

Прибор для автоматического потенциометрического анализа воды. Конструкция, принцип работы и программно-методическое обеспечение

© 2015. Р. В. Селезнев¹, аспирант, Г. Я. Кантор², к.т.н., н.с., И. В. Рогозин¹, студент,

¹Вятский государственный гуманитарный университет,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
e-mail: romanseleznev@gmail.com, ecolab2@gmail.com

В работе предложен принцип действия и описана конструкция автоматического иономера, позволяющего проводить потенциометрический анализ воды в нескольких режимах (прямая потенциметрия, различные варианты метода добавок, проточно-инжекционный метод). Конструкция прибора включает три программно управляемых поршневых насоса, которые позволяют с высокой точностью дозировать и смешивать анализируемую пробу, деионизованную воду и концентрированный стандартный раствор в пропорциях и последовательности, определяемых методикой анализа. Благодаря малому объёму электрохимической ячейки, изменение концентрации определяемого иона происходит без вынимания электродов из раствора, что уменьшает погрешность измерения электродного потенциала и сокращает время анализа. Управление работой прибора осуществляется компьютером через последовательный интерфейс RS-232 при помощи специально разработанной программы. Лабораторное испытание опытного образца автоматического иономера на модельных растворах нитрата калия показало величину случайной составляющей относительной погрешности 6% при доверительной вероятности 0,95.

We propose the principle of operation and design of automatic ionomer for the potentiometric analysis of water in several modes (direct potentiometry, different versions of the additives method, flow-injection method). The design of device includes three software controlled piston pumps that allows high precision dosing and mixing the sample, deionized water and concentrated standard solution in the proportions and the sequence determined by the method of analysis. Due to the small volume of the electrochemical cell the ion concentration change occurs without removing the electrode from the solution, thereby reducing the measurement error of the electrode potential and analysis time. The operation of the device is carried out by the computer through a serial RS-232 interface using a specially developed software. Laboratory tests of the prototype automated ionomer on model solutions of potassium nitrate showed the value of the random component of relative error of 6% at $P = 0.95$.

Ключевые слова: потенциметрия, иономер, автоматизация.

Keywords: potentiometry, ionometer, automation.

Введение

При химико-аналитическом контроле состояния окружающей природной среды практически всегда приходится иметь дело не с индивидуальными веществами или их растворами, а с многокомпонентными смесями различных веществ. При низких концентрациях аналита посторонние компоненты пробы (матрица) значительно влияют на результаты анализа. В связи с этим принципиальное значение имеет не только чувствительность, но и селективность экоаналитических методов. Поскольку анализ проб объектов окружающей среды обычно носит серийный характер, то предпочтение, как правило, отдают тем методам и методикам выполнения измерений, в которых не требуется длительной пробоподготовки, а сам анализ можно автоматизировать [1].

Электрохимические методы имеют определённые преимущества перед остальными: они более дешёвы, не требуют дорогого оборудования, а методики выполнения измерений для них обычно не требуют высокой квалификации аналитика. Практически все они могут найти применение в контроле окружающей среды. Для определения лёгких катионов и анионов в природной воде часто применяется потенциметрия.

Метод основан на том, что в электрической цепи, состоящей из индикаторного электрода, электрода сравнения и милливольтметра, при погружении электродов в раствор возникает электродвижущая сила (ЭДС), пропорциональная логарифму активности аналита. Величина ЭДС подчиняется закону Нернста [1]. Такой же вид имеет уравнение для мембранного потенциала, т. е. разности потенциалов между анализируемым раство-

ром и внешним контактом ионоселективного электрода.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

где E – ЭДС или мембранный потенциал (В), E^0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная $\left(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$, F – число Фарадея $\left(96,5 \cdot 10^3 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}\right)$, T – абсолютная температура, n – заряд иона (целое число в единицах элементарного электрического заряда), a – активность анализируемого иона $\left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$.

При измерении небольших концентраций коэффициенты активности ионов близки к 1, поэтому в уравнении Нернста вместо активности можно использовать величину концентрации.

Недостатки стандартных методик

В зависимости от состава электродной мембраны ионоселективный электрод (ИСЭ) обладает некоторой селективностью к определённому иону. Однако абсолютно селективных электродов не бывает. Все они в какой-то степени реагируют на присутствие некоторых посторонних (мешающих) ионов. Классические методики прямого потенциометрического анализа природной воды основаны на градуировке измерительного прибора внешними стандартами, т. е. измеряется ЭДС для серии стандартных растворов анализируемого иона, строится калибровочная кривая, а затем по ней находят концентрацию аналита, измерив ЭДС в пробе. Однако такой метод имеет существенный недостаток – не учитывается мешающее действие матрицы пробы, которое вызывает неизвестную систематическую погрешность анализа.

Другой существенный момент при проведении прямого потенциометрического измерения заключается в необходимости переноса электрода из одних растворов в другие. Резкое изменение состояния поверхности ионоселективной мембраны при контакте с воздухом также ведёт к появлению неконтролируемой ошибки измерения электродного потенциала.

Одной из важных характеристик ИСЭ является время выхода на постоянное значение мембранного потенциала. Оно может составлять, в зависимости от типа ИСЭ, концентрации аналита и других факторов, от нескольких секунд до нескольких часов [3]. Однако при

измерении концентрации ионов в реальных пробах чаще всего практически невозможно установить момент наступления равновесия: сразу после стабилизации потенциал начинает флуктуировать и дрейфовать. К сожалению, до сих пор нет общепринятой договорённости, в какой момент времени потенциал можно зафиксировать и использовать для расчёта концентрации [3]. Это тоже вносит свою долю неопределённости при потенциометрическом анализе.

Основные принципы оптимизации процедуры потенциометрического анализа

Мы предлагаем несколько принципов потенциометрического измерения, позволяющих в большей или меньшей степени избежать перечисленных проблем:

- максимальное приближение условий калибровки ионоселективного электрода к условиям измерения;

- минимальное изменение состояния поверхности мембраны электрода в течение времени измерения;

- создание условий для устранения дрейфа и флуктуаций равновесного потенциала мембраны электрода.

Требованию максимального приближения условий калибровки к условиям измерения в наибольшей степени соответствует метод известной добавки, существующий в различных вариантах [2, 4]. При использовании этого метода отпадает необходимость в трудоёмкой предварительной калибровке, которая к тому же не гарантирует достижения высокой точности анализа по вышеупомянутым причинам. В работе [4] уже была показана перспективность этого метода при определении нитрат-ионов в пробах природной воды, сильно загрязненной нитратом аммония. В этой же работе предложены различные варианты расчёта концентраций по полученным данным.

Для реализации второго принципа было предложено использование электрохимической ячейки малого объёма специальной конструкции [5]. Это позволило проводить измерения без вынимания электрода из жидкой среды на воздух, а растворы заменять простым замещением одного другим.

Дрейф и флуктуации потенциала можно предотвратить путём тщательного экранирования измерительных высокоомных цепей от внешних электромагнитных полей. Кроме того, как уже было показано в работе [5], при

низком уровне электромагнитных помех время выполнения анализа можно существенно сократить, если не дожидаться выхода электродного потенциала на постоянный уровень, а равновесное значение получить экстраполяцией зависимости потенциала от времени в течение первых нескольких секунд по эмпирической формуле, предложенной в этой же работе. Однако при этом несколько увеличивается случайная составляющая неопределённости результата анализа.

Конструкция автоматического иономера

Все перечисленные принципы были нами воплощены в опытном образце аналитического прибора – автоматического иономера. Его принципиальная схема приведена на рисунке 1. Конструкция прибора состоит из шаговых двигателей (2), управляемых программируемыми контроллерами (1). К валам двигателей при помощи муфт (3) крепятся ходовые винты (4), соединённые с поршнями (5), перемещающимися внутри цилиндров (6). Ёмкости (7) наполняются растворами: анализируемой пробой (7а), стандартным образцом (7б) и деионизованной водой (7в). За счёт обратных клапанов (8) цилиндры на-

полняются соответствующими растворами, а затем подаются в смеситель микропотоков (9), из которого поступают в электрохимическую ячейку малого объёма (10), в которую вмонтированы ионоселективный электрод (11) и электрод сравнения (12), а затем на слив (13).

Контроллеры, управляющие шаговыми электродвигателями, подключены к ПК через параллельный интерфейс RS-232. Они в соответствии с управляющей программой регулируют направление и скорость вращения валов двигателей, что позволяет точно дозировать определённые объёмы растворов в смеситель. Это даёт возможность реализовать разнообразные методики измерения, включая различные варианты метода добавок с последующими разбавлениями. Конструкция ячейки не позволяет раствору хлорида калия из хлорсеребряного электрода сравнения доходить до мембраны ИСЭ. Это особенно важно при использовании аммоний- и нитрат-селективных электродов, для которых K^+ и Cl^- соответственно являются основными мешающими ионами.

Значения ЭДС электрохимической ячейки периодически фиксируются цифровым милливольтметром, в качестве которого в опытном образце прибора мы использовали серийный рН-метр «Эксперт-001».

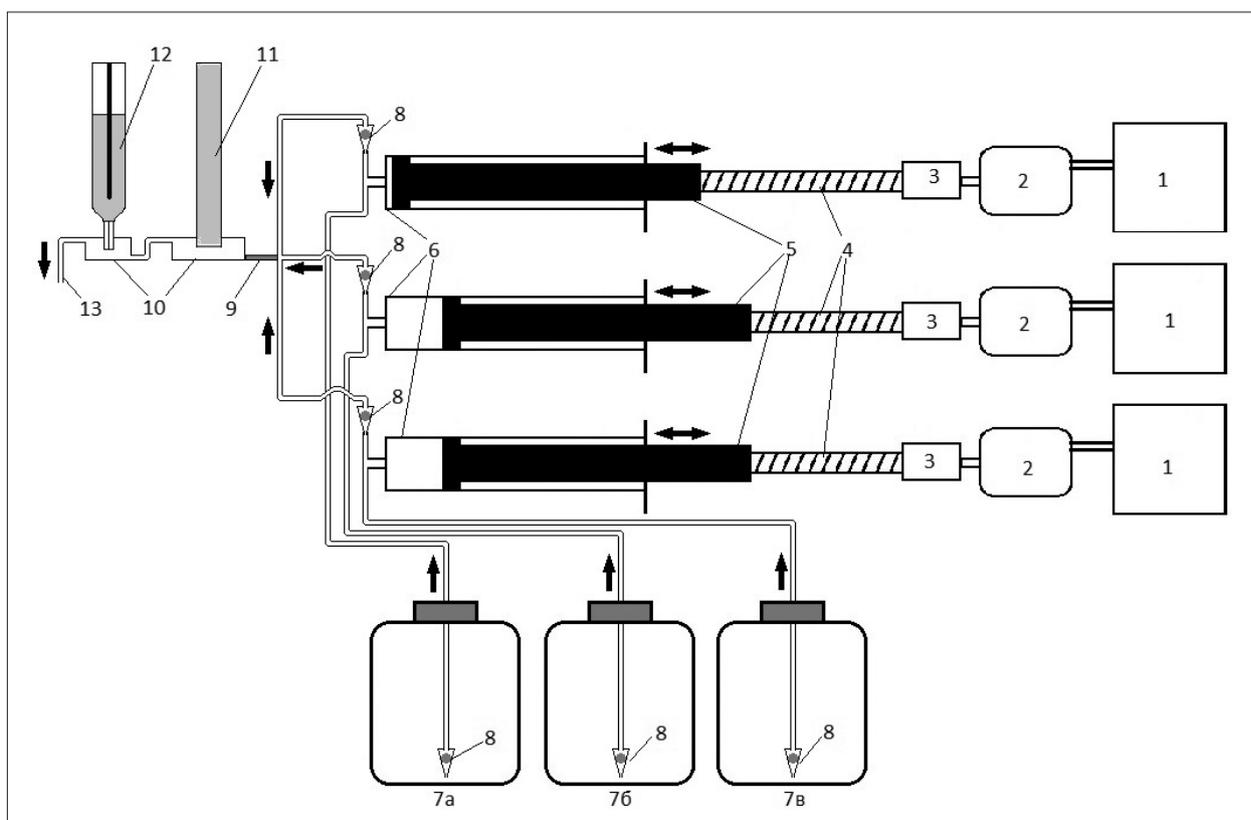


Рис. 1. Принципиальная схема автоматического иономера.

Программное обеспечение

Программа, управляющая ходом анализа, написана в среде программирования Delphi 7 (рис. 2).

Суть её работы сводится к следующему. Пользователь выбирает режим измерения (разбавление или концентрирование, т. е. добавка), вводит коэффициент концентрирования или разбавления, а также объём и скорость общего потока раствора, который подаётся в ячейку, замещая предыдущую порцию. Программа пересчитывает объём и скорость потоков в количество шагов и скорость двигателей соответственно. Погрешность объёма каждого из смешиваемых растворов известна и может быть учтена при оформлении результатов анализа. Затем программа формирует сценарии, по которым будут работать двигатели, и передаёт их на контроллеры. Кроме того, в программе записаны такие обязательные процедуры перед измерениями, как промывка насосов (всех или отдельных) и промывка ИСЭ деионизованной водой, что необходимо для обеспечения единых условий измерения.

При помощи программы-самописца записывается временной ряд значений электродного потенциала с интервалом 1 с. Можно либо дожидаться установления электродного равновесия, либо, записав первые несколько секунд, экстраполировать полученные данные до равновесного потенциала.

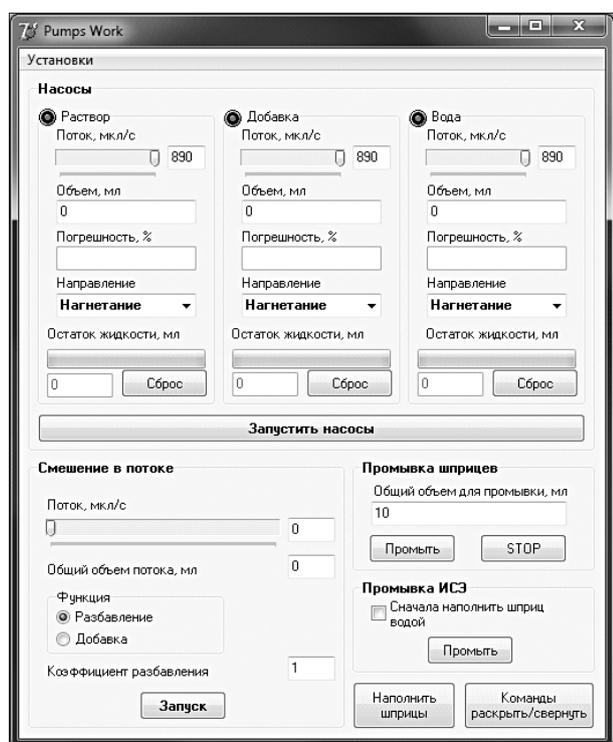


Рис. 2. Скриншот управляющей программы.

Результаты лабораторных испытаний

Были проведены предварительные испытания прибора. Готовился раствор нитрата калия (квалификация «х.ч.») с концентрацией 0,003972 моль/л (проба). В качестве стандартного образца использовался раствор нитрата калия с концентрацией 0,01203 моль/л, а деионизованная вода имела электропроводность не выше 0,4 мкСм/см. При проведении измерений на приборе использовались следующие параметры измерения: скорость общего потока 890,0 ± 1,9 мкл/с, общий объём 6,00000 ± 0,00028 мл, коэффициент разбавления и концентрирования – 2. Измерение было проведено в пяти повторностях, результаты приведены в таблице 1 и на рисунках 3 и 4.

Результаты показали, что значения электродных потенциалов отклоняются от их средних значения не более чем на 0,25% (погрешности приведены при доверительной вероятности 0,95) и с высокой точностью описываются линейной зависимостью от логарифма концентрации. Концентрация находилась двумя способами: численным методом нелинейной оптимизации при помощи надстройки «Поиск решения» в Microsoft Excel и прямым вычислением по формуле (2).

Таблица 1

Электродные потенциалы нитрат-селективного электрода, мВ

Раствор*	Серии опытов				
	1	2	3	4	5
C ₁	353,54	353,13	351,82	352,33	352,32
C ₂	335,87	336,36	336,13	335,90	335,94
C ₃	318,73	319,01	318,60	318,45	318,68

* Примечание: C₁ – разбавленная в k раз проба, C₂ – исходная проба, C₃ – проба с добавкой.

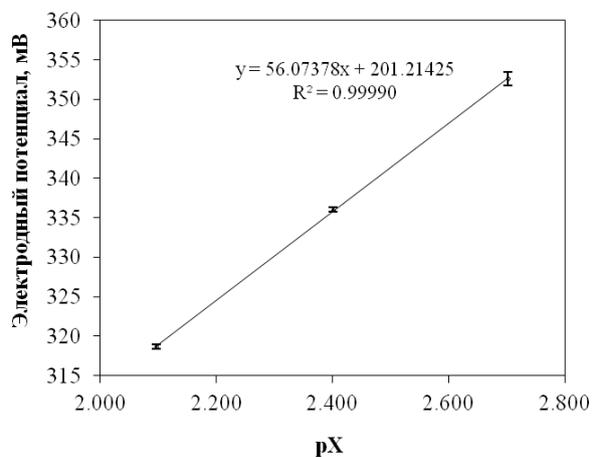


Рис. 3. Градуировочная характеристика ионоселективного электрода.

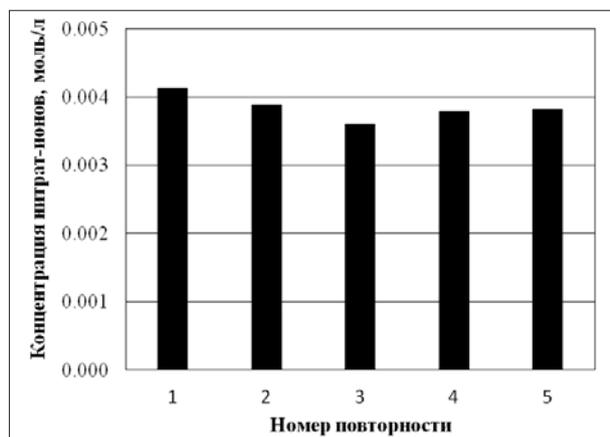


Рис. 4. Результаты измерения концентрации нитрат-ионов в модельном растворе.

$$C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{(V_{\text{пр}} + V_{\text{доб}}) \cdot 10^S - V_{\text{пр}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пр}}$ – концентрация определяемого иона в пробе, $C_{\text{доб}}$ – концентрация иона в добавке, $V_{\text{пр}}$ – объём пробы, $V_{\text{доб}}$ – объём добавки, $E_{\text{пр}}$ – потенциал ИСЭ в пробе, $E_{\text{доб}}$ – потенциал электрода в пробе с добавкой,

$$S = \frac{E_{\text{пр}} - E_{\text{разб}}}{\lg k}$$

крутизна электродной характеристики ($E_{\text{разб}}$ – потенциал электрода в разбавленной пробе, k – коэффициент разбавления).

Среднее значение концентрации нитрат-ионов по серии из 5 измерений составило $0,003843 \pm 0,000023$ (случайная относительная погрешность 6,07%). Отличие от приготовленной концентрации составляет -3,24%, что перекрывается случайной погрешностью.

Помимо метода добавки с разбавлениями, прибор также может работать и в других режимах, например, по методу многократных добавок.

Другой вариант – автоматический проточно-инжекционный метод. Его суть заключается в следующем. Создают постоянный непрерывный поток раствора, концентрация ионов в котором отличается от соответствующей величины в пробе. Во время движения в раствор подают небольшой объём пробы. При этом по мере течения возникает область с перепадом концентрации, которая фиксируется ионоселективным электродом в виде пика на кривой $E(t)$. Первые эксперименты в этом направлении дают погрешность измерения не более 11%. Варьируя скорость раствора-

носителя, скорость и объём инъекции пробы, а также оптимизировав диаметр и длину проточной системы, по-видимому, можно добиться более высокой точности. Главное преимущество проточно-инжекционного анализа заключается в отсутствии необходимости ждать достижения равновесного потенциала, что позволяет за короткое время провести достаточно большое количество измерений. Данный метод можно применять совместно с методом многократных добавок и с методом сочетания добавки с разбавлениями.

Заключение

Созданный прибор и программное обеспечение к нему позволяют проводить потенциометрический анализ воды методами, учитывающими индивидуальность химического состава каждой отдельной пробы. Продолженные работы мы видим в направлении полной автоматизации анализа (анализ «нажатием одной кнопки»). Для этого в алгоритм управляющей программы будет включена функция обратной связи, позволяющая оптимизировать режимы работы прибора непосредственно во время анализа. Кроме того, планируется разработать конструкцию и схемотехнику мультиэлектродной системы, которая позволит выполнять одновременное определение концентраций нескольких ионов с максимальным учётом их взаимных мешающих влияний.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-6536.2014.5.

Литература

1. Кальвода Р. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Мидгли Д., Торренс Л. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. 518 с.
3. Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения: Учебное пособие. СПб.: Издательство «Лань», 2015. 336 с.
4. Селезнев Р. В., Кантор Г. Я. Использование метода сочетания добавки с разбавлениями для определения ионного состава природных вод методом потенциометрии // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 45–49.
5. Селезнев Р. В., Кантор Г. Я. Новый методический подход в потенциометрическом анализе природной воды // Бутлеровские сообщения. 2014. № 9. С. 113–116.