Томский политехнический университет

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Методические указания и практическое руководство по физической химии.

Томск

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.253
Инверсионная вольтамперометрия. Методические указания и практическое руководство Томск: Изд.Т ПУ, 2000,-66с.

Составители:
доцент.канд.хим.наук Э.А.Захарова
доцент.канд.хим.наук Н.П. Пикула
с.н.с..канд.хим.наук н.м. Мордвинова

Методические указания и практическое руководство рассмотрено и рекомендовано методическим семинаром кафедры.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ - 5
1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ - 7
1.1. Аппаратура - 8
1.2. Электрохимическая ячейка - 9
1.3. Аналитический сигнал и помеха в методе ИВ - 10
2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОЛОЖЕНИЕ, ФОРМУ И ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В МЕТОДЕ ИВ - 12
2.1. Краткое теоретическое введение - 12
2.2. Изучение зависимостей I_a от $E_э$, $t_э$, $C_и$ на опыте для выбора оптимальных условий анализа - 17
2.2.1. Выбор рабочего электрода - 17
2.2.2. Выбор полярографического фона - 19
2.2.3. Выбор потенциала электролиза - 20
2.2.4. Выбор времени электролиза - 21
2.2.5. Способы оценки концентрации неизвестного раствора - 21
3. СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ. ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА - 24
4. ФАКТОРЫ, ИСКАЖАЮЩИЕ И СНИЖАЮЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ. СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ПОМЕХ - 26
4.1. Растворенный кислород - 26
4.2. Наложение пиков элементов - 27
4.3. Достижение растворимости металла в ртути - 29
4.4. Образование интерметаллических соединений (ИМС) между металлами, выделенными на электроде - 30
4.5. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ, ПАОВ) - 31
5. ТЕХНИКА РАБОТЫ В МЕТОДЕ ИВ - 33
5.1. Требования к чистоте лаборатории - 34
5.2. Требования к чистоте воды, реактивов. Приготовление стандартных растворов - 34
5.3. Требования к посуде - 35
5.4. Подготовка к работе датчика - 36
5.5. Подготовка электродов и их активация - 37
5.6. Подготовка к работе прибора (анализатора) - 40
5.6.1. Калибровка прибора по току и проверка его работоспособности - 40
5.6.2. Снятие вольтамперограммы в анализируемом растворе - 41
5.7. Типичные искажения вольтамперограмм - 42

6. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ИВ - 43
6.1. Анализ вод - 44
6.2. Анализ аэрозолей и воздуха - 48
6.3. Анализ почв - 49
6.4. Анализ биологических объектов - 50
6.5. Анализ пищевых продуктов - 52
7. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ - 53
7.1. Общие положения - 53
7.2. Нормативы контроля точности - 55
7.3. Расчет нормативов оперативного контроля - 57
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 - 59
ЛИТЕРАТУРА - 63

ВВЕДЕНИЕ

В оснащенных современным оборудованием аналитических лабораториях, в задачу которых входит контроль пищевых продуктов, продовольственного сырья и объектов окружающей среды на содержание токсичных примесей, электрохимические методы оказались конкурентно-способными по отношению к известным физическим методам анализа.

Методы полярографии с ртутным капающим электродом (РКЭ) нашли широкое применение при анализе разнообразных природных и технических объектов на содержание неорганических, органических веществ в форме ионов, комплексов, молекул в растворах и расплавах. Однако недостатками классической полярографии являются:

- невысокая чувствительность (до 0,00001моль/дм^3, или 1мг/дм^3);
- использование больших количеств токсичной ртути при работе с РКЭ;
- сложность автоматизации анализа с РКЭ (например, в потоке).

В то же время задачи охраны окружающей среды, здоровья населения настоятельно требуют применения экспрессных, чувствительных и простых методов анализа. Для повышения чувствительности любого метода необходимо увеличивать отношение сигнал/помеха. В полярографии это - отношение полезного фарадеевского тока к остаточному току. Одним из радикальных путей увеличения этого соотношения является прием электрохимического (а также адсорбционного) концентрирования определяемого вещества на поверхности или в объеме стационарного электрода с последующим (инверсионным) растворением концентрата и фиксированием тока растворения (в некоторых случаях - потенциала). Содержание определяемого элемента в концентрате при этом возрастает на несколько порядков, во столько же раз возрастает и аналитический сигнал. Методы, основанные на этом принципе, называют инверсионной вольтамперометрией (ИВ, ИВА, SVA-stripping voltammetric analysis). Интерес к этому методу с каждым годом растет благодаря его широким возможностям и появлению вольтамперометрической аппаратуры как за рубежом, так и в России.

В настоящем пособии излагаются основы метода ИВ с акцентом на его аналитическое применение для определения главным образом следов тяжелых металлов в разнообразных объектах. Большое внимание уделяется факторам, увеличивающим аналитический сигнал, а также помехам, искажающим его, и способам их устранения. Подробно рассматриваются приемы работы, аппаратура, электроды, техника работы с микропримесями. Излагаются особенности анализа методом

ИВ объектов окружающей среды (вод, аэрозолей, почв), биологических объектов и пищевых продуктов. Приводятся таблицы с условиями определения тяжелых металлов в этих объектах, а также список литературы для более углубленного изучения отдельных вопросов

Пособие рекомендуется работникам испытательных пищевых лабораторий Госстандарта и санэпиднадзора, занимающихся анализом следов элементов в различных объектах, а также студентам и аспирантам, осваивающим перспективный высокочувствительный, экспрессный и достаточно простой в аппаратурном отношении метод ИВ.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

B - параметр, характеризующий интенсивность электролиза

$$\left(B = \frac{K_k \cdot S \cdot t}{n \cdot F \cdot V}\right)$$

C - концентрация: $C_и$ - ионов, C_a - атомов
D - коэффициент диффузии: $D_и$ - ионов, D_a - атомов
E - электродный потенциал
- E_a - анодный
- $E_к$ – катодный
- $E_п$ - потенциал пика
- $E_{1/2}$ - потенциал полуволны
- $E_э$ - потенциал электролиза

F - постоянная Фарадея (F=96500Кл/моль)
I - сила электрического тока (А)
- I_a - анодный ток
- $I_к$ - катодный ток
- $I_п$ - ток пика

K - константа в ряде уравнений
- K_a - константа анодного тока
- $K_к$ - константа катодного тока
- K_s - стандартная константа скорости электродного процесса

n - число электронов, участвующих в катодном процессе
Q - количество электричества
R - универсальная газовая постоянная (8,3 Дж/К моль)
R - электрическое сопротивление (Ом)
S - поверхность электрода ($см^2$)
$t_э$ - время электролиза
V - объем ($см^3$)
W - скорость изменения потенциала (мВ/с)
z - число электронов, участвующих в анодном процессе
α, β - коэффициенты переноса в катодном и анодном процессах
γ - степень истощения раствора в процессе электролиза

ГЭ - графитовый электрод;
ЗГЭ - золотографитовый электрод
РКЭ - ртутный капающий электрод;
РПЭ - ртутный пленочный электрод
ХСЭ - хлорсеребряный электрод
ВАМ - вольтамперометрия
ИВ – инверсионная вольтамперометрия

1. Сущность метода инверсионной вольтамперометрии

Метод ИВ состоит из двух стадий: 1) концентрирование вещества (элемента) из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме или на поверхности электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале; 2) электрохимическое растворение концентрата и фиксирование изменения какой-либо электрохимической характеристики электрода: тока, потенциала или количества протекшего электричества. Например, определение следов Cd<0,01мг/дм^3 на стационарном ртутном электроде методом ИВ проводят по стадиям:

1) Электролиз при потенциале -1,2 В с образованием амальгамы

$$Cd(+2) + 2\bar{e} + Hg \rightarrow Cd(Hg)$$

2) Анодное растворение концентрата при линейном изменение потенциала со скоростью W: $E=E_э+Wt$. На рис.1 схематично показано изменение потенциала и тока во времени при проведении этих стадий.

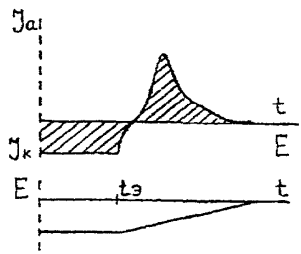


Рис. 1.Изменение потенциала и тока в методе ИВ

Аналитическим сигналом является высота анодного тока ($i_п$), пропорциональная концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал анодного пика $E_п$ характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях.

Таким образом, главные отличия метода ИВ от классической полярографии:

1) применение стационарных электродов вместо капающих;

2) наличие стадии концентрирования определяемого вещества.

Первое позволяет исключить использование больших количеств токсичной ртути, второе - повысить чувствительность метода на несколько порядков. Предел обнаружения большинства элементов составляет 0,00001 ... 0,000001мг/дм^3, что недостижимо в таких известных методах, как атомно-абсорбционный или нейтронно-активационный анализ.

1.1. Аппаратура

Аппаратура для метода ИВ достаточно проста и содержит источник поляризуемого напряжения (ИПН), измеритель тока (ИТ) и электрохимическую ячейку или датчик (Д), рис.2. Фиксируемыми параметрами являются E и I.

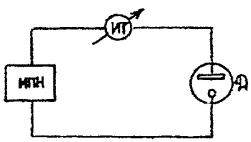


Рис. 2. Схема полярографической установки

Однако требования обеспечения высокой чувствительности по току, компенсации помех, автоматизации, компьютеризации, применение сложных форм поляризующего напряжения и др. приводит к существенному усложнению установок. Такие приборы называются полярографами или вольтамперометрическими анализаторами. Они рассмотрены в разделе 5 и монографии [34].

Существует несколько вариантов метода ИВ, различающихся по форме поляризующего напряжения и способу регистрации тока:

1. Постояннотоковая (DC) вольтамперометрия или вольтамперометрия (ВАМ) с линейным изменением потенциала
2. Переменнотоковая (AC) ВАМ
3. Квадратно-волновая инверсионная ВАМ (SWSV)
4. Импульсная, дифференциальная импульсная ВАМ (DPSV)
5. Разностная ВАМ

Все эти варианты направлены на увеличение чувствительности и разрешающей способности метода. Каждый из вариантов имеет преимущества при решении определенного круга задач. Далее мы будем

рассматривать простейший вариант ВАМ постоянного тока с линейным изменением потенциала для уяснения основных принципов ИВ Желающие познакомиться с другими методами ИВ могут обратиться к специальной литературе [1, 5, 34].

1.2. Электрохимическая ячейка

В простейшем случае электрохимическая ячейка, или датчик представляет систему из двух электродов, опущенных в раствор электролита (фона) с анализируемой пробой. Индикаторный электрод (зонд) предназначен для концентрирования определяемого вещества, а второй электрод (электрод сравнения) служит для подачи на индикаторный электрод напряжения:

$$E_{ипн} = E_{инд} - E_{ср} + I \cdot R,$$

где R - суммарное омическое сопротивление датчика измеряется мостом переменного тока и определяется электропроводимостью раствора и сопротивлением электрода сравнения и может составлять единицы и десятки килоом (кОм). Если омическое падение напряжения I R достигает больших значений (например, при отсутствии электролита в водном растворе или плохих контактах), то потенциал пика смещается, и форма пика искажается, что приводит к снижению аналитического сигнала. При этом возникает дополнительная систематическая погрешность, величина которой может быть оценена по следующей приближенной форме

$$\sigma = \frac{I_n \cdot R}{\delta} \cdot 100\%$$

В частности, при δ=0,030 В, I_n=1 10^{-6}А и R=10 кОм, σ =33%. Типичным признаком большого падения напряжения I R является то, что передний фронт пика становится более пологим, а задний более крутым. При этом, прежде всего, необходимо проверить и / или заменить раствор фона и электрод сравнения.

Для компенсации I R в схему полярографа вводят потенциостат П., а в ячейку вводят третий поляризуемый вспомогательный электрод (ВЭ), например, платиновый или стеклоуглеродный.

На рис. 2, 3 приведены схемы двух - и трех - электродной ячейки, используемых в методе ИВ.

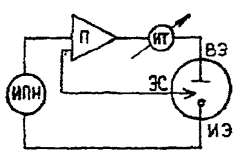


Рис.3. Схема полярографической установки с тремя электродами:
ИЭ - индикаторный электрод,
ЭС - электрод сравнения,
ВЭ - вспомогательный электрод,
П – потенциометр.

Наиболее жесткие требования к падению IR предъявляет переменно-токовая вольтамперометрия, наименее - постояннотоковая ВАМ.

1.3. Аналитический сигнал и помеха в методе ИВ

Как уже говорилось выше, в методе ИВ полезным сигналом является ток растворения концентрата, осажденного на электроде в стадии 1 (рис.1) и имеющий форму колоколообразного импульса (пика). В контролируемых условиях высота пика прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества или иона. Форма пика, например, при анодном растворении амальгамы металла, объясняется следующим образом. При достижении равновесного потенциала системы амальгама/ионы металла и снижении потенциала в положительную сторону через электрод протекает анодный ток, величина которого возрастает в соответствии с законами электрохимической кинетики. Однако при уменьшении концентрации частиц на поверхности электрода и $C_a^s \rightarrow 0$ лимитирующей стадией процесса может стать доставка (например, диффузия атомов металла к поверхности), а не ионизация, и ток будет уменьшаться, по мере электроокисления металла, практически падая до нуля за время 30 - 100с в зависимости от геометрии электрода. Очевидно, площадь под анодным пиком равна количеству электричества, затраченного на восстановление металла и по закону Фарадея, связана с количеством растворенного металла. В принципе, для оценки концентрации ионов металла можно измерять и площадь под пиком, и высоту пика, как будет показано ниже. Величина и форма аналитического сигнала зависит от формы поляризующего напряжения в перечисленных выше вариантах методов ВАМ. Ниже будут рассмотрены факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в постояннотоковой ВАМ, на стадии концентрирования и электрохимического растворения.

Кроме протекания тока, связанного с растворением концентрата, на электроде протекают другие побочные электрохимические процессы, объединяемые понятием "остаточный ток" (рис.4).

Остаточный ток можно измерить в той же ячейке, когда в растворе отсутствуют определяемые ионы. Он состоит главным образом из двух составляющих: емкостной и фарадеевской. Емкостной ток связан с образованием на электроде двойного электрического слоя (ДЭС) и равен:

$$I_{емк} = S \cdot C_d \cdot W$$

где S - поверхность электрода, C_d - дифференциальная емкость ДЭС при заданном потенциале.

Как видно, емкостной ток тем больше, чем больше поверхность электрода, скорость изменения потенциала и C_d (рис. 4, б). Другая составляющая остаточного тока - фарадеевская (рис.4, а), то есть вызванная восстановлением (кислорода, ионов водорода, воды и др.) или окислением компонентов раствора или электрода (например, ртути).

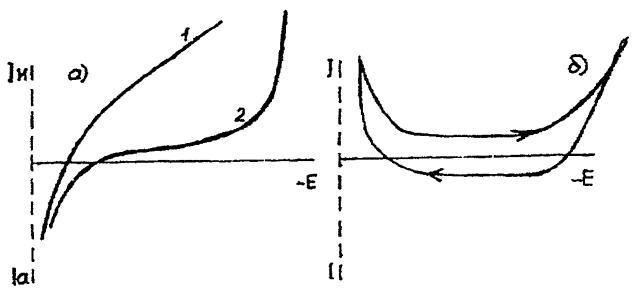


Рис. 4. Остаточныи ток.

а) Фарадеевский. Кр.1- в растворе фона, содержащем кислород. Кр.2 - после удаления кислорода.

б) Емкостная составляющая тока при линейном изменении потенциала в катодную и анодную сторону без учета фарадеевской составляющей.

Остаточный ток является мешающим фактором в ИВ - анализе, так как накладывается на полезный сигнал и может затруднять его измерения.

Компенсировать его нелегко, так как он является нелинейным и подвержен колебаниям от опыта к опыту (дрейфу). Усилия конструкторов современных полярографов и аналитиков в значительной степени направлены на компенсацию, отсечку или химическое и физическое устранение остаточного тока, ограничивающего чувствительность метода ИВ.

Таким образом, для снижения предела обнаружения в ИВ необходимо увеличивать полезный сигнал и уменьшать остаточный ток за счет снижения как его емкостной, так и фарадеевской составляющих. Ниже будут рассмотрены некоторые способы и приемы увеличения полезного сигнала и снижения фарадеевской составляющей остаточного тока.

2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОЛОЖЕНИЕ, ФОРМУ И ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В МЕТОДЕ ИВ

2.1. Краткое теоретическое введение

Аналитический сигнал в ИВ - ток растворения продукта электролиза с электрода, имеющий форму пика, характеризуется высотой, потенциалом пика, шириной полупика. Высота характеризует чувствительность к определяемому элементу, потенциал - его природу, а ширина - меру селективности, или разрешающей способности. Так как формирование сигнала происходит в стадиях электролиза и электрорастворения, то для выбора оптимальных условий его получения необходимо представлять, какие факторы влияют на указанные стадии и, следовательно, на полученный сигнал.

Для простоты рассмотрим процесс образования амальгамы (истинного раствора металла в ртути) в стадии электролиза и анодное растворение амальгамы при линейно меняющемся потенциале, независимо от геометрии электрода. Известно, что электрохимическая реакция, протекающая на электроде, является гетерогенной и многостадийной.

В простейшем случае имеем 4 стадии: доставка вещества, превращение у электрода, разряд, отвод. Например:

$\underset{(р-р)}{Zn(H_2O)_x^{2+}} \rightarrow \underset{(поверхность)}{Zn(H_2O)_x^{2+}}$ - диффузия к электроду

$Zn(H_2O)_x^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + xH_2O$ - химическая реакция у электрода

$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn^0(Hg)$ - разряд на электроде

$Zn(Hg) \rightarrow Zn(Hg)$

$\begin{pmatrix}поверх-\\ность\end{pmatrix}\begin{pmatrix}элек-\\трод\end{pmatrix}$ - диффузия в ртутном электроде

Если на ртутный электрод в растворе ионов металла подать треугольный импульс напряжения $E=E \pm Wt$ сначала в отрицательную сторону, а затем - инвертировать в положительную, то в результате протекания вышеуказанных реакций потечет ток имеющий форму пиков катодного и анодного I_k и I_a (рис. 5). Сделав задержку изменения потенциала в точке "$E_э$" на время $t_э$, т е. проведя электролиз, получим увеличение анодного пика (I_2^a) за счет увеличения металла в амальгаме. Этот прием и использован в методе ИВ.

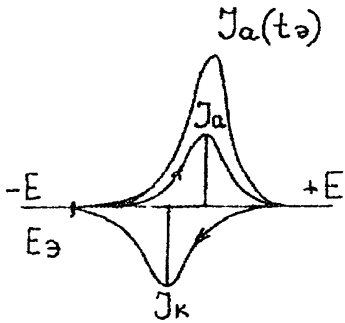


Рис.5. Увеличение анодного пика за счет увеличения концентрации металла в амальгаме

Чем же определяется величина анодного тока? От чего зависит положение этого пика (E_n) на оси потенциала?

Введем понятие "обратимый" и "необратимый" электродный процесс. Если в последовательности электрохимической реакции самой медленной (скорость определяющей, лимитирующей) является диффузия, а остальные стадии протекают относительно быстро, то процесс называется "обратимым". Термин связан с большой скоростью и большой константой скорости электрохимического процесса, когда при равновесном потенциале в единицу времени на границе электрод/раствор обменивается так много электронов (большой "ток обмена"), что протекание небольшого внешнего тока от разряда вещества не скажется на равновесии. Говорят, что потенциал мало отличается от равновесного, или перенапряжение при протекании тока мало.

Наоборот, если процесс разряд - ионизации ионов протекает с малой скоростью (константа скорости K_s мала), то процесс называют необратимым, в нем относительно быстро протекают все стадии кроме электрохимической, лимитирующей процесс. При протекании тока отклонение потенциала от равновесного значения велико.

Теоретические исследования показали, что для обратимого процесса на плоском электроде потенциал катодного и анодного пиков связаны с потенциалом обратимой полярографической полуволны $E_{1/2}$ выражениями:

$$E_n^k = E_{1/2}^{обр} - \frac{0{,}029}{n},$$

$$E_n^a = E_{1/2}^{обр} + \frac{0{,}029}{z};$$

а разность пиков $$\Delta E_n = \frac{0{,}058}{n} \text{ мВ},$$

где n, z - число электронов в катодном и анодном процессах.

На рис. 6 показано, как форма и расположение пиков зависят от степени обратимости процесса. Для необратимого процесса (рис.6б) разница ΔE_n сильно возрастает из-за раздвижения потенциалов полуволны $E_{1/2}$ полярографических волн, уменьшения K_s и крутизны пиков. Чем, более необратим процесс, тем пики ниже и положе:

$$E^k_n - E^k_{n/2} = \frac{0{,}048}{\alpha_n}; 0<\alpha<1;$$

где α - коэффициент переноса в катодном процессе.

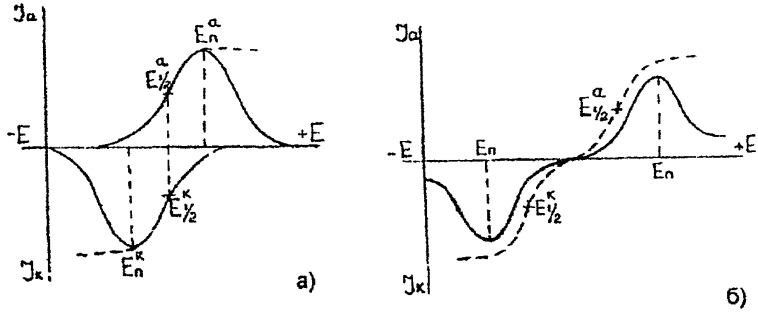


Рис.6. Влияние обратимости электродного процесса на положение и форму пиков: а) обратимый; б) необратимый катодный и анодный процессы.

Следует заметить, что степень обратимости зависит не только от природы ионов, фона и электрода, но и от скорости изменения потенциала. Чем больше скорость изменения потенциала W, тем сильнее проявляется необратимость тем сильнее сдвиг катодного E_n в отрицательную, а анодного E_n - в положительную сторону потенциалов:

$$E^k_n = E^0 - \frac{RT}{nF}\cdot\left[0{,}78 + \ln\frac{D_и^{1/2}}{K_s} + \ln\frac{nFW^{1/2}}{RT}\right]$$

Из сказанного можно сделать следующие выводы для практики:

1) Обратимые пики более узкие, высокие и E_n близки к $E_{1/2}$.

2) Разница ΔE^{k-a}_n тем меньше, чем больше число электронов n (или z).

3) Все факторы, влияющие на изменение $E_{1/2}$, будут влиять на E_n.

Так, с увеличением концентрации лиганда (C_L) сдвигается $E_{1/2}$ и, следовательно, E_n:

$$E_n^k = E_{1/2}^{комп} - \frac{0,029}{n} = E_{1/2}^{иона} + \frac{0,058}{n}(lgK_н - p\,lgC_L) - \frac{0,029}{n}$$

где $K_н$ - константа нестойкости комплекса,
p - координационное число

4) Для накопления металла в амальгаме необходимо задать $E_э$ отрицательнее $E_{1/2}$ - в области предельного тока. Для выбора его необходимо снять экспериментальную зависимость I_a - $E_э$ (псевдополярограмму) или задать $E_э$ отрицательнее табличного $E_{1/2}$ на величину (0,2...0,4)В.

5) Так как потенциал E_n зависит от степени обратимости, скорости изменения потенциала и других экспериментальных факторов, для идентификации электроактивного вещества, дающего пик, необходимо сделать несколько стандартных добавок искомого элемента предпочтительно в той же форме, в какой он находится в растворе.

Факторы, влияющие на величину анодного тока

Строгая теория метода ИВ на электродах различной формы приводит к сложным уравнениям, которые трудно сопоставить с опытом. Но так как для определения концентрации в методе ИВ пользуются не точными уравнениями, а методом добавок стандарта, можно ограничиваться рассмотрением факторов, влияющих на анодный ток. Такой анализ можно, например, провести, воспользовавшись параметрической теорией, развитой А.Г.Стромбергом с сотр.[1, 6]. В основе теории лежат достаточно очевидные физико-химические выражения для тока, а некоторые параметры (K_a, $K_к$) определяют из опыта:

$$I_a = K_a \cdot S \cdot C_{ам};\ C_{ам} = \frac{C_и \cdot V}{v} \cdot \gamma;\quad I_a = \frac{K_a \cdot S}{v} \cdot V \cdot C_и \cdot \gamma \qquad (1)$$

$$\gamma = I - e^{-B};\qquad B = \frac{K_к \cdot S \cdot t_э}{n \cdot F \cdot V} \qquad (2)$$

где

I_a - величина анодного тока в пике,
K_a - константа анодного тока,
$K_к$ - константа катодного тока,
S - поверхность электрода,
V, (v) - объем электролита (ртути),
γ - степень истощения раствора в процессе электролиза ($0<\gamma<1$), зависящая от параметра B - объединяющего факторы, влияющие на интенсивность электролиза.

На рис 7 приведена зависимость γ от B' с ростом B (например, увеличением $t_э$ - времени электролиза) γ возрастает - сначала линей-

но, а потом криволинейно, стремясь к 1. При малых B<0,05 можно считать, что γ=B, и выражение примет вид:

$$I_a = K_a \cdot \frac{S}{V} \cdot V \cdot B \cdot C_к = \frac{12\pi \cdot r}{n \cdot F} \cdot K_k \cdot K_a \cdot t_э \cdot C_к \qquad (3)$$

где r- радиус электрода.

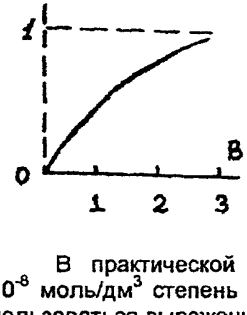


Рис. 7. Зависимость степени истощения (γ) от условия электролиза (B)

В практической работе с концентрацией ионов $C_и$, равной 10^{-6} моль/дм^3 степень истощения составляет 1...2 %, так что можно пользоваться выражением (3) для выяснения влияния различных факторов на ток пика. Очевидно, ток прямо пропорционален $C_к$, $t_э$, поверхности электрода. В константы входят следующие параметры: $K_к$=f($E_э$, $D_и$, t^0, α, n), K_a=f(D_a, W, z,.....)

Из сравнения выражений для тока анодного пика на стационарной ртутной капле (СРКЭ) и ртутном пленочном электродах (РПЭ) можно сделать следующие выводы для практики:

1) Анодный пик как для СРКЭ, так и для РПЭ прямо пропорционален Си в растворе; для РПЭ в диапазоне толщин пленок 2...200 мк ток зависит от количества металла в амальгаме, т.е. толщина пленки несущественна в указанных пределах.

2) В условиях, когда истощение раствора незначительно (γ<0,05), источником повышения чувствительности может стать увеличение: времени электролиза, интенсивности перемешивания раствора, температуры, скорости изменения потенциала, поверхности электрода, степени обратимости электрохимического процесса. Объем раствора не играет роли: увеличение S и W увеличивает полезный сигнал, но одновременно возрастает и остаточный ток, так что для увеличения чувствительности целесообразны приемы компенсации или устранения $I_{емк}$ и $I_{фар}$

3) особенностями пленочного электрода является: а) большее отношение поверхности к объему; б) большая механическая прочность и в) зависимость величины пика от W (а не $W^{1/2}$). Кроме того пики бо-

лее узкие из-за тонкой пленки и отсутствия диффузионных ограничений в процессе анодного растворения.

Теоретические выражения для анодного тока на твердых электродах рассмотрены в работах Х.З.Брайниной [1, 2, 3]. Сравнение полученных теоретических выражений с опытом сильно затрудняется тем, что необходимо знать активность твердого вещества на электроде, а ее нелегко определить. Кроме того, при осаждении продуктов электролиза на поверхности электрода образуется адсорбционные и фазовые слои, обладающие различным энергетическим состоянием. В условиях ИВ максимальный анодный ток растворения микрофазы для обратимого процесса прямо пропорционален количеству металла на электроде или при определенных условиях осаждения - концентрации его ионов в растворе. В случае макрофазы эта зависимость - линейна.

Потенциал пика пропорционально сдвигается в отрицательную сторону с ростом lgW с наклоном $\left[\pm 1{,}15\frac{RT}{nF}\right]$ для обратимого и $\left[-\frac{2{,}3\cdot RT}{(1-\alpha)\cdot nF}\right]$ для необратимого процесса. Для обратимых пиков E_n не зависит от количества осадка, если покрытие менее монослоя, и пропорционален логарифму количества осажденного вещества для более толстых слоев. В заключении следует сказать, что во всех случаях, когда возможно, стремятся формировать электрод с ртутным или модифицированным покрытием для устранения взаимодействия металлов на твердом электроде.

2.2. *Изучение зависимостей I_a от $E_э$, $t_э$, $C_и$ на опыте для выбора оптимальных условий анализа*

При выбранном фоне, постоянном перемешивании и W анодный ток зависит от потенциала электролиза $E_э$, времени электролиза $t_э$ и концентрации ионов в растворе $C_и$.

2.2.1. Выбор рабочего электрода

Выбор рабочего электрода для электроконцентрирования ионов металла зависит от природы металла, т.е. области потенциалов и его восстановления и окисления. Известно, что для обратимого (т.е. лимитируемого диффузией) процесса потенциал анодного пика связан с потенциалом полуволны соотношением:

$$E_a = E_{v2} + \frac{0{,}029}{z}\ (\text{мВ}),$$

в свою очередь потенциал полуволны практически равен стандартному потенциалу металла:

$$E_{1/2} \approx E^0 + 0{,}01В$$

Таким образом, ртутные электроды (рабочая область потенциалов +0,4...1,6 В) пригодны для определения металлов электроотрицательнее ртути. При потенциалах >0,4 начинает одновременно растворяться ртуть, что приводит к резкому увеличению анодного тока и порче электрода. Графитовые электроды имеют более широкую область рабочих потенциалов (+1,2...-1,4 В) и пригодны для определения металлов благороднее ртути (A_s, Ag, Hg, Au, платиновые металлы), а так же более электроотрицательных (Pb, Cd,....), если устранено взаимодействие между металлами. На рис. 8 предоставлены полярограммы различных элементов, полученные на различных рабочих электродах.

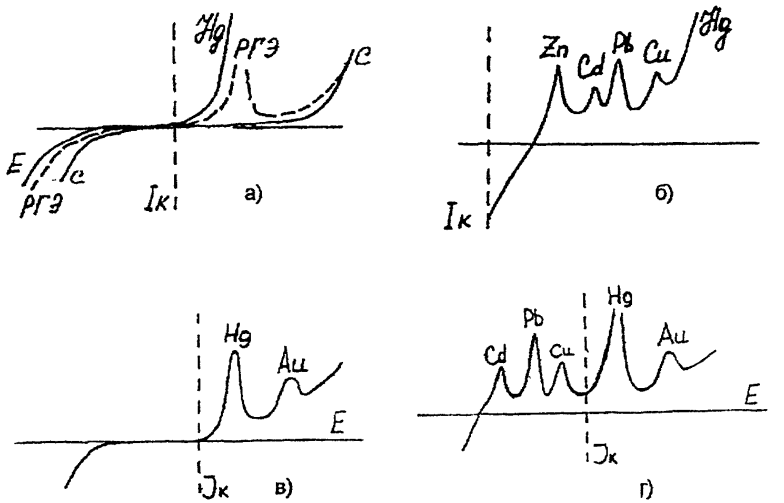


Рис.8. Инверсионные вольтамперные кривые на различных электродах: а) остаточный ток на различных электродах;
б) ИВ – кривая на ртутном электроде;
в) ИВ – кривая на углеродном электроде;
г) ИВ – кривая на ртутно-графитовом электроде.

2.2.2. Выбор полярографического фона

Полярографический фон или индифферентный фоновый электролит, выполняет несколько функций в ИВ - анализе:

- Уменьшает сопротивление раствора как проводник 2 -го рода ($C_Ф$=0,01...1М);
- Образует комплексы с определяемыми или мешающими ионами (карбоновые, оксикарбоновые кислоты, аммиак, щелочи, хлориды и др.);
- Создает буфер для постоянства pH раствора (NH_4OH+NH_4Cl и др.);
- Предотвращает гидролиз многовалентных ионов (фон - кислоты - $HClO_4$, H_2SO_4);
- Предотвращает гидролиз и образует комплексы (HCl, HBr, H_3PO_4)

Химический состав фона влияет на:

1) $E_п$ и равновесные потенциалы пар M^{z+}/M, если фон содержит лиганды L и образуют комплекс MLp:

$$\Delta E_п \approx +\frac{0,059}{z}\cdot\left(\lg K_н - p\cdot\lg C_L\right)$$

При увеличении концентрации L зависимость I - $E_э$ смещается в сторону отрицательных потенциалов;

2) обратимость электродного процесса;

3) вязкость раствора и коэффициент диффузии ионов, т.е. на $E_п$ и $I_д$;

4) адсорбцию ионов/молекул фона или комплекса ML_p на поверхности электрода, а, следовательно, на величину остаточного тока и полезного сигнала;

5) ширину рабочей области потенциалов рабочего электрода (рис.9)

Так, на ртутном электроде катионы фона разряжаются легче в ряду $H^+ > Al^{3+} > K^+ > (NH_4)^+$.

В зависимости от анионов фона Hg окисляется легче в ряду: $S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, PO_4^{3-}, ClO_4^-.

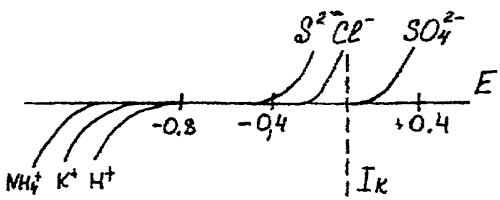


Рис. 9. Зависимость остаточного тока на Hg-электроде от состава фона

В табл. 1 приведены потенциалы пиков некоторых элементов в зависимости от состава фона.

Таблица 1

Потенциалы анодных пиков ($E_п$, В) ряда элементов в индифферентных электролитах концентрации 0,1 моль/дм^3

Условия опыта:V=5 мл; t=3 мин; пленочный электрод; W=400 мВ/с; C=0,003 мг/дм^3; i=1 · 10^{-8} А/мм.

Фон / Элемент (ион)	NaCl $E_п$, В	$(NH_4)_2SO_4$ $E_п$, В	KOH $E_п$, В	HCl $E_п$, В	NH_4F $E_п$, В
Zn(+2)	- 0,97	- 1,00	- 1,07	- 0,91	-
Cd(+2)	- 0,61	- 0,59	- 0,63	- 0,64	-
In(+3)	- 0,46	- 0,43	- 0,66	- 0,59	-
Sn(+4)	- 0,44	- 0,44	- 0,44	- 0,49	-
Te(+1)	- 0,50	- 0,47	- 0,51	- 0,54	- 0,51
Pb(+2)	- 0,41	- 0,40	- 0,49	- 0,44	- 0,43
Sb(+3)	- 0,22	- 0,18	- 0,29	- 0,18	- 0,05
Cu(+2)	- 0,12	+ 0,10 + 0,06	- 0,05	- 0,16	- 0,07
Bi(+3)	0	+ 0,04	- 0,14	- 0,05	- 0,08

Химики - аналитики широко используют варьирование фона для смещения $E_п$ или раздвижения $E_п$ близко расположенных элементов. К сожалению, не всегда выбранный фон оказывается чистым, тогда приходится применять широко известные методы концентрирования примесей (ионный обмен, экстракцию, электролиз, возгонку....) или вносить поправку контрольного (холостого) опыта в результат анализа, что нежелательно, т.к. увеличивается погрешность анализа. Таким образом, на 1-е место выступает такое качество фона как его чистота при определении низких концентраций примесей.

2.2.3. Выбор потенциала электролиза

Потенциал электролиза должен быть таким, чтобы выделение определенного металла происходило максимально полно (потенциал предельного тока) и без мешающего влияния других ионов. Практически $E_э$ расположен на 0,2 - 0,3 В отрицательнее потенциала полуволны на РКЭ. Однако удобнее получить на опыте зависимость величины анодного тока от потенциала электролиза, построить график I - $E_э$ и выбрать область предельного тока (рис.10).

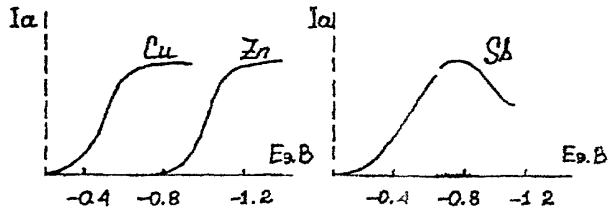


Рис. 10. Зависимость анодного тока от потенциала электролиза

В некоторых случаях эта зависимость не совпадает по форме с полярографической волной. Например, для выделения сурьмы или мышьяка на электроде из кислых растворов после площадки предельного тока наблюдается спад. Это объясняется образованием гидридов, вследствие чего часть концентрата улетучивается (или растворяется). Повышение тока после достижения предельного участка связывают с дополнительным перемешиванием раствора газообразными продуктами электролиза (H_2 и др.)

2.2.4. Выбор времени электролиза

Выбор времени электролиза ($t_э$) зависит от концентрации металла в растворе: чем она меньше, тем необходимо больше $t_э$ для получения хорошо измеряемого сигнала. Обычно время электролиза не превышает 10 мин. Зависимость I_a - $t_э$ легко получить из опыта. При постоянстве всех факторов, влияющих на катодный и анодный процессы, т.е. на выбранном фоне, постоянных $E_э$, $t_э$, и С в отсутствии истощения раствора и других осложнений (адсорбция, гидролиз и др.) эта зависимость - прямолинейна и выходит из начала координат. Это следует из уравнения для I_a при малом истощении раствора (3).

2.2.5. Способы оценки концентрации неизвестного раствора

На выбранном фоне при постоянстве $E_э$, $t_э$ зависимость I_a от С должна представлять прямую, выходящую из начала координат. В условиях метода ИВ за время от 1 до 10 мин возможно получить такие зависимости в области n 10^{-9} · n·10^{-7} моль/дм^3. При меньшей концентрации сигнал сливается с фоном, при большей концентрации возрастают осложнения: достигается растворимость металлов в ртути, увеличивается ток и IR, пики раздваиваются и т.д. Рекомендуется в таком случае анализируемый раствор разбавить.

Существует несколько способов определения концентрации в методе ИВ. На практике получил распространение метод стандартной добавки, но применение метода возможно только после того, как доказано, что I_a прямо пропорционально зависит от $C_и$. Поэтому количественные измерения начинают с построения градуировочной характеристики.

На выбранном фоне при постоянстве всех условий снимают зависимости I_a от $C_и$ путем добавления в электрохимическую ячейку известных порций стандартного раствора (аттестованной смеси) изучаемого иона. Измерения анодного тока (если не предусмотрено автоматическое измерение) проводят с помощью простейшего оборудования - линейки, проводя перпендикуляр от максимума тока до остаточного тока (рис.11).

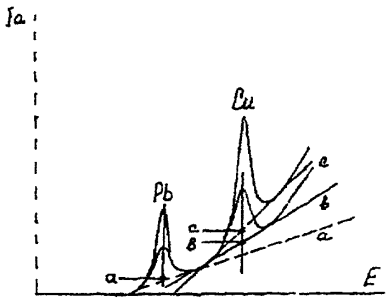


Рис. 11. Способы измерения высот анодных пиков от касательных:
а - для свинца
в, с - для меди

Так как величина остаточного тока может меняться от опыта к опыту, ее получают, проводя сглаживающую кривую к поляризационной кривой (как для Pb) или касательные, (как показано для Cu: кривые а, в, с). Если зависимость ток - I_a (мм или А) от С (моль/дм^3 или мг/л и т.д.) прямолинейна, но отсекает отрезок на оси тока, значит нужно учесть остаточный ток, а практически изменить способ измерения высот пиков (способ в, с). Экспериментальная градуировочная прямая должна выходить из начала координат. Следует заметить, что на одном графике можно отложить диапазон концентраций в пределах одного - полутора порядка величины. Для проверки прямой пропорциональности зависимости I от С в широком интервале С находят отношение I/C, которое должно быть постоянным. Отношение I/C при оптимальных условиях опыта характеризует чувствительность методики

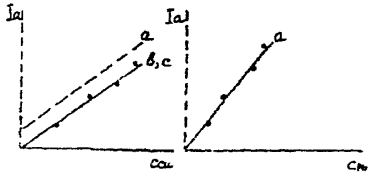


Рис. 12. Метод градуировочного графика

МЕТОД СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК

Метод основан на существовании зависимости I=K C Если в растворе объема V_0 с неизвестной концентрацией исследуемого иона C_x получен сигнал I_x, то для определения C_x в растворе вносят небольшую добавку стандартного раствора этого иона:

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} \cdot V_{доб}}{V_0 + V_{доб}}$$

так, чтобы анодный ток увеличивался примерно в 2 раза и $I_{доб}$ равен. $I_{sum} - I_x$ (рис.13)

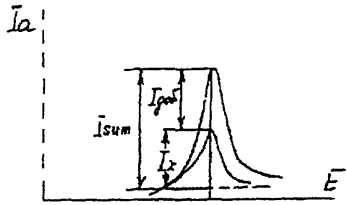


Рис. 13. Метод добавки стандартного раствора

Тогда $I_x = K C_x$

$I_{доб} = K C_{доб}$

Так как оба опыта проводились в одинаковых условиях, K - постоянная (одинаковый наклон градуировочного графика), то при делении этих выражений получим.

$$C_x = C_{доб} \cdot \frac{I_x}{I_{доб}} = \left[\frac{C_{ст} \cdot V_{доб}}{(V_0 + V_{доб})} \cdot \frac{I_x}{(I_{sum} - I_x)} \right] \qquad (4)$$

Обсудим выражения для C_x (4)

1) Размерность C_x та же, что и $C_{доб}$.

2) Так как в (4) входит отношение токов, I может быть выражено в мм или А.

3) Погрешность нахождения C_x зависит от погрешности измерения всех величин, входящих в (C_x). Поэтому стремятся все измерения сделать с точностью не ниже (1 – 2)%. Так, l_n - не менее 10 мм, объем добавки не менее 0,05 $см^3$ при V=5,00 $см^3$. Добавку делают дозированной пипеткой для достижения такой точности.

4) Если $V_{доб}$ в 100 раз меньше объема раствора, V_0, изменением объема можно пренебречь.

5) В некоторых случаях полезно сделать две добавки, рассчитать C_x по двум опытам и рассчитать среднее значение.

При получении зависимости I от C подразумевается измерение тока как среднего значения из 2-3 измерений.

3. СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ. ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА

Одно и тоже вещество (ион, молекула, комплекс) может быть определено методом ИВ после различного концентрирования его на электроде. Способ концентрирования зависит от типа элемента, электрода, фона.

I. Ионы металлов M^{z+} восстанавливаются на электроде (ртутном, графитовом) до металла с последующим электрорастворением.

$$1.\ M^{z+} + n\bar{e} \rightarrow M^0$$

$$2.\ M^0 - z\bar{e} \rightarrow M^{z+}$$

Таким образом, на Hg можно определить: Sb, Bi, Cu, Pb, Sn, Tl, In, Cd, Zn, Ga, Mn, Ge и др. (около 25 элементов).

На графитовых и модифицированных металлом электродах определяют:

Hg, As, Ag, Se, Au, Pt, Ir, Pd....,

На неводных фонах на ртутных электродах определяют:

K, Na, Mg, Ba, редкоземельные элементы.

II. Ионы металлов переменной валентности концентрируются на поверхности электрода в виде осадка малорастворимого соединения со специальным компонентом раствора:

1. $Fe(2+) - \bar{e} = Fe(3+)$ - у электрода, эл. окисление

2. $Fe(3+) + 3OH = \underline{Fe(OH)_3}$ - на поверхности электрода

3. $\downarrow Fe(OH)_3 + \bar{e} = Fe(2+) + 3OH^-$ - катодный пик восстановления $Fe(OH)_3$

Таким образом определяют Fe, Mn, Ce, Pb, Re, Cr, Ti...(около 10 ионов). Как правило, малорастворимые соединения образуют ионы более высоких степеней окисления.

III. Ионы металлов концентрируются на электроде в виде комплекса или осадка с анионом A^-, способным адсорбироваться на поверхности электрода и образовывать комплекс с M^+:

$A^-_{р-р} \rightarrow A^-_{адс}$ - адсорбция А

$M^+ + pA_{адс} \rightarrow (MAp)_{адс}$ - образование комплекса

$(MAp)_{адс} + n\bar{e} \rightarrow M^0 + pA^-_{адс}$ - *катодное восстановление комплекса*

Таким образом, определяют: Ni, Co, Fe, Cu, Al, Sn...

Например, никель адсорбируется на поверхности ртутного или графитового электрода в виде диметилглиоксимата, Cr - в виде дифенилкарбазида. Становится возможно определять такие ионы, которые не выделяются электролизом из водных растворов: алюминий, бериллий и др. Адсорбционное концентрирование комплексов или осадков ионов металлов с органическими лигандами открывает путь к определению малых концентраций органических ионов.

IV. Определяемые ионы металлов концентрируются на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения с материалом электрода при анодной поляризации электрода:

1. $2Hg - 2\bar{e} \approx Hg_2^{2+}$ - анодное растворение
2. $Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$ - хим. реакция у электрода
3. $Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} = Hg^0 + 2Cl^-$ - *катодное восстановление*

Таким образом, определяют анионы и некоторые органические вещества, образующие малорастворимые соединения с ионами Hg(+1), Ag(+1), например, Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}, WO_4^{2-} (более 10 ионов).

Итак, методом ИВ определяют более 100 неорганических и органических соединений в области концентраций 10^{-8} ...10^{-7} моль/дм^3 за время электролиза $t_э$ =3 - 5 мин. При определении больших концентраций раствор разбавляют, при меньшем содержании - увеличивают время электролиза, перемешивание или концентрируют примеси.

4. ФАКТОРЫ, ИСКАЖАЮЩИЕ И СНИЖАЮЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ. СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ПОМЕХ

4.1. Растворенный кислород

Окислители, присутствующие в анализируемом растворе: молекулы (O_2, H_2O_2, NO_2), катионы (H^+, K^+) или анионы фона (NO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-) восстанавливаются в рабочей области потенциалов и вызывают возникновение дополнительного тока, который маскирует ток аналитического сигнала. Поэтому перед анализом их удаляют из раствора. В любом водном растворе при 25°С растворен молекулярный кислород в концентрации 0,0001 моль/дм^3. Механизм его восстановления подробно изучен на различных электродах и предложено много методов его удаления из раствора.

На ртутных электродах в кислой или нейтральной среде O_2 восстанавливается в 2 стадии:

$$O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2O_2 \qquad E_1 = -0{,}2\ В$$

$$H_2O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = 2H_2O \qquad E_2 = -0{,}9\ В$$

Рассмотрим способы удаления O_2 из растворов

а) Химический способ состоит в добавлении к раствору соответствующего восстановителя: в кислой среде - аскорбиновой кислоты, в нейтральный и щелочной - сульфита натрия. Однако эти реактивы редко бывают достаточно чистыми для определения следов примесей в методе ИВ.

б) Физические способы - понижение парциального давления кислорода над анализируемым раствором и как следствие - удаление O_2 из раствора. Для этого чаще всего пользуются деаэрацией - пропускание через раствор инертного газа - азота, аргона, гелия, реже - водорода и CO_2 из баллонов со сжатым газом после их тщательной очистки от следов кислорода. Другие способы - вакуумирование раствора или его замораживание - требуют специального оборудования и длительны.

г) Фотохимический способ - дезактивация кислорода путем фотохимической реакции с радикалами, полученными при введении в раствор фотоактивного вещества (фона) и облучении этого раствора УФ - светом:

$$R \xrightarrow{h\nu} \dot{R}$$

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow \begin{cases} \rightarrow \dot{R}O_2^- & \text{–реакция присоединения} \\ \rightarrow R^+ + \dot{O}_2^- & \text{–реакция окисления – восстановления} \end{cases}$$

Для метода ИВ очень удобны такие фотоактивные вещества, которые одновременно являются электролитом - муравьиная, винная, лимонная кислоты и их соли в концентрации 0,1 моль/дм^3. Добавки Fe(III) в концентрации 0,00001 ... 0,0001 моль/дм^3 катализируют этот процесс. Продукты фотохимической реакции электрохимически не активны, и через 5...10 мин кислород, а также другие окислители, фотовосстанавливаются и не мешают определению металлов. Преимущество этого способа заключается в том, что одновременно разрушаются мешающие ИВ - анализу органические вещества (4.4).

4.2. Наложение пиков элементов

Пики близко по потенциалам расположенных элементов могут накладываться, искажаться по форме и затруднять определение высот (рис 16 а). Для устранения таких помех есть ряд приемов.

1) Устранение влияния мешающего элемента с помощью выбора потенциала электролиза, при котором один элемент выделяется на электроде, а другой - нет. Это возможно, если в катодном процессе "волны" восстановления достаточно раздвинуты (рис.14).

2) Подбор подходящего фона, содержащего лиганд, для маскировки одного из ионов. $E_{1/2}$ и E_n сдвигаются в отрицательную сторону потенциалов тем сильнее, чем более прочный комплекс ML_p и больше концентрация лиганда L:

$$E^k_{1/2} = E^n_{1/2} + \frac{0{,}059}{n}\left(\lg K_н - p \cdot \lg C_L\right)$$

Иногда приходится полностью удалять элемент путем комплексообразования, осаждения, восстановления до металла, электролизом и т.д. В качестве примера на рис.15 приведены фоны для разделения Tl, Pb, Sn.

3) Смена электролита после электролиза. Накопление ведут на одном фоне (например, Pb, Sn на фоне HCl), а анодное растворение - на другом (на ацетатном буфере свинец и олово дают раздельные анодные пики). При этом во время замены электролита контакт между рабочим электродом и электродом сравнения не должен прерываться.

4) Уменьшение скорости изменения потенциала приводит к сужению пиков, их раздвижению по оси потенциалов, хотя при этом уменьшаются высоты пиков.

5) Получение кривых I - E в дифференциальной форме.

6) Остановка потенциала после получения пика более электроотрицательного элемента позволяет провести анодное растворение 1-го пика без мешающего влияния второго, затем развертка потенциала продолжается и записывается пик второго элемента (рис.16).

7) Обработка сигналов на ЭВМ открывает широкие возможности для повышения разрешающей способности метода программным способом.

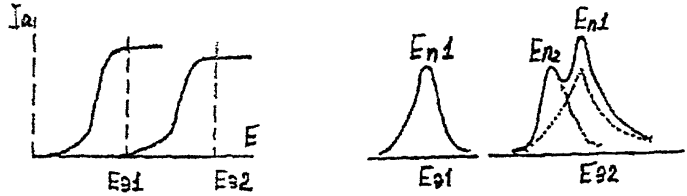


Рис. 14. К выбору потенциала электролиза для разделения двух сигналов

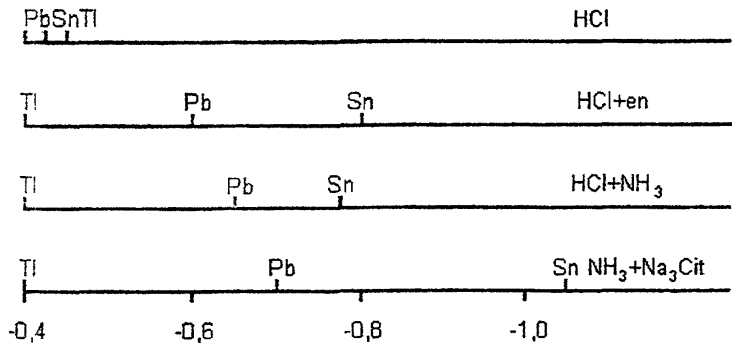


Рис. 15. Разделение пиков Pb, Sn, Tl путем выбора фона [1]

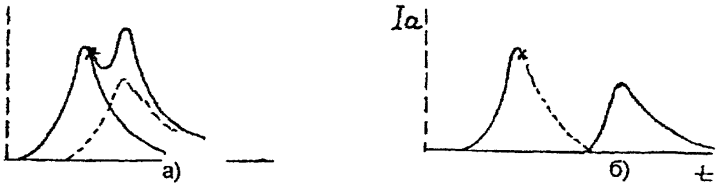


Рис. 16. Прием остановки потенциала (x) для разделения налагающихся пиков:

а) без остановки;

б) с остановкой потенциала в точке (x)

4.3. Достижение растворимости металла в ртути

Многие металлы плохо растворимы в ртути: растворимость (масс %) меди равна $3\,10^{-3}$ %, сурьмы - $3\,10^{-5}$ %, железа - $1\,10^{-17}$%, никеля - $5\,10^{-5}$% и т.д. При достижении растворимости зависимости I-C и I - $t_э$ для металла искривляются, пики расширяются, что затрудняет анализ. Это наблюдается часто при концентрациях порядка 1,0 ... 10 мг/дм^3.

Для устранения этого явления нужно изменять условия опыта - работать с достаточно разбавленными растворами и контролировать, чтобы площадь под анодным пиком не превышала критической, соответствующей достижению растворимости.

Пример. Подсчитаем количество электричества (кулон) соответствующего растворимости меди в ртути. По закону Фарадея $Q=zFm=zFCV$, где C - растворимость моль/дм^3 (для меди - $C=6{,}9\cdot10^{-3}$ моль/дм^3); V - объем ртути, л; z- число электронов; F - число Фарадея = 96500 Кл. Считая объем ртутной пленки, как объем параллелепипеда высотой h=0,5 см, шириной $2\pi R=\pi d$, где d - 0,1 см; l - диаметр серебряной подложки, толщиной l=100 микрон=10^{-4}см, (рис.17) получим: $V=\pi\cdot d\cdot h\cdot L=3{,}14\cdot0{,}1\cdot0{,}5\cdot10^{-4}\cdot1{,}5\cdot10^{-5}$ см, или $V=1{,}5\cdot10^{-8}$ дм^3 Hg.

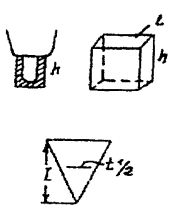


Рис. 17. К расчету растворимости металла в ртути.

Масса меди, соответствующая ее растворимости в Hg, равна: $m=6{,}8\cdot10^{-3}\cdot10^{-8}=1\cdot10^{-10}$моль.

Количество электричества $Q=2\cdot10^{5}\cdot10^{-10}=2\cdot10^{-5}$кулон.

Если представить анодный пик в виде треугольника, площадь его равна критической Q*, или произведению тока на время, равное полуширине пика, т.е. $Q^*=I\,t_{1/2}$. При $t_{1/2}$=2с, высота пика равна:

$$I^* = \frac{Q^*}{t_{1/2}} = \frac{2\cdot10^{-5}}{2c} = 10^{-5}\,A$$

Таким образом, при указанных условиях опыта величина тока 10^{-5}А соответствует растворимости меди в ртути. При чувствительности $1\cdot10^{-7}$А/мм высота пика=100мм, а при чувствительности $1\cdot10^{-5}$ А/мм ... 10мм. Такой величины ток можно получить за $t_э$ =2мин, если концентрация меди в растворе достигает 10^{-6} моль/дм^3. Следовательно, для устранения помех, вызванных нерастворимостью металла в ртути, необходимо работать с более разбавленными растворами (10^{-7} ... 10^{-8} моль/дм^3).

4.4. Образование интерметаллических соединений (ИМС) между металлами, выделенными на электроде

При совместном выделении нескольких металлов на электроде могут образовываться сплавы или интерметаллические соединения (ИМС). Сигналы анодного растворения таких соединений могут отличаться от сигналов отдельных элементов (быть меньше или больше), что искажает информацию о содержании этих элементов в исследуемом растворе. Так, медь образует ИМС с цинком; с золотом взаимодействует - Cd, Sn, Mn, Zn, As и др.

Для устранения этого нежелательного явления на графитовом электроде в анализируемый раствор вводят соль Hg(2+) в концентрации примерно в 100 раз превышающей определяемые металлы. Осаждаясь вместе с металлами при электролизе, ртуть образует амальгаму (раствор металлов в ртути), в результате сигналы металлов не искажаются.

Если в ртути образуются малорастворимые ИМС, например, CuZn, то сигналы цинка и меди искажаются: пик цинка уменьшается, так как скорость растворения цинка из осадка ИМС меньше скорости диффузии цинка, а пик меди увеличивается за счет совместного разряда меди и ИМС. Самый простой выход - уменьшить концентрацию меди и цинка в амальгаме путем разбавления раствора до 10^{-7} ...10^{-8} моль/дм^3 и $t_э$ =2-5мин. Учитывая, что ПР (CuZn)= $1{,}8\cdot10^{-6}$, при

$[Cu]=[Zn]_{ам}=\sqrt{ПР}=10^{-3}$ моль/дм^3. Таким образом, растворимость ИМС в Hg меньше, чем растворимость Cu и Hg в 15 раз и те оценки для тока и площади пика, которые делались для меди, справедливы и в этом случае при еще большем разбавлении раствора.

Избежать образования ИМС можно также выбором потенциала электролиза (как на рис.10 и 14). Если вести электролиз при -0,8 В, цинк не будет выделяться в амальгаму и можно без искажений оценить содержание меди. Предложен другой способ устранения влияния меди на цинк. В раствор вводят соль галлия в концентрации в 10 раз больше меди. Галлий, выделяясь в ртуть, образует с медью ИМС более прочное, чем ИМС меди с цинком, поэтому пик цинка не искажается в присутствии меди и галлия.

Нельзя сказать, что интерметаллические соединения являются всегда вредным фактором в методе ИВ: например, сигнал мышьяка получают путем анодного растворения его ИМС с золотом. Для этого используют золотой или золотографитовый электрод.

4.5. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ, ПАОВ)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - природного (гумусовые) или техногенного происхождения (синтетические ПАОВ - ЦПСl, ОП - 10 и др.) оказывают разнообразное мешающее влияние на определение ТМ методом ИВ. При этом:

- изменяются высоты пиков (чаще уменьшаются) (рис.18);
- смещаются $E_п$ в катодную или анодную сторону;
- нарушается линейность градуировочных графиков (рис.19).

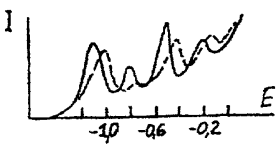


Рис. 18. Вольтамперограммы Zn, Cd, Pb, Cu на фоне 1М Na_2SO_4 (1) и с добавкой ОП-10 10 мг/дм^3 (2) $E_э$ = -1,4 В; t=2 мин.

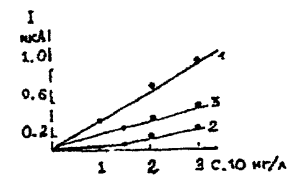


Рис. 19. Градуировочные характеристики для цинка:
1. на фоне Na_2SO_4;
2. то же с добавкой 1 мг/дм^3 ЦПСl;
3. то же, что 1 с добавкой 50 мг/дм^3 ОП-10

Исследование механизма влияния ПАОВ на анодные пики элементов показывает, что наблюдаемые искажения связаны:

- с адсорбцией ПАОВ на поверхности электрода, в результате чего уменьшается свободная поверхность, доступная разряду ионов;
- с образованием комплексов ПАОВ с ТМ в растворе, которые с трудом разряжаются на электроде (необратимые процессы);
- с образованием комплексов ПАОВ с ТМ на поверхности электрода, что может привести к ускорению разряда или увеличению поверхностной концентрации металла (пик может при этом увеличиваться).

Для проведения правильного анализа методом ИВ требуется деструкция ПАОВ и их комплексов с ТМ в растворе, а также принятие мер для уменьшения адсорбции ПАОВ на поверхности электрода (активация).

Получили распространение следующие способы деструкции ПАОВ:

- мокрое озоление,
- сухое сожжение,
- электрохимическое окисление,
- УФ- разрушение.

Методы разложения органических веществ химическим и пиролитическим путем подробно рассмотрены в монографии Бока [22]. Электрохимическая деструкция ПАОВ проводится в диафрагменной ячейке при обработке раствора с добавлением KCl переменным синусоидальным током (10^3А/м^2).Очевидно, при электролизе получаются частицы (Cl_2, ClO^-, радикалы), окисляющие ПАОВ до безвредных продуктов [35].

Рассмотрим условия фоторазрушения ПАОВ в условиях метода ИВ. Дезактивация ПАОВ под действием УФ - облучения ($\lambda \approx 230...400$нм) протекает путем первичных (фотодиссоциация, фотоокисление, фотовосстановление) или вторичных фотохимических реакций - главным образом за счет окисления в присутствии радикалов [33].

Таблица 2.

Факторы, влияющие на скорость и полноту дезактивации ПАОВ

Первичные процессы	Вторичные процессы
Природа ПАОВ	Природа ПАОВ и окислителя
Интенсивность облучения	Интенсивность облучения
Длина волны УФ - света: чем она короче, тем Е больше	Длина волны не критична
Температура не влияет	Температура влияет, увеличивается скорость реакции
Концентрация реагентов не существенна	Скорость возрастает с увеличением концентрации ПАОВ и реагента
Перемешивание существенно	Перемешивание существенно

Практически фотодезактивацию проводят следующим образом [35]:

1) Исследуемый раствор вносят в кварцевый стакан, (кварц пропускает свет при длине волн ≥ 185нм, стекло для химической посуды - более 350 нм).

2) Вносят вещества, генерирующие радикалы под действием УФО (H_2O_2, Na_2SO_4, HCOOH, оксикислоты, комплексы Fe(III) с оксикислотами).

3) Облучают раствор сбоку или сверху УФ - светом ртутной лампы, например, типа: ДРТ – 230 (240) или ДР6 - 204.

Энергия кванта света связаны с длиной волны соотношением:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1{,}2 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ кДж/моль}$$

λ, нм	200	300
E, кДж/моль	600	400

Т.е. энергия кванта при λ=200...300 нм достаточна для разрыва химических связей (E=250...500 кДж/моль).

Время облучения растворов зависит от типа и концентрации ПАОВ (табл. 3).

Таблица 3

Фотохимическая деструкция ПАОВ

Тип ПАОВ	С мг/дм^3	Время облучения ПАОВ, мин			
		0,1М Na_2SO_4	0,1М Na_2SO_4+H_2O_2	0,1М HCOOH	0,1М HCOOH+H_2O_2
ЦПСІ	0,25	10	10	15	5.. 7
	10	25...30	15	20	15
Синтанол	0,20	20...25	15	20	10
	50	45...50	20	45...50	20
ОП-10	50	20...25	10	20...25	10...15

ЦПСІ – цитилпиридиний хлорид.

Как видно, введение окислителя (30мг/дм^3 H_2O_2) позволяет сократить продолжительность облучения в 1,5 - 2 раза. Однако слишком большая концентрация H_2O_2 не рекомендуется, т.к. избыток H_2O_2 дает большой остаточный ток.

5. ТЕХНИКА РАБОТЫ В МЕТОДЕ ИВ

Чувствительность определения микропримесей методом ИВ очень высока - до 0,0001...0,00001 мг/дм^3, поэтому при работе с растворами таких концентраций существует большая опасность загрязне-

ния со стороны воздуха, реактивов, посуды. От аналитика, занимающегося методом ИВ, требуется большая тщательность в работе, знание основных источников загрязнения, способов очистки и предупреждения попадания вредных примесей в анализируемый раствор.

5.1. Требования к чистоте лаборатории

Лаборатория для проведения анализов высокой чистоты должна быть изолирована от других лабораторий, а также от учебного процесса и т.д. Полы должны быть покрыты легко отмываемым материалом (линолеумом), стены и потолки покрыты краской, не содержащей цинк, свинец и др. металлы. Воздух, поступающий в лабораторию, должен быть отфильтрован под небольшим избыточным давлением, чтобы предупредить проникновение пыли через окна и двери. Желательно удалить все металлические предметы: водопроводные трубы заменить пластиковыми и т.д.

Недопустима пыль, сигаретный дым, жирные продукты. Как и во всех химических лабораториях, аналитики должны носить вторую обувь и белые халаты. Оператор и лаборанты не должны использовать косметику - губную помаду, кремы и др. ПАОВ во время работы.

Датчик с пробами рекомендуется размещать в боксах, в которых лабораторный воздух засасывается через фильтры. Рекомендуется выделить отдельную чистую комнату для перегонки воды, кислот и др. реактивов.

5.2. Требования к чистоте воды, реактивов. Приготовление стандартных растворов

Вода перегоняется трижды, последний раз из кварцевой посуды. Отбрасывается первый конденсат и остаток.

Для очистки от органических веществ мешающих анализу, воду перегоняют с $KMnO_4$ + H_2SO_4 или обрабатывают в фотохимическом реакторе.

Устройство фотохимических реакторов самое разнообразное: это может быть ртутная лампа (λ = 185...500 нМ), окруженная кварцевыми трубками, через которые перегоняется вода (рис.20) [33] или другие конструкции.

Кислоты - применяются марки "осч" без очистки или очищаются перегонкой из кварцевого аппарата, а легколетучие (соляная и уксусная кислоты) - изопиестической перегонкой при комнатной температуре (Рис.21.). Для этого на дно чистого эксикатора наливают концентрированную кислоту, а на выше расположенную решетку ставят чистые чашки из кварца или полиэтилена с очищенной водой. Плотно закры-

вают крышкой. Через 3-5 дней получают в стаканчиках HCl высокой чистоты с концентрацией примерно 7 моль/дм^3.



Рис. 20. Схема прибора для фотохимической обработки воды для разложения РОВ.

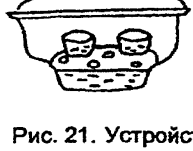


Рис. 21. Устройство для изопиестической перегонки.

Щелочи - с трудом подвергаются очистке: можно выделить примеси металлов электролизом с ртутным катодом. Чистый аммиак можно получать методом изопиестической перегонки. Щелочные растворы хранят только в полиэтиленовой посуде.

Соли - используют без очистки марки "х.ч." или "ос.ч." При отсутствии чистых солей их перекристаллизируют, подвергают ионному обмену, электролизу на ртутном или платиновом электроде большой поверхности из перемешиваемого раствора в течение нескольких часов.

Стандартные растворы (аттестованные смеси) готовят из государственных стандартных образцов (ГСО, ГСОРМ). Разбавляют более концентрированные растворы трижды дистиллированной водой. Все соли тяжелых металлов подвержены гидролизу, поэтому для их хранения необходимо подкисление до pH (2...3) с помощью HCl или $HClO_4$ (лучше не азотной кислотой т.к. она электрохимически активна). Возможно приготовление стандартных (аттестованных) растворов для исследовательских работ проведения серийных анализов из соответствующих металлов, их солей или оксидов. В этом случае концентрацию полученного аттестованного раствора необходимо установить титриметрическим методом по известной методике с точностью не ниже 0,10%. Разбавленные растворы готовят путем разбавления три- или бидистиллированной водой с подкислением до pH (2...3), а для сильно гидролизуемых ионов - сурьмы, висмута и др. (2...4) М HCl. Разбавленные растворы концентрации 10^{-4}...10^{-6} моль/дм^3 хранят соответственно один месяц и неделю.

5.3. Требования к посуде

Очень важно иметь чистую посуду для всех операций в методе ИВ и контролировать ее чистоту методом ИВ перед анализом. Для мытья посуды сначала используют общеизвестные средства (кислоты, сода) на последней стадии всю посуду кипятят с водой или пропари-

вают. Если для всех операций использовать специально выделенную посуду (например, для приготовления растворов Pb не путать с таковой для приготовления растворов Cu), то опасность загрязнения, вызванная десорбцией со стенок посуды, значительно уменьшается. Следует помнить также, что очень разбавленные растворы могут изменять свою концентрацию вследствие адсорбции ионов металлов на стенках, поэтому для установления адсорбционного равновесия стандартные растворы перед окончательным хранением несколько раз приготовляют, выдерживают и выливают.

Чистую посуду хранят в кристаллизаторе, закрытом стеклянным колпачком, в месте, защищенном от пыли.

Для сбора и хранения проб воды предпочтительна полиэтиленовая или фторопластовая посуда. Ее отмывают HCl (1:5) при t=70°C и прополаскивают 2% HCl ос.ч.

Фильтры, используемые для фильтрования воды (целлюлозоацетатные), также промывают сначала более концентрированной HCl, а затем 1 % HCl и хранят в 1 % растворе HCl.

Для проверки чистоты посуды (стаканчиков, мерных колб и т.д.) их ополаскивают чистой водой или 0.1 М HCl, раствор помещают в полярографическую ячейку, добавляют проводящий чистый электролит (например, KCl) и проводят электролиз в тех же условиях, как будет проводиться анализ. Если обнаружится "грязь", нужно промыть не только посуду, но и все трубочки и стаканчик электролизера и операцию повторить. Добавки стандартных (аттестованных) растворов делают микропипетками или микрошприцами со сменными наконечниками (цифровые пипетки, используемые в медицине, или дозаторы).

5.4. Подготовка к работе датчика

Датчик для ИВ - анализа включает электролитическую ячейку и вспомогательное оборудование для перемешивания раствора (или вращения электрода) и для удаления кислорода из раствора (рис.22).

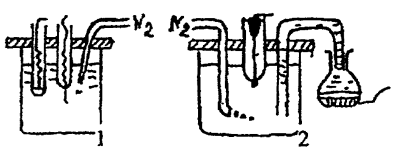


Рис. 22. Тип полягрофических датчиков:
1. ртутно-пленочный и хлорсеребряный электроды;
2. электрод из висячей ртутной капли и выносной электрод сравнения.

Как правило, электрохимическая ячейка представляет собой стаканчик объемом 20...30 $см^3$ из стекла или кварца, закрытый крышкой (фторопласт) с закрепленными в нее электродами и трубкой для барботажа инертного газа. При фотохимическом способе удаления кислорода сбоку или вокруг электролизера размещают ртутную лампу с отражателем из полированного алюминия и вентилятор для охлаждения лампы. Датчик в этом случае помещают в вытяжной шкаф.

Для перемешивания раствора используют несколько приемов:

- вращение или вибрация электрода;
- вращение железного стержня, запаянного в стекло или полиэтиленовую оболочку и помещенного на дно стаканчика, с помощью магнитной мешалки, на которой устанавливают ячейку;
- барботаж инертного газа через раствор;
- возвратно-поступательное движение раствора около электродов (циркуляционный электролизер);
- проточные электролизеры.

Есть данные о применение УЗ - полей для наиболее интенсивного перемешивания растворов.

5.5. Подготовка электродов и их активация

Как уже упоминалось, важнейшим фактором, влияющим на чувствительность и воспроизводимость результатов анализа в методе ИВ, является качественное приготовление и эксплуатация электродов.

Электрод сравнения. Как правило, используется хлоридсеребряный (ХСЭ): Cl,AgCl,Ag. Это электрод 2-го рода, потенциал которого зависит от концентрации хлорид - иона и температуры (табл.4).

При уменьшении концентрации KCl $E_{хсэ}$ возрастает: в 1 М KCl 222 мВ, в 0.1 М KCl 280 мВ (25°С). В отличие от каломельных электродов при изменении температуры свойства ХСЭ восстанавливаются гораздо быстрее и его можно использовать при высоких температурах в течение длительного времени.

Таблица 4

Значение потенциала хлоридсеребряного электрода при разных концентрациях KCl и температуре

Т, °С	Потенциал ХСЭ в		Т, °С	Потенциал ХСЭ в	
	1 М KCl, мВ	3,5 М KCl, мВ		1 М KCl, мВ	3,5 М KCl, мВ
15	228	211	30	219	200
20	225	208	35	215	197
25	222	204	40	212	193

ХСЭ изготавливают путем нанесения хлористого серебра разными способами на серебряную проволоку. При электрохимическом

способе очищенную серебряную спираль погружают в раствор 0,01...0,1 М HCl и подсоединяют ее к положительному полюсу сухой батареи на 1,5 В. К отрицательному полюсу через реостат и миллиамперметр присоединяют погруженную в кислоту Pt проволочку. С помощью реостата регулируют силу тока (1...10) мА и пропускают ток в течение нескольких минут, чтобы на поверхности Ag анода образовался тонкий слой хлорида серебра. После электролиза электрод помещают в трубочку с раствором KCl соответствующей концентрации и отделяют от анализируемого раствора пористой пробкой (из стекла, фильтра и т.д.).

Рабочие электроды - ртутные или изготовленные на основе углерода (рис.23).

Ртутный пленочный электрод (РПЭ) на Ag подложке - представляет собой тонкую пленку ртути (20 - 100 мкм), нанесенную на отшлифованную серебряную проволоку или путем погружения ее в чистую ртуть, или путем электролиза. Серебряная подложка крепится в инертном материале - стекле, фторопласте или полиэтилене. Поверхностная пленка ртути тщательно растирается (калькой, фильтром) по серебру, для предотвращения контакта серебра с раствором.

Импрегнированный графитовый электрод (ГЭ)

Получают путем пропитки под вакуумом заготовок из спектрального угля специальными составами: воском, смесью парафина с полиэтиленом, парафина с полистиролом, или эпоксидными смолами. Полученные заготовки, например, запрессовывают в стержень из инертного материала и шлифуют торец для получения рабочей поверхности (0,1...0,2) $см^2$. ГЭ имеют ограниченное применение, так как при электролизе на них металлы взаимодействуют между собой и аналитические сигналы искажаются. ГЭ применяют наряду со стеклоуглеродным электродом (СУЭ) СУ - 850, СУ - 2000, СУ - 2500 для определения никеля, кобальта, ртути, металлов благороднее ртути.

Ртутно-графитовый электрод (РГЭ) имеет более широкое применение чем ГЭ. Его получают, нанося на подложку ГЭ пленку Hg (фактически мельчайшие капельки ртути) путем электролиза – заранее, или "in situ", т.е. непосредственно в анализируемом растворе. Для этого в раствор вводят соль Hg(II) в концентрации $n \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$ и проводят электронакопление ртути вместе с определяемыми металлами.

Золотографитовый электрод (ЗГЭ) получают нанесением тонкой пленки золота на поверхность ГЭ путем электролиза раствора $HAuCl_4$ концентрации 100...200 мг/$дм^3$. Электролиз проводят из перемешиваемого раствора от любого источника постоянного тока (E= -0,2...-0,4В, время порядка 30...300с).

ЗГЭ дает наивысшую чувствительность при определении мышьяка за счет образования ИМС. Одновременно определяют Hg, As и др. благородные металлы.

Применяется также золотой электрод в форме диска для определения Hg, As.

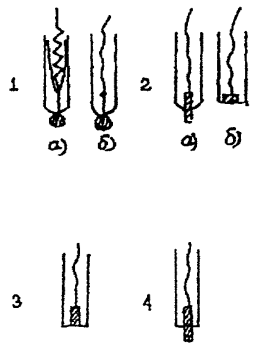


Рис. 23. Типы электродов в методе ИВ:
1. СРКЭ – стационарный ртутный капельный электрод:
а) капля Hg выдавленная винтом;
б) капля подвешена на проволоке из Ag,Pt/Ag.
2. РПЭ – ртутный пленочный электрод:
а) игольчатый;
б) торцевой.
3. Торцевой ГЭ.
4. Игольчатый СУЭ.

Способы регенерации электродов

1. РПЭ со временем теряет свой блеск и его возобновляют двумя путями. Высушенный электрод полируют замшей и опускают в чистую ртуть (Hg из термометра, хранящуюся в бюксе). Избыток ртути стряхивают, электрод ополаскивают, полируют плотным фильтром и несколько раз поляризуют от потенциала выделения ртути до потенциала интенсивного выделения водорода на фоне HCl, KCl и т.д. 2-ой способ регенерации - электролитическое осаждение ртути на отшлифованной Ag подложке из раствора $Hg_2(NO_3)_2$ (pH 1-2) при токе 10 мА и времени 20...30с.

2. ГЭ обновляют срезанием тонкого слоя с торца или полировкой абразивным порошком или фильтровальной бумагой (избегать попадания жира с пальцев!). Применяют электрохимическую обработку в диапазоне потенциалов разряда фона (для десорбции ПАОВ). СУЭ обрабатывают спиртом для обезжиривания или полируют заново до зеркального блеска.

3. РГЭ регенерируют в каждом цикле, проводя растворение ртути полностью или лишь слегка подрастворяя ртуть при определении электроотрицательных элементов.

4. ЗГЭ возобновляют путем электролиза раствора хлорида золота. При повторных опытах стараются не растворять золотую пленку с

электрода, проводя регистрацию ВА кривых до Е=1,2 В на фоне $HClO_4$ или Е=0,8 В на фоне Трилона Б.

В любом случае - длительность работы электродов зависит от присутствия ПАОВ в растворе, которые "отравляют" поверхность электродов. Поэтому перед анализом ИВ из раствора устраняют ПАОВ всеми возможными способами (с.33).

5.6. Подготовка к работе прибора (анализатора)

В настоящее время имеется большое разнообразие полярографов – отечественных и иностранных марок. Наибольшее применение в России получили отечественные приборы ПУ-1, ПЛС-1, ПУ-2 и зарубежные полярографы: фирмы Раделкис (Венгрия): ОН-105, ОН-107, приборы Чехословакии: РА-2, РА-4 и США – PAR. Их характеристики приведены в монографии [34]. Малыми сериями выпускаются автоматические компьютеризированные анализаторы, например, ТА-1 (ООО НПП «Техноаналит», г.Томск), ИВА-3 (НПО «ИВА», г. Екатеринбург), АВА-1 (НПП «Буревестник», г. С-Петербург), СТА (ООО «ИТМ», г. Томск) и др.

Перед работой на любом полярографе (анализаторе) аналитик должен уяснить возможности прибора и сопоставить их с поставленной задачей. Для этого необходимо внимательно изучить инструкцию, паспорт прибора и порядок работы на полярографе.

5.6.1. Калибровка прибора по току и проверка его работоспособности

а) Размыкают в датчике контакты электрода сравнения и индикаторного электрода и, вместо последних, подключают эталонный резистор $R_{эт}$(±0,5%) (например, 500 кОм);

б) устанавливают потенциал начальной развертки $E_{нр}$ = -1,0В;

в) устанавливают амплитуду развертки 1В (или потенциал окончательной развертки $E_{кр}$ = 0,0В);

г) включают «пуск».

При этом регистратор зафиксирует закон Ома (рис.24) из этой вольтамперограммы оценивается чувствительность по току

$$S = \frac{(E_{нр} - E_{кр})}{R_{эт} \cdot L} \text{ [А/мм]},$$

где L – величина тока (мм).

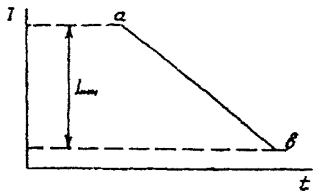


Рис. 24. Калибровка прибора по току.

5.6.2. Снятие вольтамперограммы в анализируемом растворе

Рекомендуется вначале получить вольтамперограмму в условиях, методически хорошо проработанных. Например, с РПЭ получить методом ИВ пики цинка, кадмия, свинца и меди в концентрации 0,01 – 0,001 мг/дм^3 на фоне KCl с удалением кислорода из раствора током газообразного азота.

Привести полярограф в рабочее состояние в соответствии с порядком работы на нем. Установить чувствительность по току, например, 20 нА/мм, при чувствительности самописца 100 мВ/см. В чистый стакан налить 10 см^3 0,1 моль/дм^3 KCl, удалить кислород пропусканием азота в течении 5-8 мин и записать кривую фона от Е выделения кислорода до Е выделения ртути. Выбирают потенциал, при котором делают очистку электрода от примесей металлов в течение примерно 30 сек («Растворение»). После этого установить потенциал – 1,4 В и провести электролиз в течение 1...2 мин при перемешивании и токе азота. При выключенных азоте и мешалке снять анодную полярограмму при W=20...50 мВ/с от Е – 1,1 до потенциала растворения ртути. Если фон чистый, то поляризационная кривая имеет вид кривой 2 (рис.4). Внести в раствор добавки стандартных растворов (последовательно или совместно) цинка, кадмия и т.д. так, чтобы в растворе $C_и$=0,005 мг/дм^3. Повторить электролиз и анодное растворение в тех же условиях, что и для фона. Появление анодных пиков цинка (-1,0 В), кадмия (-0,60 В), свинца (-0,40 В), меди (-0,20 В) свидетельствует о нормальной работе ячейки и полярографа. Чувствительность подбирают таким образом, чтобы пики были хорошо измеримы. Такую же проверку можно сделать на фоне 0,1 моль/дм^3 HCOOH при удалении кислорода азотом или фотохимическим способом.

5.7. Типичные искажения вольтамперограмм

Таблица 5.

Признак искажения	Причина	Способ устранения
1. При съемке поляризационной кривой в рабочей области потенциалов ток отсутствует, перо рисует нулевую прямую линию	Разрыв цепи в приборе	Выполнить пункт 5.6.1. Если ток отсутствует, значит, неполадки в приборе. Проверить правильность включения всех клемм (режимов) по инструкции
	Разрыв цепи в ячейке	Если при включении R закон Ома соблюдается I=E/R, значит разрыв цепи одного из электродов. Проверить контакты у электродов с металлическим проводником и электролитом. В растворе может не быть электролита – сменить раствор. Последовательно заменить электроды, проводя измерения тока в области выделения водорода или растворения ртути.
2. При съемке вольтамперограммы фона протекает очень большой катодный (-) ток и перо самописца зашкаливает	Не выключены мешалка, ток азота	Повторить опыт, проверив выключение мешалки и азота в процессе анодного растворения.
	Плохо удален кислород	Пропускать инертный газ еще 5 мин или продолжить УФ-облучения. Повторить съемку
	Есть другие окислители	Если ток не уменьшится, сменить фон, снять вольтамперограмму фона . Если вид нормальный, проанализировать, какие окислители могли быть в исследуемом растворе (H^+, H_2O_2, HNO_3 и т.д.). Устранить окислители.
	Слишком высокая чувствительность прибора или самописца	Проверить чувствительность. До устранения причин загрубить чувствительность прибора.
	Неправильно подсоединены полюса (+) и (-) к электродам	Если РПЭ был (+), а ХСЭ (-), то при наложении –1,4 В будет растворяться ртуть и электрод покроется темной пленкой . Сменить полюса. Зачистить РПЭ.
3. При анализе неизвестного раствора протекает большой анодный (+) ток. Перо зашкаливает в «положительную сторону»	Неправильно подобрана чувствительность по току	Загрубить чувствительность в 10 или более раз А/мм и повторить анализ. Если кривая I-E имеет «нормальный» вид и появляются пики элементов, значит в растворе была большая концентрация элементов или была высокая чувствительность по току. Сменить раствор (разбавить) или загрубить чувствительность. При $C \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 для РПЭ S=0,3 см^2 чувствительность должна быть 10^{-6} А/мм.
4. На вольтамперограмме фона появляются пики элементов. При смене фона «грязь» не устраняется. При повторных съемках фона пики элементов увеличиваются	"Грязный" электролит	Сменить раствор, все промыть, в чистую воду добавить 0,1 М KCl гарантированной чистоты или 0,1 М HCOOH.
	"Грязная" вода	Использовать другую чистую воду, очистить анализируемую.
	Попадает загрязнение из стенок стакана или солевого мостика	Сменить стаканчик, раствор в электроде сравнения, пробку в электроде сравнения. Снять вольтамперограмму чистого 0,1 М KCl.

Признак искажения	Причина	Способ устранения
5. Изменяется форма пиков – расширение, снижение высоты, смещение потенциала пика в положительную сторону	Слишком большая концентрация ионов: больше 10^{-6} моль/дм^3	Разбавить раствор в 10-50 раз, уменьшить время электролиза
	Присутствуют ПАОВ	В раствор внести фотоактивное вещество – Na_2SO_4, HCOOH, H_2O_2 и облучить их при перемешивании УФ-светом в течение 15-20 мин
	Большое омическое сопротивление	Внести в раствор электролит (KCl и т.д.), сменить пробку в электроде сравнения, заменить электрод сравнения
	Слишком толстая пленка ртути на электроде	Убрать лишнюю ртуть (шлифуя электрод чистым Ag)

6. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ИВ

Во введении указывалось, что для решения задач мониторинга окружающей среды на первый план выходят электроаналитические методы, а среди них – наиболее чувствительный – метод ИВ. Метод все шире применяется при анализе различных вод, атмосферных аэрозолей, почв, растений и др. объектов. При всем разнообразии объектов и задач при анализе необходимо решить такие проблемы, как пробоотбор, пробоподготовка, получение и оценка аналитического сигнала определяемого элемента. В зависимости от объекта и цели анализа эти стадии и их удельный вес в анализе могут существенно различаться. Но можно сформулировать общие принципы:

1. Точность (правильность и воспроизводимость результатов анализа) зависит от точности (погрешностей) всех стадий. В большинстве случаев стадии пробоотбора и пробоподготовки (чаще общие для большинства методов анализа) оказывают решающее влияние на правильность и надежность всего анализа.

2. Пробоотбор имеет целью дать наиболее представительную (среднюю) пробу анализируемого вещества и сохранить ее от влияния внешней среды и внутренних изменений в неизменном состоянии до анализа.

3. Аналитику необходимо иметь как можно больше информации о качественном и полуколичественном составе анализируемого объекта и о возможной форме существования определяемого элемента, чтобы правильно построить стратегию и тактику операций пробоподготовки и анализа.

4. Определению искомого элемента методом ИВ предшествует анализ «синтетической смеси» или стандартного вещества и выявле-

ние мешающих влияний со стороны других компонентов матрицы исходного объекта.

5. Пробоподготовка имеет целью выделить определяемый элемент или устранить мешающие влияния со стороны других компонентов матрицы или окружающей среды. Существует много способов пробоподготовки к ИВ-анализу, рассмотренных, например, в [36].

6. Получение и оценка аналитического сигнала – анодного или катодного концентрата – представляет собой метрологическую процедуру, проводимую по определенным правилам – прописи методик, отклонение от которых может привести к серьезным погрешностям и искажениям результата.

Ниже приводятся сводные данные по некоторым методикам анализа методом ИВ различных объектов, которые описаны в литературе, используются на практике или аттестованы и включены в ГОСТы.

6.1. Анализ вод

Воды – природные или технологические - представляют собой сложные системы (растворы, смеси), содержащие множество неорганических и органических веществ различного происхождения. Состав их может меняться со временем, с изменением кислотности, температуры, контакта с поверхностью посуды и т.д.

Показано, что различные, в том числе и тяжелые (ТМ) металлы могут находиться в водах в различных формах: свободной или связанной, лабильной или инертной, гидратированной или коллоидной, разносорбируемой и т.д. В качестве примера в табл. 6 приведены формы, в которых могут находиться металлы в природных водах [3].

Таблица 6.

Некоторые физико-химические формы металлов в водах

Форма	Пример	Диаметр частиц, мкм
Гидратированные ионы металлов	$[Be(H_2O)_4]^{2+}$	0,8
Неорганические комплексы	$[Pb(H_2O)_4]Cl_2$	1
Малорастворимые соли	PbS, $ZnCO_3$	1...2
Устойчивые органические комплексы (соли)	Cu-глицинат, Cu-фульват	1...4
Ионы (Cu^{2+}, Pb^{2+}), адсорбированные на коллоидах:		
неорганических	Fe_2O_3, MnO_2	10...500
органических	Гуминовая к-та	10...500
смешанных	Гуминовая к-та – Fe_2O_3	10...500

Из табл. 6 можно сделать выводы, что, во-первых, не все формы ТМ могут быть электрохимически активными, и, во-вторых, большинство ТМ присутствуют в водах в виде нетоксичных комплексов, так как

считают, что наиболее ядовита свободная форма металлов. Поэтому цели анализа вод методом ИВ могут быть различными. Метод ИВ может дать такие показатели при анализе вод как:

1) Общее содержание ТМ;
2) Формы существования ТМ (степень окисления; неорганические комплексы; органические комплексы; ТМ, адсорбированные на взвесях);
3) Комплексующая способность вод, т.е. концентрация лигандных групп, связывающих определенное количество металла;
4) Содержание O_2;
5) Сумма ПАОВ и др.

Ряд исследователей предложили схемы анализа вод для нахождения указанных показателей. Некоторые примеры можно найти в монографиях [20,21].

В качестве примера рассмотрим схему анализа морских вод на общее содержание тяжелых металлов.

1. Пробоотбор.

Пробу воды отбирают в открытом море в резиновой или деревянной лодке против ветра от экспедиционного судна. Чтобы избежать загрязнения от лодки, пробу отбирают с носа с наветренной стороны в 2-х литровую полиэтиленовую бутыль, закрепленную на шесте длиной около 3-х метров. Бутыль предварительно очищается и ополаскивается морской водой для снижения адсорбции ТМ на адсорбционных центрах, которые займут Ca и Mg, в избытке содержащиеся в воде. Ионы ртути сильно адсорбируются полиэтиленом, поэтому часть объема проб переносят в стеклянную (кварцевую) посуду не позднее, чем через 3 часа после пробоотбора.

2. Пробоподготовка.

Фильтрация. Природная вода, особенно прибрежная, содержит твердые частицы, которые в соответствии с международным соглашением фильтруют через фильтр с размером пор 0,45 мкм (450 нм); при этом избегают загрязнений пробы фильтром и потери ТМ из-за адсорбции.

Подкисление рекомендуют сразу: к фильтру добавляют 1 $см^3$ HCl ос.ч. (конц.) на 1 $дм^3$ пробы. Фильтр с нерастворимым осадком помещают в пластмассовые мешочки для дальнейшего анализа.

Хранение. Анализ фильтрованных проб морской воды показал, что снижение концентрации ТМ наблюдается в течение недели от момента пробоотбора. При более длительном хранении подкисленные (pH=2) пробы вод помещают в холодильник (t=5°C) в полиэтиленовых или тефлоновых бутылях (до 70 дней концентрация ТМ меняется не значительно) или замораживают (-20°C). Концентрация Zn, Cd, Pb, Cu, Bi не менялась в течение года.

Разрушение РОВ. Так как до 70% ТМ в природных водах связано с РОВ (гуматы, фульваты), многие ТМ с трудом или вообще не восстанавливаются на электродах. Для определения общего содержания ТМ необходимо разрушить нелабильные комплексы и РОВ. Устранение мешающего влияния РОВ рассмотрено выше. Целесообразно применять фотохимическую минерализацию. Пробу воды объемом примерно 10 $см^3$ помещают в электролизер (кварцевый стаканчик), добавляют 1 каплю конц. муравьиной кислоты, 1 каплю H_2O_2 (30%) и облучают, при перемешивании, светом ртутной лампы в течение 15...20 мин. Затем опускают электроды и, не выключая источника УФ-излучения, несколько раз проводят анализ методом ИВ, чтобы убедиться, что высоты пиков, отвечающие содержанию ТМ, достигли постоянного значения. При этом одновременно удаляется и кислород в результате фотохимических реакций. Постоянство высот пиков свидетельствует об устранении мешающего влияния РОВ.

3. Определение ТМ.

На фоне HCOOH после фотодезактивации РОВ и O_2 можно одновременно определить цинк, кадмий, свинец и медь, потенциалы пиков которых равны соответственно: -0,90; -0,55; -0,44; -0,05 В (ХСЭ). Оценку содержания микроколичеств элементов делают методом добавок стандартных растворов или аттестованных смесей. Добавки делают с помощью микропипеток или микрошприца с пластмассовой насадкой для каждого металла.

В табл. 7 приведены обобщенные данные по некоторым инверсионно-вольтамперометрическим методикам анализа различных вод на содержание металлов.

Таблица 7

Условия анализов различных вод на содержание некоторых металлов методом ИВ

Объект анализа.	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Способ пробоподготовки	$C_н$, мкг/$дм^3$
Речная, морская вода	Mn, Zn, Cd, Pb, Cu	РГЭ, СРКЭ	HCl, KCl, NH_4OH	-1,6 -1,2 -1,0	Озоление, УФ- облучение	1,0
Природная вода	Zn, Cd, Pb, Cu, Bi	РПЭ	NH_4F, HCl	-1,4	Озоление	0,4
Морская вода	Zn, Cd, Pb, Cu, Bi	РГЭ	HCl, NaAc	-1,3 -1,9	Фильтрование	1,0
Речная вода	Zn, Cd, Pb, Cu	РПЭ, СРКЭ, РГЭ	HNO_3, Ац. буфер, NaOH	-1,6	Без отдел., УФ- облучение	1,0

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Способ пробоподготовки	$C_н$, мкг/дм^3
Грунтовая вода	Zn, Cd, Pb, Cu	РПЭ, СРКЭ,	Аммиачный буфер	-1,8	Фильтрование	0,1
Природная, сточная вода	Zn, Cd, Pb, Cu	РПЭ	NH_4Ac, NH_4OH	-1,4	Озоление, УФ- облучение	0,1
Дождевая вода	Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co	РПЭ, СРКЭ	HNO_3, NH_4OH+ ДМГ	-1,5 1,0	Озоление, УФ- облучение	1,0
Морская озерная вода	Zn, Cd, Pb, Cu	РГЭ, ГЭ	HCl	-1,4	Озоление	1,0
Сточная вода	Cu, Sb, Bi	РПЭ	HCl	-1,0 -1,6	Озоление, Экстр.	1,0
Природная вода	Ag, Hg, Au	ГЭ	KCNS+ ЭДТА, KBr	-0,3		10,0
Природные воды	Sn	РГЭ, ГЭ	HCl, NaCl	-1,0	Соэкстр., Оттонка	2,0
Морская, природная вода	Hg	ГЭ, ЗЭ	$HClO_4$, KCNS, $HCLO_4$+HCl, NH_4Cl+ Cu	-1,0 -0,5	Без отдел.	1,0
Морская вода	As	Си-Э	$HClO_4$	-0,6	Без отдел.	1,0
Сточная вода	Co, Ni	СРКЭ, Pt-Э	NH_4OH+ ДМГ	-0,6	УФ- облучение	1,0
Речная, морская, сточная вода	Cr	ГЭ, Pt-Э	KNO_3, H_2SO_4+ дифенил карбазид	-1,0	Без отдел.	10,0
Морская, питьевая, техническая вода	Fe, Mn	РПЭ, РГЭ	NaCl	-1,9	Озоление	10,0
Морская, питьевая вода	Tl	ГЭ	HNO_3, буфер Бритона	-1,8	Сорбция	10,0
Морская, природная вода	U	СУЭ, РГЭ, СРКЭ	NH_4Ac, буфер, $HClO_4$+ тризтанол-амин	-0,4 -1,1	Без отдел., УФ- облучение	3,0
Природная вода	Cl^-, Br^-, I^-	Ag-Э	HAc	-	Без отдел.	40
Техническая вода	Cl^-	Ag-Э	Na_2SO_4	-	Без отдел	50
Природная вода	NO_2^-	СУЭ	KCl	-	Без отдел.	3,0
Морская вода	S^{2-}	Ag-Э	Et_2NH	-	Без отдел.	2,0

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Способ пробоподготовки	$C_н$, мкг/дм^3
Морская вода	N аммонийный и орг. связ.	Pt-Э	$H2SO_4$, боратный буф.	-	Отгонка в вакууме	100
Сточная вода	Амины	СУЭ	$NaClO_4$, NaH_2PO_4	-	Без отдел.	10
Поверхностная вода	Гуминовые вещества	СРКЭ	Cd, Pb	-	Адсорбция на волокнах	140
Сточная, речная вода	Нитрилоуксусная кислота	РГЭ	$HCl+Bi^{3+}+K_2Cr_2O_7$	-0,2	Без отдел.	500
Воды	Общий органический углерод	Pt-Э	Фосфатный буфер, H_2SO_4	-	Без отдел.	50
Поверхностная вода	Фенол	ГЭ	Na_2CO_3 + NaCl	-	Без отдел.	20
Морская вода	Цистин	СРКЭ	$NaAc+Cu^{2+}$	-0,15	Без отдел.	10

ДМГ – диметилглиоксим, ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота, Ас – ацетат.

6.2. Анализ аэрозолей и воздуха

Анализ воздуха на содержание ТМ методом ИВ включает операции пробоотбора, т.е. прокачивание больших объемов воздуха через специальные поглотительные растворы с последующим их анализом.

Пробоотбор при анализе аэрозолей и воздушных пылей связан с прокачиванием воздуха через специальные фильтры. Пробоподготовка заключается в разложении фильтров соответствующими кислотами и переводом в раствор собранного осадка. В других случаях применяют вытяжки – водную, кислотную, щелочную и др. из фильтров при обработке их реагентами при нагревании или воздействии физических полей (УЗ-, СВЧ- воздействия) для интенсификации растворения ТМ. В табл. 8 представлены некоторые примеры определения ТМ в воздухе и аэрозолях: состав раствора, электрод, потенциал электролиза, ПО, способ выделения ТМ из воздушной среды и нижняя граница определяемых концентраций.

Таблица 8

Условия анализа воздуха на содержание некоторых элементов методом ИВ

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Метод выделения	$C_н$, мг/дм^3
Воздух атмосферы	Hg	СУЭ	KI+I_2+ аскорбиновая кислота	-0,35	Прокачка воздуха ч/з р-р фонового эл-та	0,03
Воздух	Pb	РГЭ	KCl+ CH_3COOH + $Hg(NO_3)_2$	-1,3	То же	0,10
Аэрозоли	Cd	СРКЭ	HNO_3+ винная кислота	-0,9	Улавлив. фильтром из стекловолокна	0,02
Аэрозоли	Zn, Cd, Pb	СРКЭ	Виннокисл. NH_4	-1,2	Улавлив. тефлоновым фильтром	0,15
Туман	Pb, Cd	РГЭ	$HClO_4$+ $HgCl_2$	-1,2	Улавлив. фильтром из стекловолокна	0,4
Снег	Pb, Cd	ГЭ	HCl	-1,2	Фильтрование	1,0
Туман	Sb	РГЭ	HCl	-0,6	Экстракция	5,0
Атмосферный воздух	Cd, Cu, Pb	СРКЭ	NH_4Ac+HAc	-1,8	Улавливание фильтром	40

6.3. Анализ почв

Пробоотбор проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84. Дальнейшая пробоподготовка зависит от цели анализа. Для определения общего содержания ТМ необходимо «мокрое озоление» в смеси HNO_3 + H_2O_2 + HF или сжигание проб для удаления органических компонентов.

После упаривания остаток растворяют в подходящем электролите и анализируют методом ИВ.

При анализе «подвижных форм» ТМ пробу почвы обрабатывают различными реагентами: H_2O, HCl, ацетатно-аммиачным буфером, ЭДТА и др. Найдено, что наибольшее количество ТМ переходит в раствор при обработке почвы 1М HCl. При этом ТМ переходят в растворитель за счет сдвига равновесий: МГ + HCl → М + НГ (слабая кислота), где:

Г – гумус;

М + HCl → MCl + H^+ (образование комплексов).

Ускоряют переход ТМ в растворители воздействие t^o , УЗ - , СВЧ – полей. После получения вытяжек их рекомендуется облучить УФ-светом в присутствии H_2O_2 и HCOOH или лимонной кислоты и ана-

лизировать методом ИВ. В табл. 9 приведены условия определения некоторых ТМ в почвах.

Таблица 9

Условия анализа почв на содержание некоторых элементов методом ИВ

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Пробоподготовка	$C_м$, %
Почвы	Zn, Cd, Pb, Cu	СРКЭ	HNO_3, pH 2,2...2,4	-1,3	Озоление пробы под давлением	$1 \cdot 10^{-5}$
Почвы	Tl	СРКЭ	HCl	-0,7	Экстракция TlBr диэтиловым эфиром	$2 \cdot 10^{-4}$
Почвы	Se	РГЭ катод восстановление	NH_4Cl	-0,05	Сжигание в токе O_2 и улавливание поглотителем	$2 \cdot 10^{-6}$
Грязи	As	Au, СУЭ	HCl	-0,3	Озоление с HNO_3+ H_2O_2	$1 \cdot 10^{-7}$
Грязи	Pb, Bi	РПЭ	HCl	-0,6	Озоление	$2 \cdot 10^{-5}$
Грязи	Cd, Cu, Mn, Zn	РПЭ	KNO_3	-1,8	Озоление	$1 \cdot 10^{-5}$
Грязи	Hg	ГЭ	HCl	-0,3	Озоление	$1 \cdot 10^{-5}$
Почва, ил	Cd, Cu, Pb, Zn	СРКЭ	HCl+HNO_3	-1,3	Озоление	-

6.4. Анализ биологических объектов

Влияние микроэлементов на живые организмы велико и разнообразно, хотя полностью еще не изучено. Они способны быть причиной многих заболеваний и вместе с тем используются для их предупреждения и лечения.

Метод ИВ находит все более широкое применение в клинической токсикологии при оценке содержания ТМ в различных биологических объектах.

Основной проблемой, от решения которой зависит успех анализа, остается пробоотбор и пробоподготовка, т.е. процедура получения представительной пробы, минерализации и перевода ТМ в раствор без потерь и загрязнений. Как правило, минерализацию проводят методом сжигания или кислотного разложения. Для уменьшения загрязнения пробы оптимальным представляется сжигание в кислородной плазме [22]. Необходимо полностью разрушить биоматрицу (с сохра-

нением следов ТМ), так как органические вещества представляют большие помехи при ИВ анализе.

В большинстве биоматериалов определяют свинец и кадмий. По сравнению методом ААС метод ИВ обладает большей чувствительностью и воспроизводимостью, возможностью одновременного определения нескольких элементов. Некоторые приемы определения ТМ в биологических объектах приведены в табл. 10.

Таблица 10

Условия анализов некоторых биологических объектов методом ИВ

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Пробоподготовка	$C_н$, нг/дм^3
Кровь, моча	Zn, Pb, Cu	РГЭ, РПЭ	NaF, HCl	-1,4	Озоление	1,0
Биологические мат-лы	Pb, Cu	РГЭ	HCl	-1,0	Озоление	10
Зубы	Pb, As, Bi	СРКЭ	HNO_3, HCl	-1,0	Озоление	100
Кровь и моча	Cd, Pb, Cu	СРКЭ	HCl	-0,9	Разложение проб смесью HNO_3+H_2SO_4	0,01-0,5
Кровь	Sb	РГЭ	HCl+NH_4Cl+ 1M NH_4OH	-0,45	То же	10
Моча	Bi	РГЭ	Ацетат калия+ $Ag(NO_3)_2$	-0,3	Разруш. Орган. комп. 1% $CrCl_3$	5
Морские организмы	Cd, Pb	СРКЭ	Ацетатный буфер	-1,0	Озоление	1'10
Морские организмы	As	СРКЭ	HCl+ $Cu(NO_3)_2$+ метанол	-0,4	Окислит. Разложение	1,10
Кровь	Li, Na, K	РПЭ	ТБАI+ ДМФА	-2,2	Озоление	10
Биологич. материалы, волосы	Ni, Co	РПЭ	NaOH триэтаноламин NH_4OH+ ДМГ	-1,2	Озоление, экстракция	50
Биологич. объекты, волосы	Se	СРКЭ	NH_4Cl+ ЭДТА, Cl	-0,2	Озоление	10
Кровь, зубы	Zn, Pb, Cd, Cu	РГЭ	HNO_3	-1,2	Озоление	
Моча	Pb, Ti	СРКЭ	HCl, NH_4Cl+ ЭДТА	-1,2	Без отделения	50
Растения	Mn, Pb, Cu, Sn, Fe, Co, Ni	ГЭ, РГЭ	NaAc+Hac		Озоление	10,0
Ткани устриц	As	СРКЭ	HCl, HAc + луматом	-0,4	Озоление	50,0
Ткани	Se	РПЭ	H_2SO_4	-0,13	Озоление	3,0

ТБАI – тетрабутиламмоний йодистый

HAc - уксусная кислота

6.5. Анализ пищевых продуктов

Содержание микроэлементов в готовых к употреблению продуктах зависит и от количества их в исходном сырье, и от последующей его обработки, что должно учитываться при гигиенической оценке технологических схем. Поэтому разработка экспрессных методик анализа пищевых продуктов является важной задачей.

Так же как и при анализе почв и биологических объектов стадия пробоподготовки является одной из основных стадий в процессе всего анализа. ГОСТ 26929-86 дает способы подготовки проб пищевых продуктов и минерализации продуктов путем озоления.

Все пищевые продукты в зависимости от структуры матрицы условно делятся на ряд групп:

1. Белковые объекты (молоко, мясо, рыба, белок яйца) В этих объектах токсичные металлы адсорбированы на белке, поэтому матрицу разрушают путем обработки пробы азотной кислотой и озоления;

2. Объекты, основой которых является клетчатка (зерно, бобы, горох, мука, крупа, мучные изделия, шоколад, кофе, кондитерские изделия). Эти пробы измельчают и разрушение матрицы проводят сухим озолением до обугливания без кислоты, затем с добавлением азотной кислоты; возможен обратный порядок мокрое озоление смеси кислот с последующим прокаливанием при t=450...500 °С;

3. Объекты на основе углеводородов, сахаров (сахар, карамель). Пробу измельчают в пудру и растворяют в соляной кислоте. При необходимости проводят фильтрование растворенной пробы;

4. Овощи, фрукты и продукты их переработки. Пробу пропускают через соковыжималку, отфильтровывают и после удаления ПАОВ проводят ИВ-анализ;

5. Вина, водки, коньяки, соки, безалкогольные напитки, пиво. Проводят ИВ-анализ без пробоподготовки или после концентрирования путем упаривания (водка);

6. Пищевые добавки: уксусная эссенция, лимонная кислота, поваренная соль. Аликвоту продукта растворяют в бидистиллированной воде и проводят ИВ-определение токсичных элементов.

В настоящее время ведутся исследования по таким способам пробоподготовки, как СВЧ-обработка, УФ-облучение, электрическая обработка и др [36]. В табл. 11 приведены данные по некоторым методикам анализов пищевых объектов методом ИВ.

Таблица 11.

Анализ пищевых продуктов на содержание токсичных металлов методом ИВ

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	E, В	Пробоподготовка	$C_н$, мг/дм^3
Пищевые продукты	Zn, Cd, Pb, Cu, As	РПЭ	KCl, HCl	-1,6	Озоление	0,1
Пищевые продукты	As	Аи-ГЭ	HCl+ гидразин	-0,3	Озоление с $Mg(NO_3)_2$+MgO	1,0
Пищевые продукты	Sn	РПЭ	HCl	-1,5	Мокрое озоление с HNO_3+ H_2O_2	1,0
Молоко, мясо	Zn, Pb, Cu	РПЭ	NaF, NaOH	-1,6	Озоление	10-100
Молоко	Pb, Cu	РГЭ	KCl	-1,1	Озоление	5,2
Печень бычья	Cd, Pb		HCl	-0,9	Озоление	0,2
Печень бычья	Co, Ni	СУЭ	Диметилглиоксим	-0,7	Без отделения	10
Печень бычья	Zn, Cu	СРКЭ	HCl	-1,2	Озоление	100
Продукты питания	Sn	СРКЭ	HCl		Озоление	0,2
Продукты питания	Se	СРКЭ, РГЭ	HCl	-0,35	Озоление	0,2
Растительные продукты	Se	СРКЭ	HCl	-0,4	Без отделения	10

7. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

7.1. Общие положения

В связи с изменением условий хозяйственной деятельности, необходимостью сертификации веществ и материалов, введением механизма природопользования, повышением требований диагностики в системе страховой медицины и повышением ответственности за достоверность используемых в этих целях результатов количественного химического анализа (КХА) Госстандарт России внедряет систему аккредитации аналитических лабораторий в целях признания на государственном уровне их компетентности и объективности в области КХА веществ и материалов. В связи с этим метрологические аспекты КХА приобретают существенное значение в практике аналитического контроля.

Основные положения и виды работ по метрологическому обеспечению анализа изложены в РД 50-647-88 [37]. Относительно испыта-

тельных аналитических лабораторий, работающих в области анализа экологических объектов, анализов для целей контроля и сертификации продукции, следует отметить следующие метрологические требования:

- Использование средств измерений, внесенных в реестр СИ Госстандарта России;
- Использование метрологически аттестованного испытательного оборудования;
- Использование Государственных стандартных образцов, внесенных в Реестр ГСО Госстандарта России;
- Использование стандартизованных или аттестованных методик анализа или измерений, удовлетворяющих требованиям ГОСТ Р 8.563-96 [38].

В настоящем пособии не рассматривается процедура метрологической аттестации методик КХА, отметим только, что:

- документы, регламентирующие методики КХА, должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 8.563-96 и содержать информацию о характеристиках погрешности методик и нормативах их контроля при реализации методик КХА,
- лабораторные журналы должны содержать полные сведения по проведению анализов и контролю точности результатов КХА.

Для обеспечения требований точности в процессе проведения КХА предназначена система контроля точности. Эта система предусматривает внутренний и внешний контроль точности.

1. Внутренний контроль точности – внутрилабораторная деятельность, направленная на обеспечение требуемой точности текущих анализов, основана на применении алгоритмов контроля точности и мер управляющего воздействия [39]. Внутренний контроль точности организует начальник аналитической лаборатории или старший инженер-химик.

Внутренний контроль точности состоит из двух этапов: предупредительного (оперативного) и последующего (статистического) контроля точности. Целью предупредительного контроля является предотвращение выдачи результатов анализа, имеющих грубую погрешность, а так же контроль стабильности градуировочной характеристики. Статистический контроль точности предназначен для оценки качества всей совокупности результатов текущих анализов, выполненных в течение контролируемого периода, и принятия управляющих решений.

Он предусматривает одновременный контроль воспроизводимости и контроль правильности результатов КХА.

Процедура внутреннего контроля должна предусматривать процедуру оценки результатов качества КХА для оперативного реагирования по контролю точности результатов КХА при внедрении новых методик, либо действующих применительно к новым объектам КХА; при смене оборудования или выходе его из ремонта; при смене партии реактивов и т.д.

2. Внешний контроль точности – деятельность внешних контролирующих организаций, направленная на обеспечение требуемой точности результатов анализов в лабораторной сети, основанная на применении алгоритмов контроля точности и мер управляющего воздействия. Внешний контроль точности организует и проводит внешняя контролирующая организация, а также подразделения ведомственной метрологической службы.

Одной из эффективных форм проведения инспекционного контроля является внедрение системы внешнего активного контроля качества лабораторий, который предполагает реализацию как внутрилабораторной так и межлабораторной форм его проведения. При внутрилабораторной форме контроля контролирующая организация определяет номенклатуру показателей качества измерений (характеристик погрешности или ее составляющих), средства контроля, устанавливает план контроля (по схемам статистического контроля) и назначает соответствующие ему нормативы статистического контроля.

Межлабораторная форма контроля реализуется в виде контрольных межлабораторных проверок (с привлечением внешней организации для КХА дубликатов проб контролируемой лаборатории) или межлабораторного эксперимента (путем проведения КХА шифрованных проб стандартных образцов в ряде лабораторий, с применением схемы статистического контроля по количественному признаку).

Как при внешнем, так и при внутреннем контроле точности результатов КХА эксперимент должен предусматривать использование для контроля стандартных образцов, аттестованных смесей либо других, метрологически обоснованных, приемов.

7.2. Нормативы контроля точности

ГОСТ Р 8.563-96 в документе на методики КХА предусматривает наличие раздела «Контроль погрешности». В этом разделе должны содержаться указания о целесообразности проведения первичного (оперативного) и периодического (статистического) контроля погрешности методики КХА при ее использовании, а так же описания методов, средств и плана контроля.

Госстандартом России рекомендуется использовать МИ 2335-95 [40] для организации работ по контролю качества результатов анализа. Основные положения этого документа изложены также в [41], подготовленных авторами для студентов и сотрудников, использующих метод ИВ-анализа.

Использование различных алгоритмов оперативного внутрилабораторного контроля предусматривает наличие в методах КХА нормативов оперативного контроля.

К нормативам оперативного контроля относятся: норматив контроля сходимости (d), норматив контроля воспроизводимости (D) и норматив контроля точности (К, K_1, K_2 и др.).

1. Контроль сходимости результатов параллельных определений при анализе одной пробы следует проводить по двум параллельным результатам анализа X' и X", полученным в одинаковых условиях. Считается, что методика находится в контрольном состоянии, если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого, т.е. выполняется условие: $|X' - X''| \le d$, где d – норматив контроля сходимости – значение допускаемого расхождения между параллельными определениями, приведенное в методике КХА. Тогда среднее арифметическое значение X ($X = \frac{X'+X''}{2}$) принимается за результат анализа. В противном случае анализ следует повторить, используя резервную пробу.

2. Контроль воспроизводимости следует проводить по двум результатам анализа одной пробы, полученным в разных условиях (X'_a и X''_a), допускаемых методикой. Методика находится в контрольном состоянии, если выполняется условие:

$$|X'_a - X''_a| \le D,$$

где D – норматив контроля воспроизводимости, то есть значение максимально допускаемого расхождения в результатах анализа одной и той же пробы в различных условиях, которое также должно приводиться в методике КХА. В противном случае один результат или оба неверны, анализ необходимо повторить.

3. Контроль точности результатов анализа можно проводить путем сравнения результатов анализа стандартного образца (аттестованной смеси) и аттестованным значением концентрации элемента в стандартном образце (аттестованной смеси). В этом случае расхождения результата анализа (X) стандартного образца и его аттестованного значения ($C_{ат}$) не должны превышать значений К, приведенных в методике анализа:

$$|X - C_{ат}| \le K,$$

где К – норматив оперативного контроля точности – значение допускаемого расхождения между результатом анализа стандартного образца и его аттестованного значения.

Контроль точности результатов анализа можно проводить по методу добавок («введено-найдено») стандартного образца или аттестованной смеси к пробе. В этом случае контроль необходимо проводить по результатам анализов пробы до (X_n) и после (X_{ng}) введения добавки определяемого элемента концентрации C_g в исходную пробу. Разница между найденной ($X_g = X_{ng} - X_n$) и вводимой (C_g) концентрацией добавки по абсолютной величине не должна превышать значений К'.

$$|X_{ng} - X_n - C_g| \le K_1$$

где K_1 – норматив оперативного контроля точности по методу добавок, значение которого должно быть приведено в методике КХА, если методика предусматривает этот алгоритм контроля точности.

В документах [40, 41] приведены также алгоритмы с использованием другой методики, метода разбавления рабочей пробы и др.

7.3. Расчет нормативов оперативного контроля

Расчет нормативов оперативного контроля, т.е. значений d, D, K и K', в различных диапазонах определяемых концентраций элемента проводится разработчиком методики в процессе ее метрологической аттестации. Для этого используются значения найденных приписанных характеристик погрешности и ее составляющих.

Норматив контроля сходимости результатов определений рассчитывается по формуле:

$$d = Q_{p,n} \cdot \sigma_{сх}$$

где Q_{pn} – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений (n) и от вероятности (p). При n=2 и p=0,95 коэффициент $Q_{p1} = 2,77$. Величина $\sigma_{сх}$ – приписанная характеристика части случайной составляющей погрешности – показатель сходимости результатов анализа пробы.

Норматив контроля воспроизводимости результатов анализа рассчитывается по формуле:

$$D = Q_{pn} \cdot \sigma\left(\overset{0}{\Delta}\right),$$

где $Q_{pn} = 2,77$ при вероятности P= 0,95 и числе параллельных определений N=2. Величина $\sigma\left(\overset{0}{\Delta}\right)$ - приписанная характеристика случайной

составляющей погрешности – показатель воспроизводимости результатов анализа.

Норматив контроля точности К рассчитывается при Р=0,95 (при внешнем контроле) через характеристику погрешности анализа (показатель точности Δ): $К = Δ$

Величина норматива контроля точности К при Р=0,90 (при внутрилабораторном контроле) рассчитывается по формуле:

$$К' = 0,84\ Δ$$

где Δ - характеристика погрешности;

Значение характеристик погрешности часто не являются постоянными для всей области действия методики КХА, а зависят от концентрации определяемого элемента, или различны в различных диапазонах определяемых содержаний элемента. Поэтому и значения d, D, К, К' и др. определяют для различных концентраций элемента и приводят в приложении к методике КХА (при их отсутствии).

Операции по назначению нормативов контроля приведены в [40, 41].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Перечень аттестованных вольтамперометрических методик количественного химического анализа, разработанных в Томском политехническом университете

Вольтамперометрические методики ХХА широко используются в аккредитованных испытательных пищевых лабораториях Госстандарта России, Ветеринарной службе Санэпиднадзора, Минздрава и на станциях химизации, в лабораториях Минприроды, Госкомгидрометцентра, Минрыбхоза и других в более чем 200 организациях.

Все методики прошли метрологическую экспертизу в органах Госстандарта России, утверждены, как методические рекомендации в ГК СЭН, определение тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu) в пищевых продуктах, утверждено в виде ГОСТ Р. Приведенные ниже методики, адаптированы на всех видах серийных полярографов и на автоматизированных вольтамперометрических анализаторах СТА,ТА-1, АВА-1.

Таблица 1

Перечень аттестованных вольтамперометрических методик количественного химического анализа разработанных в Томском политехническом университете

Область примен	Объект анализа	Опред. компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Степень стандартизации
Экология	Вода природная, питьевая, очищенная сточная	Zn, Cd	от 0,0006 до 1,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
		Pb, Cu	от 0,0002 до 1,0 вкл	
		Mn	от 0,03 до 6,0 вкл	УНИИМ,ГКСЭН, ПНД Ф
		Bi	от 0,0001 до 0,1 вкл	УНИИМ,ГКСЭН, ПНД Ф
		Фенол	от 0,0001 до 0,4 вкл	УНИИМ,ГКСЭН, ПНД Ф
		Sb	от 0,0001 до 0,03 вкл	УНИИМ,ГКСЭН, ПНД Ф
		Hg	от 0,000015 до 0,4 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
		As	от 0,01 до 2,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
		Анилин	от 0,00005 до 5,0 вкл	УНИИМ
		Se	от 0,005 до 5,0 вкл.	УНИИМ
	Почвы	Zn, Cu	от 5,0 до 400 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
		Cd, Pb	от 0,1 до 50 вкл	
Пищевая	Молоко и молочные продукты	Zn	от 0,2 до 50 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
		Cd	от 0,005 до 1,5 вкл	
		Pb	от 0,02 до 2,5 вкл	
		Cu	от 0,1 до 15 вкл	
		Co	от 0,7 до 3,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН

Область примен.	Объект анализа	Опред. компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Степень стандартизации
		As Hg	от 0,04 до 1,0 вкл от 0,0025 до 0,05 вкл.	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ
	Напитки Алкогольные и Безалкогольные	Co Ni Hg Fe Zn Cd Pb Cu As	от 0,2 до 3,0 вкл от 0,3 до 2,0 вкл от 0,0006 до 0,1 вкл от 5,0 до 50 вкл от 0,01 до 20 вкл от 0,001 до 0,02 вкл от 0,004 до 0,2 вкл от 0,02 до 2,0 вкл от 0,01 до 2,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН
	Крупа, зерно, мука, кофе, какао, мясо, рыба и продукты	Zn Cd Pb Cu	от 1,0 до 100 вкл от 0,05 до 50 вкл от 0,04 до 0,2 вкл от 0,05 до 30 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН
	Соки, напитки овощные и фруктовые	Sn Pb	от 0,5 до 500 вкл от 0,1 до 5 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
	Детское питание, соки, фрукты	Витамин С	от 30 до 2500 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
	Овощи, фрукты, детское питание	Витамин B_1 Витамин B_2	от 0,01 до 100 вкл от 0,02 до 500 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН
	Рыба и рыбопродукты	Hg As	от 0,008 до 10,0 вкл от 0,03 до 10,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН
	Мясо, яйца и прод. их перераб	As	от 0,002 до 3,0 вкл	УНИИМ
	Продукты консервир.	Sn Pb	от 0,2 до 400 вкл от 0,1 до 5,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН
	Сахар, свекла	As	от 0,001 до 2,0 вкл	УНИИМ
	Сахарная свекла	Zn, Cu Cd, Pb	от 3,0 до 30 вкл от 0,1 до 6,0 вкл	УНИИМ
	Сахар	Pb, Cu Cd, Zn Hg	от 0,1 до 10 вкл от 0,02 до 0,5 вкл от 0,003 до 0,1 вкл	УНИИМ УНИИМ
	Комбикорма и продукты переработки	As	от 0,007 до 7,0 вкл	УНИИМ
	Корма растительные и для с/х животн.	Cd Pb, Zn Cu	от 0,02 до 2,0 вкл от 0,1 до 2000 вкл от 2,0 до 1200 вкл	УНИИМ
	Жировые продукты	Fe As	от 0,9 до 70 вкл от 0,04 до 1,10 вкл	УНИИМ

Область примен.	Объект анализа	Опред. компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг или мг/дм^3	Степень стандартизации
Биология медицина и др	Сыворотка крови	Мочевая к-та	от 0,001	УНИИМ
	Кровь, моча	Cd Pb Cu Hg	от 0,004 до 0,2 вкл от 0,008 до 0,2 вкл от 0,015 до 0,25 вкл от 0,001 до 0,45 вкл	УНИИМ УНИИМ
	Косметика	Cd Pb Cu Hg	от 0,2 до 200 вкл от 0,2 до 5 вкл от 0,1 до 10 вкл от 0,002 до 1,0 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ, ГКСЭН
	Игрушки	Hg Cd, Pb Sb Se As	от 5,0 до 150 вкл от 0,03 до 50,0 вкл. от 0,005 до 50,0 вкл. от 0,5 до 250 вкл от 5,0 до 50 вкл	УНИИМ, ГКСЭН УНИИМ УНИИМ УНИИМ УНИИМ
	Средства гигиены полости рта (зубные пасты, эликсиры и тп)	Zn Cd, Pb Cu, Hg	от 0,03 до 1,0 вкл от 0,01 до 0,5 вкл от 0,1 до 2,0 вкл.	УНИИМ УНИИМ УНИИМ
	Посуда	Zn, Cd Pb, Cu As, Hg	от 0,001 до 0,5 вкл от 0,001 до 5 вкл. от 0,001 до 1 вкл	УНИИМ УНИИМ УНИИМ

УНИИМ - Уральский научно-исследовательский институт метрологии при Госстандарте РОССИИ;

ГКСЭН - Государственный комитет Санэпиднадзора;

ПНД Ф - Методика допущена для целей государственного экологического контроля и включена в перечень нормативной документации Федерации.

Таблица 2

Вольтамперометрические методики КХА органических веществ разработанные в ТПУ и находятся на стадии аттестации

Вещество	Анализируемый объект	Предлагаемый способ КХА	Диапазон концентрации
Водорастворимые витамины			
B_6	Пищевые продукты	ДИВ	0,01...110 мг/100 г
PP	- " -	ДИВ	0,1...200 мг/100 г
C, B_c	Пищевые продукты	ДВА	0,03 ... 25 г/кг
Антибиотики и другие лекарственные вещества			
5-фторурацил	Сыворотка, плазма крови, лимфа, растворы, раковые опухоли	ДВА	10^{-7}...10^{-8} моль/л
Адриабластин	-//-	ДВА	10^{-8}...10^{-9} моль/л
Фторофур	-//-	-//-	10^{-6}...10^{-5} моль/л
Тетрациклин Пенициллин	Пищевые продукты, фармпрепараты, лекарственные формы, технологические растворы, вода	ДИВ ВА	
Левомицетин	Растворы	ДИВ	
Бацитрацин Стрептомицин	Пищевые продукты, корма для животных, вода	ДВА, ВА	
4-Йодантипирин (противоэнцефалитный препарат)	Растворы, плазма, сыворотка крови, фарм Препараты (таблетки)	ДИВ	10^{-8}...10^{-7} моль/л
Антипирин Милдронат	Растворы, плазма, сыворотка крови	-//-	10^{-6}...10^{-7} моль/л
Этацизин, Обзидан, Финоптин	Растворы, плазма	ДИВ	
Токсичные органические вещества и метаболиты			
3-Оксиантраниловая кислота	Растворы, моча	ДИВ	
Тиофенол, Тиосалициловая кислота, Меркаптаны (C_3-C_{10}), Дитиоанилин, Дифенилдисульфид	Растворы, воды	КИВ	

ДИВ - дифференциально-импульсная вольтамперометрия;
ИВ - инверсионная вольтамперометрия;
ДВА - дифференциальная вольтамперометрия;
КИВ - катодная вольтамперометрия.

Литература

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278 с.

2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.

3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. , Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы.- М.: Химия, 1988. 240 с.

4. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985.

5. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 328 с.

6. Захарова Э.А. Практикум по методу инверсионной вольтамперометрии на ртутных электродах. Томск.:Изд-во ТГУ,1980. 50с.

7. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. М. Химия, 1990. 240 с.

8. Методы анализа чистых химических реактивов. Совместное издание СССР и ЧССР. М.: Химия, 1984. 280 с.

9. Методы химической подготовки в анализе материалов. М.: МДНТП, 1982.

10. Захаров М.С., Захарчук Н.Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод. Новосибирск.: Наука, 1985. 218с.

11. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде; Справ. Изд. –М: Химия, 1989. 368 с.

12. ГОСТ 17.2.4.02-81 (ст. 2598-80) ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в атмосфере.

13. ГОСТ 24481. Вода питьевая. Отбор проб.

14. ГОСТ 17.1.5.5.04-81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод.

15. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

16. ГОСТ 4979-49. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортировка проб.

17. Химия окружающей среды: пер. с англ. /Под ред. Бокриса Дж. О.М. М: Химия, 1982. 671 с.

18. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.

19. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовка проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа.

20. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат. 1986. 270 с.

21. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ.- М. Мир, 1987. 286с.

22. Бок Р.. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 316 с.

23. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988. 400 с.

24.Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск.: наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 151 с.

25.Ринькис Г.Я., Рамане Х.К. Куницкая Т.А. Методы анализа почв и растений. Рига.: Зинатне, 1987. 174 с.

26. Воробьева Л.А., Орлов Д.С. Полярографические методы исследования почв. М.: МГУ, 1992. 280 с.

27. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. 507 с.

28. Химический анализ объектов окружающей среды. Сб. научн. трудов.- Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991 – 224 с.

29. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

30. ГОСТ 8.010-90. Методики выполнения измерений.

31. Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод. НВН 33-5.3.01-85. М.: Мин-во мелиорации и водного хоз-ва, 1985 – 32 с.

32. Перечень аттестованных и временно допущенных к использованию (до 1995г.) методик определения содержания компонентов в природных и сточных водах. М.: Госкомитет по охране природы, 1990 – 30 с.

33. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия. 1992. 169 с.

34. Салихджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.Н. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. М.: Химия, 1988. 160 с.

35. Заводская лаборатория, 1991, 57, №8.

36. Захарова Э.А. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. Томск, 1997. 40 с.

37. РД 50-674-88. Методические указания: Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения. М.: УОП ЧГТУ, 1989. – 12 с.

38. ГСИ. ГОСТ Р 8.563-96. Методики выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1996. – 33 с.

39. РД 52.24.66-86. Методические указания. Система контроля точности результатов измерений показателей загрязненности контролируемой среды. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. – 31 с.

40. ГСИ. МИ 2335-95. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург: УНИИМ, 1995. – 46 с.

41. Пикула Н.П. Организация внутрилабораторного оперативного контроля. Томск, ТПУ, 1997. – 29 с.

gost.e-ecolog.ru