1000-5 на персональном компьютере в MS-DOS.

Хронопотенциограмма автоматически дифференцируется, а затем подсчитывается площадь под каждой дифференцированной хронопотенциограммой (рис. 6):

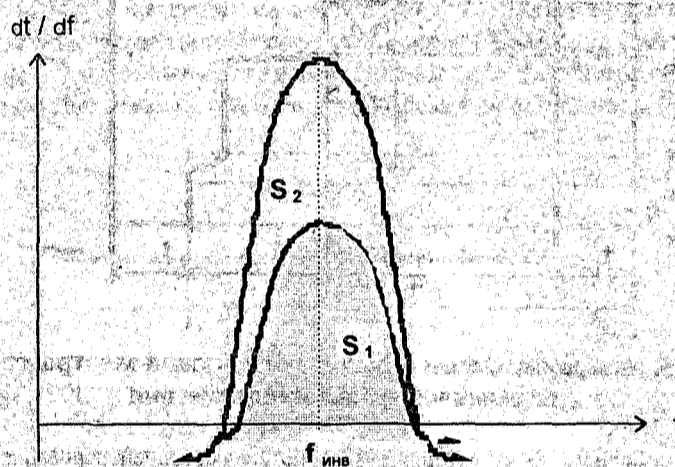


Рис. 6. Хронопотенциограмма металла после ее программной обработки

где  $f_{инв}$  - потенциал инверсии;

$S_1$  - площадь под хронопотенциограммой металла в исследуемом растворе;

$S_2$  - площадь под хронопотенциограммой металла в исследуемом растворе после внесения стандартной добавки ( $S_2 > S_1$ ).

$\Delta S$ - m (добавка)	$\Delta S = S_2 - S_1$
$S_1$ - x	$x = \frac{S_1 \cdot m}{\Delta S}$

Если в растворе присутствуют несколько металлов, то на хронопотенциограмме будет соответствующее количество пиков с характерными значениями  $f_{инв}$ .

## 2. Электроды в инверсионной хронопотенциометрии металлов

### 2.1. Индикаторный электрод

Индикаторный электрод - серебряный цилиндрический электрод заподимеризованный в тефлоновый корпус с помощью эпоксидной смолы. Перед работой электрод следует покрыть тонкой пленкой ртути (проамальгамировать): Для этого серебряный стержень, полностью очищенный от эпоксидной смолы механическим путем, погружают на 3-5 с в концентрированную  $HNO_3$ , промывают бидистиллированной водой и если стержень имеет белый матовый вид его погружают в ртуть на 5-10 с. После этого аккуратно в склянке со ртутью электрод встряхивают для удаления "лишней" ртути и промывают бидистиллированной водой. Покрытый ртутью электрод оставляют на ночь в воде.

Перед работой электрод нужно "потренировать" в фоновом электролите, в котором предстоит определять соответствующий металл, добившись стабильных показаний фона. Это может быть 3-10 циклов инверсии.

В зависимости от интенсивности эксплуатации амальгама может давать стабильные показатели в течение 5-8 дней, после чего ее необходимо обновить. Для этого электрод промывают бидистиллированной водой, погружают в ртуть на 1-2 с и в склянке со ртутью встряхивают для удаления "лишней" ртути и снова промывают бидистиллированной водой.

### 2.2. Электрод сравнения

Электрод сравнения - мембранный хлорсеребряный электрод в тефлоновом корпусе, заполненный 2М HCl. Мембрана выполнена из пористого полиэтилена. Каждый день перед работой электрод сравнения следует заполнять свежим раствором 2М HCl с помощью медицинского

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**Інверсійно-хронопотенціометричне  
визначення важких металів в об'єктах  
навколишнього середовища**

**Науково-методична розробка для студентів та  
фахівців, які спеціалізуються з питань екології  
агропромислового комплексу  
(російською мовою)**

Укладачі: Карнаухов Олександр Іванович  
Полумбрик Олег Максимович  
Безніс Анастолій Тимофійович  
Суровцев Ігор Вікторович

Верстка С.М. Головченко

Підп. до друку 14 травня 1997 р. Формат 60 x 84 1/16. Папір №  
друк. № . Друк офсетний. Умовн. друк. арк. **5,625**  
Облік.-вид. арк. . Наклад 200 прим.  
Зам. № 7 .

---

УДУХТ, 252033 Київ - 33, вул. Володимирська, 68